

ОТЗЫВ официального оппонента

Тойка Александра Матвеевича на диссертационную работу
Болматенкова Дмитрия Николаевича «Новый подход к определению
температурной зависимости энтальпий испарения органических
неэлектролитов», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

В диссертационной работе Д.Н. Болматенкова предлагается новый способ расчёта температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов. Известно, что энтальпии фазовых переходов, включая жидкость – пар, могут существенно зависеть от температуры. В то же время, в зависимости от доступного оборудования, эксперимент с одним и тем же соединением в разных лабораториях может проводиться в разных условиях, в том числе, при разных температурах. Для оценки их достоверности полезен пересчёт к единой (стандартной) температуре, что требует знания температурной зависимости энтальпии.

Экспериментальное определение температурной зависимости энтальпий испарения, требует, в том числе, данных о теплоемкостях и, в целом, является достаточно трудоёмкой задачей. В отношении компьютерных расчетов даже оценка параметров конформационно гибких молекул требует больших вычислительных ресурсов. Поэтому и до настоящего времени не утратили актуальности эмпирические схемы оценки температурной зависимости энтальпий фазовых переходов. К сожалению, эмпирические соотношения имеют известные ограничения. В частности, в диссертации показано, что считающийся наиболее эффективным и широко используемым один из методов, а именно, подход Чикоса (J.S. Chickos), характеризуется систематическими ошибками. Это дополнительно определяет **актуальность** диссертационного исследования.

Новизна проведенных исследований отражается в следующих результатах:

1. Впервые проанализировано соотношение между разностью теплоемкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К и установлена корреляция между этими величинами, различающаяся для алифатических, ароматических

соединений и алкилароматических производных. Исследовано влияние на эту корреляцию водородного связывания в производных фенола, анилина, алифатических спиртах и аминах.

2. Показано, что установленное соотношение позволяет корректно пересчитывать высокотемпературные значения энтальпий испарения к 298,15 К.

3. С учётом ранее разработанных на кафедре физической химии КФУ подходов к определению энтальпий испарения органических неэлектролитов при 298,15 К по энтальпиям сольватации, для многих соединений эта корреляция позволяет рассчитывать энтальпии испарения при произвольной температуре по молекулярной структуре.

Помимо этого, были впервые получены термодинамические характеристики ряда органических соединений, а именно:

1. Методами сверхбыстрой калориметрии и транспирации проведены измерения давлений насыщенного пара и энтальпий испарения в широком температурном диапазоне для 15 труднолетучих органических соединений.

2. Методом ДСК измерены теплоёмкости 19 органических соединений в кристаллическом и жидком состоянии, а также энтальпии плавления и полиморфных переходов 5 соединений.

3. Методами квантовой химии и статистической термодинамики рассчитаны теплоёмкости 26 органических соединений в идеальной газовой фазе.

Научные положения и выводы обоснованы и соответствуют полученным результатам. Их **достоверность** подтверждается использованием комплекса надёжных экспериментальных подходов (газо-жидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография для определения чистоты исследуемых веществ, ЯМР, дифференциальная сканирующая калориметрия, сверхбыстрая калориметрия, транспирация для определения термодинамических характеристик) и теоретических методов (статистической термодинамики и квантовой химии для расчёта теплоёмкостей газов, аддитивных схем для оценки энтальпий испарения). Надёжность разработанного подхода к вычислению энтальпий испарения при произвольной температуре продемонстрирована сравнительным анализом,

сопоставление более чем 1500 литературных данных и собственных экспериментальных результатов.

Основные результаты представлены в 11 статьях в высокорейтинговых научных журналах первого и второго квартиля, рекомендованных ВАК: *Thermochimica Acta*, *Fluid Phase Equilibria*, *Journal of Chemical Thermodynamics*, *Journal of Molecular Liquids*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* – и тезисах 10 докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы и свидетельствуют о высоком уровне апробации.

Теоретическая значимость работы связана с тем, что установленное соотношение между разностью теплоёмкостей и энтальпией испарения является инструментом для критического анализа и установления достоверности высокотемпературных энтальпий испарения органических соединений. Кроме того, эта корреляция открывает перспективы для дальнейшего исследования влияния межмолекулярных взаимодействий в теплоёмкость жидкости в молекулах с различной конформационной гибкостью и способностью к водородной связи. Возможно, на этой основе, более глубокое развитие теории растворов.

Энтальпии испарения при произвольной температуре, рассчитанные по предложенному в работе подходу, могут быть использованы, например, для оптимизации температурного режима дистилляционного/ректификационного разделения органических соединений. Полученные экспериментальные данные о давлениях пара и энтальпиях испарения длинноцепных алканофенонов и алкилбензоатов, жидких кристаллов, лейко-форм красителей и производных полиароматических углеводородов могут быть применены при оценке распределения этих соединений в окружающей среде, что также определяет **практическую значимость исследования**.

Общая характеристика диссертационной работы

Текст диссертации представлен на 209 страницах: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы и приложение. В основной части 28 таблиц, 22 рисунка и 319 источников литературы. В Приложении приведены полученные экспериментальные величины и литературные данные, использовавшиеся для проверки корректности предложенного подхода. Автореферат, на 23

страницах, содержит 10 рисунков, 2 таблицы, кратко изложены основные разделы диссертации, отражены основные положения, выносимые на защиту.

Тексты диссертации и автореферата достаточно чётко и последовательно, в соответствии с поставленной целью работы, представляют разработку способа расчёта температурной зависимости энтальпии испарения органических неэлектролитов в широком температурном интервале с учетом структурных характеристик молекулы. Литературный обзор содержит подробную информацию об экспериментальных и вычислительных подходах к определению энтальпии испарения и температурной зависимости этой величины. В экспериментальной части дана информация о процедуре измерений и характеристиках веществ. Результаты работы и выводы подтверждают выполнение поставленных задач и достижение сформулированной цели.

Замечания и вопросы:

1) Результаты экспериментальной части, фактически, не включены в основные выводы работы. С этим нельзя согласиться, так как определенный объем экспериментальной работы имеет сопоставимое значение с расчетной частью и полученные экспериментальные данные также должны быть представлены в «Заключении».

2) Разработанный подход применялся, главным образом, для исследования ациклических моно- и бифункциональных алифатических производных, а также алкилароматических углеводов. В то же время, в литературе можно найти аналогичные данные о длинноцепных алкилароматических производных, полифункциональных алифатических соединений, алифатических циклах и т.д. Включение их в проведенный анализ новых эмпирических корреляций усилило бы значимость работы.

3) Среди соединений с водородной связью рассмотрены производные фенола, анилина, алифатические спирты и амины. Можно ли расширить полученные результаты на другие ассоциированные органические соединения, такие как карбоновые и сульфоновые кислоты, амиды и сульфаниламиды? В принципе, эмпирические корреляции имеют существенные ограничения, поэтому уверенности в такой возможности, например, в случае карбоновых кислот, нет. Рассматривалось ли это в процессе работы?

4) Многие рисунки недостаточно информативны. По-видимому, автор хотел продемонстрировать большой объем привлеченных данных, их

соответствие зависимостям, представленным на этих рисунках. Я имею в виду рисунки 1, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16. Нагромождение сливающихся точек без их идентификации – это недопустимая вольность. Можно было бы, например, увеличить размер рисунков и привести избранные точки (соединения), дополнительно указав, что для всех остальных соединений наблюдается аналогичная корреляция.

5) На Рис. 7 вполне можно было бы указать (с учетом подписи к данному рисунку), какие точки соответствуют тому или иному из указанных в подписи 6 соединений, хотя на рисунке семь (а не шесть) указанных точек. Не вполне корректной является ссылка на Таблицу 15, в которой представлены именно семь соединений, но **два из них не соответствуют подписи** под указанным рисунком. Это замечание приводится как один из примеров недостаточного внимания диссертанта к тексту своей работы.

6) Рис. 4. является, скорее, вспомогательным для организации эксперимента, но приведение его как «Температурная программа, используемая в ходе измерения давления пара...» требует дополнительных пояснений в диссертационной работе. Очевидно, этот малоинформативный рисунок вообще не нужен, достаточно было словесного описания деталей данного эксперимента, проводимого с привлечение уже известного метода сверхбыстрой калориметрии. Лучше было бы, например, привести рисунки, иллюстрирующие калибровку.

7) Достаточно много неточностей в самом тексте (смысловых, орфографических и стилистических). Например, стр. 121: «...энтальпии испарения были получены из экспериментальной зависимости давления насыщенного пара в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона...». Наверное, правильнее написать: энтальпии испарения были **определены по экспериментальным данным** о зависимости давления насыщенного пара **от обратной температуры**, в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона...». Далее, на той же странице: «наклон зависимости $\ln p$ от $1/RT$ ». Что за «наклон зависимости»? Разумеется, оппонент понимает, что имеется в виду, но следует придерживаться научного языка. К сожалению, таких примеров достаточно много.

8) Во многих уравнениях для некоторых переменных одновременно указывается размерность. Например, $\ln(p/\text{Па})$ – через косую черту (это же не деление?), и даже через косую черту и дополнительно в круглых скобках. Или T/K (?). Для других же величин, в тех же формулах, этого нет. Это также явная вольность автора (некорректность записи). Отмечу, что в начале

диссертации автор пояснял и расшифровывал обозначения, причем некоторые, без необходимости, многократно. Далее, когда вносились более специфические обозначения, это делалось далеко не всегда.

9) Почему-то автор, характеризуя структуру диссертации (стр. 9), пишет только о литературном обзоре, его частях. Это упущение – следствие спешки в работе с текстом?

10) Работе не хватает развернутого заключения, в котором были бы **суммированы** результаты применения эмпирических корреляций между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения. Например, в виде таблицы, включающей уравнения и группы соединений с вводимыми структурными поправками для каждой группы. Без этого пункты в «Заключении» недостаточно конкретны.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на положительную оценку работы в целом.

Тема и содержание автореферата и диссертации свидетельствуют, что автор владеет экспериментальными и теоретическими методами физической химии на уровне, достаточном для выполнения научных исследований, отвечающих степени кандидата химических наук, и соответствуют пункту 2 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

п.2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

Диссертационная работа Болматенкова Дмитрия Николаевича на тему «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, по актуальности, научной новизне, значимости результатов для науки и практики, степени обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений, а также объёму работы, уровню и количеству публикаций удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание

учёной степени кандидата химических наук, а её автор, Дмитрий Николаевич Болматенков, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

А.М. Тойкка

Тойкка Александр Матвеевич
Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия),
профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики,
профессор, Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9

Тел: 8 (812) 4284052

e-mail: a.toikka@spbu.ru

05.09.2023