

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.014.02 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело №_____
решение диссертационного совета от 23.04.2020, № 8

О присуждении Иванову Михаилу Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «*Исследование особенностей структурирования ионных жидкостей методом ЭПР*» в виде рукописи по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 12 февраля 2020 г., протокол № 5, диссертационным советом Д 003.014.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель *Иванов Михаил Юрьевич*, 1991 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории ЭПР спектроскопии в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. В 2015 году соискатель окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (Новосибирский государственный университет, НГУ) по специальности «физика». В 2019 году Иванов М.Ю. окончил очную аспирантуру НГУ по специальности

01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Диссертация выполнена в лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор РАН, **Федин Матвей Владимирович**, заместитель директора по научной работе МТЦ СО РАН.

Официальные оппоненты: **Володин Александр Михайлович**, доктор химических наук, старший научный сотрудник (ученое звание), ведущий научный сотрудник лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск; **Комаровских Андрей Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск; - дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва; в своём **положительном заключении**, подписанном доктором химических наук, академиком РАН, руководителем отдела структурных исследований ИОХ РАН **Валентином Павловичем Ананиковым**, и кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником отдела структурных исследований ИОХ РАН **Алексеем Сергеевичем Кашиным**, утверждённом директором ИОХ РАН академиком РАН **Михаилом Петровичем Егоровым**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842, а её автор, Иванов М. Ю., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Соискатель имеет 7 научных работ по теме диссертации, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК, 6 работ опубликованы в материалах международных конференций и профильных научных школ. Личный вклад соискателя в опубликованные работы составляет примерно 80%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

- A1. Ivanov M.Y. Probing Microenvironment in Ionic Liquids by Time-Resolved EPR of Photoexcited Triplets / M.Y. Ivanov, S.L. Veber, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, E.G. Bagryanskaya, M.V. Fedin // The Journal of Physical Chemistry B – 2015. – V. 119 – № 42 – P.13440–13449.
- A2. Ivanov M.Y. Microscopic rigidity and heterogeneity of ionic liquids probed by stochastic molecular librations of the dissolved nitroxides / M.Y. Ivanov, O.A. Krumkacheva, S.A. Dzuba, M.V. Fedin // Physical Chemistry Chemical Physics – 2017. – V. 19 – № 38 – P.26158–26163.
- A3. Ivanov M.Y. Influence of C2-Methylation of Imidazolium Based Ionic Liquids on Photoinduced Spin Dynamics of the Dissolved ZnTPP Studied by Time-Resolved EPR / M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, E.G. Bagryanskaya, M.V. Fedin // Zeitschrift fur Physikalische Chemie – 2017. – V. 231 – № 2 – P.391–404.
- A4. Kuzhelev A.A. Pulse EPR of Triarylmethyl Probes: A New Approach for the Investigation of Molecular Motions in Soft Matter / A.A. Kuzhelev, O.A. Krumkacheva, M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, V.M. Tormyshev, M.K. Bowman, M.V. Fedin, E.G. Bagryanskaya // The Journal of Physical Chemistry B – 2018. – V. 122 – № 36 – P.8624–8630.
- A5. Ivanov M.Y. Structural Anomalies in Ionic Liquids near the Glass Transition Revealed by Pulse EPR / M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, I.A. Kirilyuk, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, S.A. Dzuba, M.V. Fedin // The Journal of Physical Chemistry Letters – 2018. – V. 9 – № 16 – P.4607–4612.

- A6. Kurganskii I. V. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Photoexcited Fullerenes in Ionic Liquids / I.V. Kurganskii, M.Y. Ivanov, M.V. Fedin // The Journal of Physical Chemistry B – 2018. – V. 122 – № 26 – P.6815–6822.
- A7. Ivanov M.Y. Nanoscale heterogeneities in ionic liquids: insights from EPR of spin probes / M.Y. Ivanov, M.V. Fedin // Mendeleev Communications – 2018. – V. 28 – № 6 – P.565–573.

На автореферат и диссертацию поступило **6 отзывов** (включая отзывы официальных оппонентов и ведущей организации), все отзывы положительные. Во всех отзывах имеются замечания, которые касаются: 1) сравнения эффектов, наблюдаемых в ионных жидкостях, с другими самоорганизующимися системами, применимости модели либраций и роли диэлектрической релаксации в окрестности молекулы зонда, применения дейтерированного спинового зонда (к.ф.-м.н. Стась Д.В.); 2) недостаточно полного описания характера движения молекулы ZnTPP в разных ионных жидкостях, различия в котором приводят к различию в параметрах D и E (д.х.н., академик Анаников В.П., к.х.н. Кашин А.С., к.ф.-м.н. Пархоменко Д.А.); 3) опечаток на стр. 18 и стр. 20 текста автореферата (к.ф.-м.н. Пархоменко Д.А.); 4) уточнения модели движения зонда по дополнительному исследованию анизотропной релаксации в Q-диапазоне СВЧ (к.ф.-м.н. Исаев Н.П.); 5) опечаток в тексте диссертации на стр. 49 и стр. 73 и для рисунков 31, 32 и 33, отсутствия сводной таблицы со свойствами используемых в работе ионных жидкостей, погрешности экспериментальных данных на рис. 16, 19, 25, обсуждения влияния СВЧ мощности на спектры и кинетики спада поляризации фотовозбужденного триплетного состояния зонда, отсутствия описания оптических свойств используемых фотовозбуждаемых зондов (к.ф.-м.н. Комаровских А.Ю.); 6) процедуры «шоковой заморозки образца», инициации происходящих процессов в ионных жидкостях самими зондами, опечатки на стр. 106 текста диссертации (д.х.н. Володин А.М.); 7) неточности изображения гетерогенной структуры ионной жидкости на рис. 21 и рис. 34 текста диссертации (д.х.н., академик Анаников В.П., к.х.н. Кашин А.С.), неточностей в используемых в работе номенклатуры и обозначений органических соединений (д.х.н., академик Анаников В.П., к.х.н. Кашин А.С.).

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Иванова М.Ю. **полностью соответствует требованиям**, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Иванов М.Ю. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в исследовании наногетерогенных сред и применении ЭПР спектроскопии, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- развиты подходы к исследованию гетерогенной структуры ионных жидкостей (ИЖ) с использованием комплекса методов ЭПР (в стационарном и импульсном режимах, с временным разрешением) и различных зондовых молекул;
- в серии ИЖ на основе катионов диалкил-, триалкилиimidазолия и бутилпиридиния показано сосуществование двух типов микроокружений, обуславливающих различную подвижность спинового зонда при $T \sim 160\text{--}260\text{ K}$;
- обнаружена температурная аномалия подвижности спиновых зондов, локализованных в стеклообразной матрице ИЖ: в температурном диапазоне $\sim 60\text{ K}$ ниже температуры стеклования наблюдается подавление молекулярной подвижности с ростом температуры.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развиты методы анализа данных ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) с использованием фотовозбужденных триплетных молекул к исследованию гетерогенной структуры ионных жидкостей. Продемонстрирована чувствительность параметров расщепления в нулевом поле (D, E) фотовозбужденного триплетного

состояния ZnTPP к взаимодействиям между ИЖ и зондовой молекулой. Продемонстрирована чувствительность параметров либраций спиновых зондов к структурным аномалиям в стеклах ИЖ, происходящих при температурах ниже точки стеклования: в узком температурном диапазоне наблюдается подавление молекулярной подвижности с ростом температуры. Такое поведение является аномальным, не наблюдается для обычных органических стекол и связано с наноразмерными структурными перестройками в двух подансамблях ИЖ.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: *полученные данные* указали на существование аномалии плотности ИЖ при температурах ниже точки стеклования, что может иметь практическое значение для разработки новых поколений криопротекторов. Показаны существенные различия значений микро- и макроскопической вязкости в ИЖ и продемонстрировано сосуществование двух типов микроокружений ИЖ, обуславливающих различную подвижность спинового зонда в широком диапазоне температур, что может иметь большое практическое значение для оценки скоростей реакций в области гетерогенного катализа в ИЖ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на применении современных экспериментальных и теоретических методов и подходов; *проведены тщательные экспериментальные измерения и сопоставление полученных результатов с известной совокупностью экспериментальных и теоретических данных.* Соискателем подробно изучен предыдущий опыт и достижения других авторов, *проведены* многие дополнительные эксперименты и расчёты, подтверждающие надежность и достоверность полученных в диссертации результатов; *установлено* хорошее согласие с результатами, опубликованными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных сведений по теме диссертации; подготовке и проведении всей экспериментальной работы, а также выполнении всех численных расчётов и оценок. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе; анализе и обсуждении полученных результатов

исследований, формулировке выводов. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами работ и руководителем диссертации.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой цельное законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 01.04.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 2 «структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях» и п. 4 «обмен и передача энергии между различными состояниями внутри молекулы и межмолекулярный энергетический обмен» паспорта специальности).

На заседании 23 апреля 2020 г. диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, и принял решение присудить Иванову Михаилу Юрьевичу учёную степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 11 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены в состав совета - 0 человек, проголосовали: за присуждение ученой степени - 17, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,
д-р. хим. наук



Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,
канд. хим. наук
«24» апреля 2020 г.



Поздняков Иван Павлович