

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета **24.1.225.01**, созданного на базе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 27 сентября 2023 г., протокол № 17

о присуждении Болматенкову Дмитрию Николаевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 9 июня 2023 года, протокол № 08, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Болматенков Дмитрий Николаевич**, 22.02.1996 года рождения, в 2019 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации соискатель **Болматенков Дмитрий Николаевич** являлся аспирантом очной формы обучения кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки 02.00.04 Физическая химия, а также работал в должности лаборанта, а затем младшего научного сотрудника научно-исследовательской

лаборатории «Физико-химические основы создания тонких плёнок на основе органических материалов» Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Ягофаров Михаил Искандерович, старший научный сотрудник НИЛ «Физико-химические основы создания тонких плёнок на основе органических материалов» Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Официальные оппоненты:

Баранников Владимир Петрович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ» научно-исследовательского отдела 1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново;

Тойкка Александр Матвеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах имеются следующие замечания:

Баранников В.П.: *1) в диссертации не приведены величины коэффициентов массопереноса и отсутствуют комментарии к их определению при использовании метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии; 2) отсутствует уточнение, к какой температуре следует относить энтальпии испарения жидкокристаллических веществ, определенные методом сверхбыстрой дифференциальной калориметрии;*

Тойкка А.М.: *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; 2) включение имеющихся в литературе данных*

о длинноцепных алкилароматических производных, полифункциональных алифатических соединениях, алифатических циклах и т.д. в проведенный анализ новых эмпирических корреляций усилило бы значимость работы; 3) работе не хватает развернутого заключения, в котором были бы суммированы результаты применения эмпирических корреляций между разностью теплоемкостей идеального газа и жидкости и энтальпиями испарения.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «**Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**» в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником отдела химии органических и высокомолекулярных соединений Смирновой Натальей Николаевной, отметила следующие замечания: 1) *нечетко обоснованы выбор объектов исследования для разработки подходов и моделей и выбор литературных способов оценки температурного интеграла Кирхгофа (использованных для сопоставления с разработанным методом); 2) недостаточно подробно изложена часть, посвященная предсказанию температур кипения n-алкилбензоатов и n-алкилфенонов (отсутствуют детали получения ряда уравнений).* В отзыве указано, что «диссертация Болматенкова Д.Н. представляет собой значимое научное исследование, развивающее представления о природе теплоемкости жидкости и служащее как фундаментом для дальнейших разработок теоретических положений в этой области, так и инструментом для критического анализа экспериментальных энтальпий испарения, получаемых в ведущих мировых лабораториях».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области физической химии, термодинамики органических соединений и фазовых переходов, обосновывался их публикационной активностью в соответствующей области и способностью дать

профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва, все положительные.

Отзывы получены от:

- 1) д.х.н. Каргова С.И. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), *без замечаний*;
- 2) д.х.н. Кустова А.В. (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), *без замечаний*;
- 3) д.х.н. Блохина А.В. (Белорусский государственный университет), *в отзыве отмечено отсутствие конкретных рекомендаций соискателя по оценке неопределенностей энтальпий испарения, приведенных к заданной температуре, а также неопределенностей экстраполированных давлений насыщенного пара*;
- 4) д.х.н. Батова Д.В. (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), *в отзыве указано на неточность в оформлении уравнения 8 и отмечено отсутствие данных о погрешностях расчёта энтальпий испарения фенолов и анилинов*.

Соискатель является соавтором 16 статей, из них 11 статей по теме диссертации, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов и подготовке текста публикаций. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Yagofarov, M.I. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities / M.I. Yagofarov, **D.N. Bolmatenkov**, B.N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. – 2021. – V. 158. – P. 106443.

2. Yagofarov, M.I. Relationship between the heat capacity change on vaporization of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpy and its prediction as a function of temperature / M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, **D.N. Bolmatenkov**, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2021. – V. 163. – P. 106586.

3. Sokolov, A.A. Estimation of the temperature dependence of the vaporization enthalpies of monofunctional aliphatic compounds / A.A. Sokolov, **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2022. – V. 553. – P. 113304.

4. **Bolmatenkov, D.N.** Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, A.A. Notfullin, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2022. – V. 554. – P. 113303.

5. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2023. – V. 721. – P. 179455.

6. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part II. Anilines / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, A.A. Sokolov, B.N. Solomonov // *Thermochim. Acta* – 2023. – V. 728. – P. 179589.

7. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization enthalpies of benzanthrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment / **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, T.F. Valiakhmetov, N.O. Rodionov, B.N. Solomonov // *J. Chem. Thermodyn.* – 2022. – V. 168. – P. 106744.

8. **Bolmatenkov, D.N.** Liquid-gas equilibria in organic liquid crystals: M-24 (4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl), BCH-52 (4-ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl) and HP-53 (4'-propyl phenyl-4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)benzoate) / **D.N. Bolmatenkov**, A.A. Notfullin, M.I. Yagofarov, M.A. Ziganshin, B.N. Solomonov // *Fluid Ph. Equilibria* – 2023. – V. 565. – P. 113669.

9. Sokolov, A.A. Vaporization thermochemistry of leuco dyes: measurement and prediction / A.A. Sokolov, M.I. Yagofarov, **D.N. Bolmatenkov**, A.A. Notfullin, B.N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. – 2023. – P. 107093.

10. Notfullin, A.A. Vaporization thermodynamics of normal alkyl benzoates / A.A. Notfullin, **D.N. Bolmatenkov**, M.I. Yagofarov, I.S. Balakhontsev, M.A. Ziganshin, B.N. Solomonov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2022. – V. 147. – № 24. – P. 14631-14647.

11. **Bolmatenkov, D.N.** Vaporization thermodynamics of normal alkyl phenones / **D.N. Bolmatenkov**, A.A. Notfullin, M.I. Yagofarov, R.N. Nagrimanov, A.R. Italmasov, B.N. Solomonov // J. Mol. Liq. – 2023. – V. 370. – P. 121000.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Впервые **получена** эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органического соединения при 298,15 К; показано, что коэффициенты корреляции различаются в зависимости от строения углеродного скелета (ароматический/алифатический) и наличия водородной связи.

2. На основе установленной корреляции между разностями теплоёмкостей идеального газа и жидкости, с одной стороны, и энтальпиями испарения, с другой стороны, и существующих способов расчёта энтальпий испарения при 298,15 К **предложен** способ предсказания энтальпий испарения органических неэлектролитов при произвольной температуре с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

3. **Продемонстрирована** возможность применения полученной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения для приведения высокотемпературных энтальпий испарения к единой температуре и их критического анализа.

4. **Показано**, что экстраполяция экспериментальной температурной зависимости давлений пара в область низких или высоких температур с контролируемой точностью может быть осуществлена с использованием

установленной корреляции между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения.

5. С использованием большого числа собственных и литературных данных **показано**, что предложенный в работе способ расчёта разности теплоёмкостей и высокотемпературных энтальпий испарения существенно превосходит имеющиеся в литературе аналоги по точности предсказываемых величин.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:
установлена взаимосвязь между вкладом в теплоёмкость жидкости, обусловленным межмолекулярными взаимодействиями, и энергией межмолекулярных взаимодействий. Влияние энергии межмолекулярных взаимодействий на теплоёмкость различается в зависимости от строения углеродного скелета (алифатические/ароматические молекулы) и способности к ассоциации за счёт водородного связывания;
разработан подход для критического анализа экспериментальных данных по энтальпиям испарения, полученным в разных условиях.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:
разработан способ расчёта энтальпий испарения при произвольной температуре на основе группового состава молекулы, демонстрирующий точность, сопоставимую с экспериментальной.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:
достоверность результатов подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением комплекса физико-химических и физических методов исследования. Данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу, взаимно согласованы и соответствуют литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведении экспериментов; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 27 сентября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Болматенкову Дмитрию Николаевичу ученую степень кандидата химических наук за решение актуальной научной задачи, заключающейся в разработке подхода к оценке разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости на основе группового состава молекулы и основанного на этом подходе способа расчёта энтальпий испарения органических неэлектролитов при произвольной температуре.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель совета
академик РАН

Олег Герольдович Синяшин

Ученый секретарь совета
к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

27.09.2023