

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Ковалева Евгения Павловича

на тему «Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме *in situ*»

по специальности 1.4.4 — «Физическая химия»

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Актуальность избранной темы

Диссертационная работа Ковалева Евгения Павловича «Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме *in situ*» посвящена изучению закономерностей взаимодействий насыщенных и ненасыщенных C_2 углеводородов с ионными жидкостями с использованием *in situ* НПВО ИК-спектроскопии.

Актуальность подобных исследований обусловлена сложностью разделения смеси схожих по своим свойствам компонентов, в частности смеси лёгких углеводородов, получаемой при пиролизе углеводородного сырья. Поскольку образующаяся в результате высокотемпературного разложения многокомпонентная смесь содержит большое количество различных соединений, важным этапом при получении целевого продукта является процесс его очистки. Легкие ненасыщенные углеводороды, такие как C_2H_4 и C_2H_2 , имеют высокую практическую значимость, но получение их в чистом виде с использованием классических методов, например криогенной или экстрактивной дистилляции, сопряжено со значительными технологическими трудностями, связанными как с высокими энергозатратами, так и с неэкологичностью процесса. Следовательно, возникает необходимость разработки «зеленых» процессов, позволяющих решать данную задачу. Одним из путей решения этой проблемы является использование экстрагентов, характеризующихся низким давлением насыщенного пара, высокой стабильностью и относительно хорошей растворяющей способностью по отношению к легким углеводородам. В данном контексте наиболее перспективным направлением является использование в качестве экстрагентов ионных жидкостей. Наряду с их уникальными физико-химическими свойствами (термической и химической стабильностью, низким давлением насыщенных паров), они интересны возможностью управления их экстракционными свойствами путём подбора различных сочетаний катионного и анионного фрагментов. Это позволяет использовать их в качестве селективных сорбентов для разделения смесей и хранения газов.

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 1814
ДАТА 04.04.2024

Несмотря на существование большого количества работ, посвящённых изучению растворимости различных газов в ионных жидкостях, в данных исследованиях выводы относительно улучшения эффективности сорбционной активности ионных жидкостей строятся, в основном, на эмпирических наблюдениях. Поэтому на сегодняшний день актуальной задачей является разработка методик, позволяющих проводить системные исследования по поиску закономерностей взаимодействий газов и ионных жидкостей. Именно этим продиктована цель настоящей диссертационной работы, в рамках которой методом НПВО ИК спектроскопии в режиме *in situ* были изучены:

- влияние длины алкильной цепи катиона ионной жидкости [C₂-12MIM][BF₄] на ее взаимодействия с этаном, этиленом и ацетиленом;
- π -комплексобразование этилена в ионных жидкостях, содержащих соединения Cu (I) или Ag (I);
- влияние природы аниона ионной жидкости на взаимодействия, возникающие при растворении этилена и ацетилена.

Содержание и объем работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 125 страниц. Диссертация содержит 32 рисунка, 14 таблиц и 19 уравнений. Список цитируемой литературы включает 182 наименования.

Достоверность и новизна полученных результатов

В рамках данной работы для изучения межмолекулярных взаимодействий C₂ углеводородов с ионными жидкостями автором впервые был применен метод НПВО ИК-спектроскопии, что позволило исследовать системы при высоких давлениях углеводородов, в частности этана в состоянии сверхкритического флюида. Было показано, что в процессе сорбции газов ионной жидкостью имеют место различные типы взаимодействий: в случае этана ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а в случае ацетилена — специфические. Также впервые спектрально было доказано, что в случае этилена при сорбции ионной жидкостью одновременно проявляются три различных типа взаимодействий, включая π -связь, и определено, какая доля этилена участвует в π -комплексобразовании.

Автором было показано, что ацетилен может быть использован в качестве молекулы-зонда для определения основных свойств ионной жидкости на основании обнаруженной корреляции между ее основностью и величиной смещения полос валентных C–H колебаний ацетилена. В завершение из спектральных данных были рассчитаны термодинамические параметры сорбции C₂ углеводородов рядом ионных жидкостей.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты исследования, представленные в данной работе, позволяют значительно углубить понимание закономерностей сорбции углеводородов как ионными жидкостями, так и молекулярными растворителями и твёрдыми сорбентами, что создает возможности для создания материалов с высокой селективностью для разделения газовых смесей и/или их хранения.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных высокотехнологичных физико-химических методов, в частности оптической ячейки НПВО, позволяющей работать в широкой области фазовой диаграммы, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

В целом, материал, представленный в диссертации, имеет четкую логическую структуру. Материал каждой главы ясно изложен. Представленные в диссертации выводы полностью отражают наиболее значимые результаты, полученные в рамках проведенных исследований.

Вместе с тем по тексту диссертации можно сделать ряд замечаний. К замечаниям общего характера можно отнести большое количество стилистических и грамматических ошибок, таких как несогласование падежей, времен и форм глаголов, нарушение причинно-следственных связей (см. стр. 8, 18, 28, 31, 49, 53, 72, 77, 80, 88, 90, 93).

Встречаются неудачные выражения, например, «мешающее влияние воды», «спрямляющие координаты».

Также есть ряд общих замечаний к оформлению рисунков. Рисунки и подписи к ним не всегда оформлены так, чтобы читатель имел возможность получить полную информацию из рисунка, не пытаясь найти ее в основном тексте, например:

-- рис. 14: из рисунка неясно, каким образом определялось положение максимумов полос, неясно, что и из чего вычиталось, кроме того, пояснения, представленные в начале раздела, не вносят ясности;

-- рис. 17: автор постоянно пишет о «вычитании спектров». Необходимо всегда указывать, каких именно спектров и при каких параметрах снятых.

-- рис. 25: подпись и обозначения на рисунке не совсем удачны и способны ввести в заблуждение.

Не на всех рисунках присутствует объяснение, чему соответствуют заштрихованные области (см., например, рис. 22, 23)

К важным замечаниям можно отнести следующие:

- **стр. 32** *«Полосы валентных колебаний O–H для молекул в газовой фазе наблюдают при 3756 и 3657 см⁻¹, ν_3 и ν_1 , соответственно».*

В газовой фазе для воды полоса ν_1 на ИК спектре отсутствует, поскольку при таком виде колебаний (симметричное валентное) дипольный момент молекулы воды не изменяется.

- **стр. 40** *«Проверка герметичности осуществлялась при помощи мыльной пены.»*

Такой метод проверки системы на наличие утечек вызывает сомнения, поскольку он не способен выявить малые утечки. Было бы правильно использовать специальные течеискатели, способные идентифицировать утечки вплоть до 10⁻⁴ мл/с.

- **стр. 41** *«Через некоторое время (около 10–15 минут) повторная регистрация спектра ИЖ + C₂H₂; считалось, что равновесие достигнуто, при отсутствии видимых различий в спектрах для 3 последовательных измерений.»*

Такого промежутка времени вряд ли будет достаточно для определения достижения равновесия. Проверку стоило бы проводить с интервалом в ~2-3 часа между измерениями, при количестве 2-3 измерений.

- **стр. 42** *«Вычитание спектров проводили в один или несколько этапов в зависимости от мешающего влияния воды»*

Было бы нелишним более подробно расписать процедуру вычитания спектров (что из чего). Также термин «мешающее влияние воды» кажется не совсем удачным.

- **стр. 43** *«Далее выполняли корректировку базовой линии и средствами программного пакета OPUS проводили процедуру разложения составных полос методом нахождения минимумов второй производной (метод поиска скрытых пиков).»*

К сожалению, использование средств упомянутого программного пакета для коррекции базовой линии не всегда достаточно, особенно если коррекция производится по спектральным минимумам. В результате может быть потеряна важная спектральная информация. Для таких целей лучше использовать специализированное программное обеспечение, а коррекцию базовой линии совмещать с деконволюцией рассматриваемой спектральной области.

- **стр. 46** *« ρ CH₂ (ν_{10}) при 1436 см⁻¹»*

Вероятно, автором здесь допущена опечатка, поскольку это не соответствует данным, представленным на рис. 6 и в таблице 2.

- **стр. 48**

В дополнение к таблице 3 было бы нелишним иметь спектры чистого ацетилена в газовой фазе для визуализации.

- **стр. 50**

-- Было бы нелишним представить отнесение спектральной полосы 1450 см⁻¹.

-- О том, что в последнем абзаце на этой странице, идет обсуждение рис. 8, можно только догадаться. При этом на спектре, представленном на этом рисунке, не видно линий воды. Поэтому не ясно, по каким данным проводится анализ. Здесь требуется пояснение или увеличение масштаба соответствующей спектральной области для того, чтобы линии воды стали заметны.

- стр. 52, 54

рис 9, 10: Было бы желательно для сравнения на рисунках иметь спектры чистого этана, чтобы ориентироваться, где находятся его основные полосы.

- стр. 61 *«Также стоит отметить снижение интенсивности собственных поглощения ИЖ, которое вызвано её набуханием при абсорбции ацетилена»*

Это спорное утверждение; возможно, меняется коэффициент преломления образца и, следовательно, глубина проникновения излучения в образец (что нужно доказывать).

-- рис. 16: Было бы нелишним представить на этом рисунке спектры ацетилена для сравнения; хотя на появление полосы в области $\sim 760 \text{ см}^{-1}$ указывает высокочастотное плечо на пике с максимумом $\sim 750 \text{ см}^{-1}$, точное положение ее максимума можно определить только при деконволюции.

- стр. 62

рис. 18б: Не совсем корректное представление разностного спектра. Необходимо показывать также и отрицательные пики, а при деконволюции они должны быть аппроксимированы наряду с положительными.

- стр. 68 *«После корректировки, интегральная интенсивность полосы ωCH_2 в случае модифицированных ИЖ и вовсе оказывается меньше, чем в случае исходных ИЖ»*

Что автор имеет в виду под корректировкой?

- стр. 81 *«Анализ спектральных линий позволяет оценить эффективность хемосорбции этилена катионами серебра, предполагая неизменность молярного коэффициента экстинкции этилена при различных типах его взаимодействия.»*

На чем основано предположение о неизменности молярного коэффициента экстинкции этилена при различных типах его взаимодействия?

- стр. 85

-- рис. 30: Наряду с разностными спектрами, было бы нелишним представить для сравнения спектры чистых компонентов и их смеси.

-- рис. 30б: Высота пика при 1951 см^{-1} соизмерима с уровнем шума, нужно приводить дополнительные доказательства, что это именно пик.

- стр. 90

В уравнениях необходимо объяснять каждый член, например, что такое $p(\text{C}_2\text{H}_2)$ в уравнении 15?

При расчете K_r на основании анализа полосы $\nu_{\text{asC-H}}$ не ясно, каким образом был определен коэффициент экстинкции и откуда были взяты его значения.

- стр. 91

Здесь нужно более подробно объяснить вывод уравнения 19. Судя по уравнению, коэффициент экстинкции входит в значение const , хотя в соответствующем тексте не приведена информация о постоянстве его величины.

В Выводах также встречаются неточности или недосказанности:

1. «гомологичный ряд»

5. «Показано, что абсорбция ацетилена преимущественно является результатом образования водородной связи между атомом водорода алкина и анионом ИЖ ($\Delta\nu < -42 \text{ см}^{-1}$), что в некоторых случаях приводит к снижению симметрии молекулы и появлению в спектрах полосы ранее запрещённого валентного $\text{C}\equiv\text{C}$ колебания, и к снятию вырождения внеплоскостного CH колебания. »

О симметрии какой молекулы идет речь, можно только догадываться.

Тем не менее, указанные замечания не снижают значимость основных результатов представленной диссертационной работы Ковалева Е. П.

Заключение

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты. Ряд вопросов, возникших при прочтении автореферата, аналогичен тем, что представлены выше и относятся к тексту диссертации.

Диссертационная работа Ковалева Евгения Павловича на тему «Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме *in situ*» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — «Физическая химия» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4 — «Физическая химия».

Считаю, что диссертационная работа Ковалева Евгения Павловича на тему «Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме in situ» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — «Физическая химия» отвечает критериям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335), а ее автор, Ковалев Евгений Павлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — «Физическая химия».

Официальный оппонент: Опарин Роман Дмитриевич,
кандидат химических наук, по специальности 02.00.04 — «Физическая химия»,
старший научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Контактные данные:

тел.: +

e-mail

Адрес места работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

20.03.24 г.

(дата)

(подпись)

(инициалы, фамилия)

Я, Опарин Роман Дмитриевич, даю согласие на включение своих персональных данных, содержащихся в настоящем отзыве, в документы, связанные с защитой диссертации Ковалева Евгения Павловича, и их дальнейшую обработку.

20.03.24 г.

(дата)

Дата 20.03.2024 печать организ