

Отзыв

официального оппонента д.ф.-м.н. Федина Матвея Владимировича на диссертацию Ковалева Евгения Павловича «Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме *in situ*», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Ковалева Евгения Павловича посвящена изучению взаимодействия легких углеводородов с ионными жидкостями (ИЖ) с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Актуальность работы связана с разработкой новых подходов к разделению смесей углеводородов путем их сорбции в ионные жидкости. ИЖ привлекли значительное внимание научного сообщества в последние десятилетия как жидкости с необычными физикохимическими свойствами, которые могут быть тонко настроены выбором катиона и аниона из огромного числа опций. ИЖ имеют высокий потенциал экологических приложений как малотоксичные растворители, могут использоваться для создания целевых материалов, а также могут выступать в качестве сорбентов в задачах разделения газов. В связи с этим, развитие эффективного спектроскопического подхода, позволяющего изучать процессы сорбции под давлением *in situ*, несомненно, является актуальной задачей.

Достоверность основных выводов и результатов диссертации подтверждается точностью использованных экспериментальных методов, а также их согласием с теоретическими расчетами. Новизна работы связана с развитием и применением методологии НПВО ИК-Фурье к изучению процессов сорбции легких углеводородов в ионные жидкости под давлением, обнаруженными закономерностями и корреляциями между структурой и свойствами ИЖ и сорбируемого углеводорода, а также подтверждается публикацией основных результатов в рецензируемых научных журналах.

Диссертация Ковалева Евгения Павловича состоит из введения, семи глав и выводов, а также списка цитируемой литературы и приложений.

В первой главе диссертации проведен подробный литературный обзор, в котором обсуждаются основные особенности строения и свойств ионных жидкостей, основные аспекты сорбции легких углеводородов в ИЖ, обсуждаются аспекты применения ИК-спектроскопии. Глава завершается постановкой задач настоящего исследования.

Во второй главе диссертации приведены описания объектов исследования,

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА 1
Вх. № 2425
ДАТА 25.04.2024

экспериментальных методик и оборудования и методов обработки данных, применяемых в ходе дальнейшей работы.

В третьей главе диссертации обсуждаются основные особенности ИК-спектров этана, этилена и ацетиленов, необходимые для последующего анализа НПВО ИК-Фурье спектров ИЖ под давлением данных газов.

В четвертой главе диссертации описаны результаты исследования сорбции легких углеводородов в серии ИЖ $[C_nMIM][BF_4]$ с различной длиной алкильной цепи катиона ($n=2-12$) при давлении соответствующих газов до 50 атм. Показано, что этан предпочтительно локализуется в свободном объеме ИЖ в окружении алкильных цепей катионов имидазолия, в то время как для ацетилена наибольшее влияние оказывает образование водородной связи с анионом ИЖ. Кроме того, в данной главе приводятся результаты исследования набухания ИЖ при сорбции газов.

В пятой главе диссертации исследовано влияние модификации ИЖ ионами Cu^+ и Ag^+ на сорбцию этилена; в том числе, показано связывание этилена с соединениями Ag^+ .

В шестой главе диссертации исследовано влияние основности ИЖ на сорбцию ацетилена. Путем варьирования аниона ИЖ установлены корреляции между основностью ИЖ и спектральными характеристиками сорбированного ацетилена, что позволяет в будущем использовать ацетилен в качестве молекулы-зонда.

В седьмой главе диссертации проведены расчеты термодинамических параметров сорбции ацетилена и этилена по данным НПВО ИК-Фурье спектроскопии; показана значительная роль энтропийного фактора в растворение углеводородов в ИЖ.

Обоснованность основных научных положений и выводов диссертации не вызывает сомнений.

В целом диссертационная работа оставляет благоприятное впечатление. Тем не менее, можно высказать следующие замечания по работе:

1. По всей видимости, глава 3 содержит вспомогательный, но не оригинальный материал, полезный для понимания спектров НПВО ИК-Фурье. Эту главу было бы предпочтительно поместить в литературный обзор.
2. Удаление примесей воды из ИЖ является важной задачей. В экспериментальной части диссертации отмечается, что для этого применялось вакуумирование в течение 5 часов. Однако стоило бы более подробно описать методику удаления воды, в том числе, при каком давлении проводилось вакуумирование и как анализировалось остаточное содержание воды.

3. На стр. 50 приведено оценочное количество воды в исследованной ИЖ, концентрация которой составила 0.5 моль/л; при этом утверждается, что такое содержание воды – незначительно. В области изучения ИЖ типично считается, что влияние воды незначительно при ее содержании ниже 200-300 ppm. Есть ли дополнительные факторы, которые позволили автору все же считать содержание на уровне 0.5 моль/л приемлемым для проводимых в данной работе исследований?

4. При абсорбции газа в ИЖ под давлением (например, в исследованиях, описанных в главе 4), можно предполагать два фактора влияния на ИЖ: непосредственное физическое влияние приложенного давления и влияние сорбированного газа. Как разделить эти факторы? Возможно, целесообразно было бы провести для сравнения эксперименты под давлением какого-либо инертного агента. Может ли уширение линии в области валентных колебаний C-H ($3050-2950 \text{ см}^{-1}$) быть проявлением физического воздействия приложенного давления на ИЖ?

5. На стр. 74-75 автор использовал УФ спектроскопию для детектирования Cu(II). Соответствующая линия в спектре поглощения на рис. 24 является широкой и малоинтенсивной. Более чувствительным и точным методом для определения концентрации Cu(II) мог являться ЭПР. С чем связано предпочтение УФ-спектроскопии?

6. На стр. 50 встречается фраза «основные различия в спектрах гомологического ряда ИЖ в области отпечатков пальцев...», которая, по всей видимости, является неудачным переводом.

В работе также, к сожалению, содержится заметное количество опечаток и грамматических неточностей.

Указанные недостатки и замечания не влияют на понимание смысла и сути полученных в работе основных результатов, и не умаляют достоинств диссертации. В целом работу можно оценить высоко.

Результаты обсуждаемой диссертации прошли качественную апробацию: они опубликованы в рецензируемых международных журналах (3 статьи) и докладывались на международных симпозиумах и конференциях. Автореферат правильно отражает основные положения диссертации.

Диссертация Ковалева Евгения Павловича является законченной научно-исследовательской работой, в которой решена актуальная задача применения спектроскопического метода НПВО ИК-Фурье спектроскопии к изучению сорбции

углеводородов в ионные жидкости, имеющая большое значение в области фундаментальной науки и развития методов разделения смесей в химической промышленности.

Диссертационная работа Ковалева Евгения Павловича соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции). Представленная диссертация выполнена на высоком научном уровне, а Ковалев Евгений Павлович заслуживает ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Федин Матвей Владимирович

Д.ф.-м.н., профессор РАН

(01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества)

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Директор, главный научный сотрудник

Институтская 3а, Новосибирск, 630090, РФ

Тел. +7

Email: :

24 апреля 2024 г.

