

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат химических наук

С.В. Валиулин

«26» апреля 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) на диссертационную работу **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.

1. Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа, выполненная Евгением Павловичем Ковалевым, посвящена экспериментальному исследованию процессов сорбции легких углеводородов (этан, этилен и ацетилен) ионными жидкостями на основе имидазолия. Ионные жидкости обладают рядом уникальных физико-химических свойств, к которым можно отнести термическую и химическую стабильность, а также чрезвычайно низкое давление насыщенных паров. Большое разнообразие различных сочетаний катионного и анионного фрагментов ионной жидкости делает возможным выбор материала с требуемыми свойствами.

Ионные жидкости имеют большие перспективы использования в качестве селективных сорбентов для разделения смесей газов. При этом, благодаря низкому давлению паров ионной жидкости, будет отсутствовать проблема уноса сорбента.

ИК-спектроскопия в режиме Нарушенного Полного Внутреннего Отражения (НПВО) позволяет исследовать взаимодействие ИЖ и газов при высоком давлении и, при этом, избежать проблем, связанных с большим поглощением среды.

2. Научная новизна полученных результатов

Метод ИК-спектроскопия в режиме НПВО применен к исследованию межмолекулярных взаимодействий C_2 углеводородов с ионными жидкостями впервые. Это позволило получить уникальный экспериментальный материал о характере

межмолекулярных взаимодействий молекул адсорбированных газов с ионными жидкостями при высоких давлениях. Для этана оказалось характерными ванн-дер-ваальсовы взаимодействия, тогда как для ацетилена основной вклад вносит образование водородных связей с анионом ИЖ. Этилен же занимает промежуточное положение.

Полученная корреляция между основностью ИЖ, и величиной смещения частот полос валентных C–H колебаний ацетилена, позволяет использовать ацетилен в качестве молекулы-зонда для характеристики свойств ИЖ.

На основе измерений интенсивности полос в ИК спектрах определены термодинамические параметры абсорбции этилена и ацетилена для некоторых ИЖ.

3. Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов достигается благодаря использованию современного оборудования и отработанной методике эксперимента, а комплексных подход к интерпретации полученных результатов значительно уменьшает ошибочность суждений. Публикации в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях подтверждают значимость результатов научным сообществом.

4. Теоретическая и практическая значимость

Исследования, представленные в данной работе, в значительной мере способны повысить понимание закономерностей сорбции углеводородов не только ионными жидкостями, а также молекулярными растворителями и твёрдыми сорбентами. В дальнейшем на основе полученных данных возможно создание высокоселективных материалов для разделения газовых смесей и/или хранения газов.

5. Рекомендации по использованию диссертации

МГУ им. М.В. Ломоносова;

Казанский (Приволжский) федеральный университет;

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН;

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова.

6. Общая характеристика работы.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы.

Во введении описаны актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, указана научная новизна, дана оценка теоретической и практической значимости работы. Описаны методы исследования, применявшиеся в работе, и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор сделал литературный обзор, первая часть которого содержит общую информацию по ионным жидкостям, их разновидностям и характеристикам. Во второй части описаны особенности адсорбции легких углеводородов ионными жидкостями. Третья часть описывает использование ИК –спектроскопии в режиме НПВО

для работы с сильно поглощающими материалами, а также содержит информацию о спектральных характеристиках сорбированных газов.

Во второй главе описаны объекты исследования – серия ионных жидкостей на основе имидазолия, описано используемое оборудование, а также процедуры регистрации и обработки экспериментальных данных. Подробно описана процедура получения НПВО спектров адсорбированных газов при высоком давлении. Также описаны использованные методы квантово-химических расчетов.

В третьей главе приведены экспериментальные спектры НПВО жидких этана, этилена и ацетилена, полученные при условиях, которые необходимы для анализа спектров ионных жидкостей при высоком давлении соответствующих газов.

Изложение основных экспериментальных результатов начинается **с четвертой главы**. Здесь исследуется сорбция углеводородов ионными жидкостями на основе катиона имидазолия. Основная идея – сравнить результаты для ионных жидкостей с различной длиной алкильной цепи катиона. Наиболее интересные результаты получены при исследовании адсорбции ацетилена. Здесь удалось проследить за изменениями положения как полосы С–Н валентных колебаний, так и деформационных С–С–Н. Интересным является факт расщепления полосы деформационных колебаний для адсорбированных молекул, что указывает на снятие вырождения вследствие понижения симметрии при адсорбции молекулы. Отметим, что эти результаты наблюдались при атмосферном давлении ацетилена, в отличие от экспериментов с этаном и этиленом, где давление достигало 50 атм.

Далее, автор исследует изменение интенсивности полос поглощения самой ионной жидкости при адсорбции углеводородов. Наблюдается уменьшение интенсивности полос, что автор связывает уменьшением концентрации молекул (набухание ионной жидкости). Предполагается, что толщина поглощающего слоя при этом не меняется.

В главе 5 изложены результаты исследования взаимодействий этилена с ионными жидкостями, модифицированными соединениями Cu^+ и Ag^+ . Цель – поиск путей повышения эффективности сорбции этилена за счет π -комплексобразования. Образование таких комплексов было обнаружено в экспериментах с ионами Ag^+ . Впервые были получены ИК-спектры этилена в π -комплексах с ионами серебра в растворе ИЖ.

Следующая глава, **шестая**, посвящена исследованию влияния аниона ИЖ на абсорбцию этилена и ацетилена. Проведена большая серия спектроскопических экспериментов с различными анионами. Оказалось, что величина красного смещения полосы валентных С–Н колебаний и синего смещения деформационных колебаний углеводорода сильно зависит от природы аниона ИЖ. В некоторых случаях удавалось зарегистрировать появление в спектре запрещенной полосы валентных $\text{C}\equiv\text{C}$ колебаний сорбированного ацетилена. Обнаружена четкая корреляция величины сдвига валентных С–Н колебаний от основности растворителя.

Заключительная глава диссертации посвящена расчету термодинамических параметров сорбции на основе количественных измерений интенсивности полос сорбированных газов. Количественные измерения потребовали аккуратной оценки толщины поглощающего слоя. Для этого были проделаны измерения показателя преломления ионных жидкостей при различных температурах.

Автореферат соответствует диссертации и в полной мере отражает основные разделы и положения выполненной работы.

Результаты работы представлены в 3-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК, доложены на 4-х Российских и международных конференциях.

Тем не менее, по содержанию диссертации имеются следующие замечания:

1. В диссертации отсутствуют данные о концентрации адсорбированных молекул. Поскольку во всех приведенных в диссертации экспериментальных спектрах интенсивность полос адсорбированных молекул сравнительно мала, возникает подозрение, что и их концентрация тоже очень мала. Концентрацию адсорбированных углеводов для различных условий можно было бы оценить по интенсивности полос в ИК-спектре, но это не делается. Информацию об интенсивности полос автор начинает использовать только в последней главе, в которой определяются константы равновесия адсорбции.

Используя полученные константы равновесия, можно было бы рассчитать концентрацию адсорбированных молекул и включить эту информацию в предыдущие главы. Это бы очень облегчило восприятие информации читателем.

2. При рассмотрении «эффекта набухания ионной жидкости» авторы предполагают, что при растворении углеводов не изменяется толщина поглощающего слоя. С этим трудно согласиться, потому что толщина слоя зависит от показателя преломления, который, при растворении газов, может изменяться с таким же успехом, как и концентрация молекул. Видимо, авторы наблюдают некоторый комбинированный эффект и термин «набухание» не совсем точен.

3. В формуле (3) вводится величина A – «интегральное поглощение», которая имеет размерность см^{-1} . На рис.29 эта величина приведена без указания размерности.

Указанные замечания не умаляют высокой оценки диссертационной работы Ковалева Е.П., которая является законченным научным трудом и содержит результаты, представляющие фундаментальный и практический интерес, и являющиеся важными для развития технологии разделения газовых смесей. Научная новизна и актуальность проделанной работы не вызывают сомнений.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Ковалева Евгения Павловича *«Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме *in situ*»* по уровню выполнения, объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции). Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно-обоснованные теоретические и практические результаты, направленные на раскрытие механизмов сорбции молекул легких углеводов ионными жидкостями, результаты диссертационного исследования представляют ценность для установления механизмов взаимодействия молекул углеводов с ионными жидкостями и развития технологий разделения смесей

газообразных углеводородов а автор работы, **Ковалев Евгений Павлович** заслуживает присуждения степени **кандидата химических наук** по специальности 1.4.4. - физическая химия.

Диссертационная работа Ковалева Е.П. «Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме in situ» была рассмотрена и одобрена на объединенном физико-химическом семинаре ИХКГ СО РАН (протокол № 2033 от 17 апреля 2024 г.)

Отзыв подготовил:

Чесноков Евгений Николаевич

26.04.2024

Доктор химических наук (специальность 02.00.15 - химическая кинетика и катализ), заведующий лабораторией Лазерной фотохимии ИХКГ СО РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН).

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д.3

Телефо

E-mail:

Подпись доктора химических наук Е.Н. Чеснокова заверяю:

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

К.ф.-м.н.

Пыряева А.П.