

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»



г. Казань

« 10 » _____ 2023__ г.

Диссертация «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов» Болматенкова Дмитрия Николаевича выполнена в Химическом институте им. А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

В период подготовки диссертации соискатель ученой степени кандидата химических наук Болматенков Дмитрий Николаевич работал в Химическом институте им. А.М.Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» в должности лаборанта-исследователя (2014-2022 гг) и младшего научного сотрудника НИЛ «Физико-химические основы создания тонких плёнок на основе органических материалов» отдела физической химии (2022 г – н.в.).

В 2019 г. окончил Химический институт им. А.М.Бутлерова ФГАОУ ВО Казанского (Приволжского) федерального университета по специальности/ направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Болматенков Дмитрий Николаевич обучается в очной аспирантуре Химического института им. А.М.Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по направлению подготовки 02.00.04 Физическая химия.

Кандидатские экзамены сданы: № 0.1.1.81.1.21-16/101/23 от 27 апреля 2023 г.

Научный руководитель: Ягофаров Михаил Искандерович, к.х.н., доцент, старший научный сотрудник Химического института им. А.М.Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

По итогам рассмотрения диссертации принято следующее заключение:

Работа обладает актуальностью, обусловленной широким применением энтальпий испарения в технологических расчётах, в частности, при расчётах тепловых балансов и температурной зависимости давления пара, а также в фундаментальных исследованиях. Тот факт, что экспериментальные методы измерения энтальпий испарения часто неспособны покрыть широкий температурный интервал, а существующие методы расчёта температурной зависимости энтальпии испарения характеризуются большими ошибками, что особенно выражено в случае крупных молекул, актуализирует разработку иных подходов, обладающих лучшими характеристиками.

Новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые установлена эмпирическая корреляция между разностью теплоёмкостей идеального газа и жидкости и энтальпией испарения органических неэлектролитов при 298,15 К.

2. Разработан способ предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов на основании структурных характеристик молекулы, значительно превосходящий по характеристикам существующие аналоги.

3. Разработан способ приведения энтальпий испарения, измеренных при произвольной температуре, к стандартной температуре (298,15 К).

4. Измерены термодинамические характеристики испарения 15 труднолетучих органических соединений, ранее не изученных в широком температурном диапазоне.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлено, что величина разность теплоёмкостей идеального газа и жидкости определяется энергией межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе, количественной мерой которой служит энтальпия испарения вещества.

2. Показана возможность оценки теплоёмкости жидкости по рассчитанной методами статистической термодинамики теплоёмкости газа и оценки теплоёмкости газа на основании экспериментально определённой теплоёмкости жидкой фазы.

3. Предложенный способ расчёта температурной зависимости энтальпии испарения позволяет со значительно более высокой точностью (в сравнении с существующими альтернативами) приводить энтальпии испарения органических соединений, измеряемые обычно при разных условиях, к единой температуре, проводить их критический анализ и поиск их связи со структурой молекулы.

4. Предложенный способ расчёта разности теплоёмкостей идеального газа и жидкости в сочетании с уравнением Кларка-Глю позволяет проводить теоретически обоснованную экстраполяцию экспериментальных величин давления пара органических соединений к произвольной температуре. Это может способствовать оценке летучести и распределения в атмосфере органических загрязнителей, оптимизации процессов очистки и разделения промышленно важных веществ и объектов тонкого химического синтеза.

Результаты работы достоверны, что подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами, сопоставлением с литературой, а также широкой апробацией. Материалы диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых специализированных журналах (Q1 и Q2), где в числе рецензентов выступали сотрудники Национального института стандартов и технологий США.

Основные результаты работы достаточно полно изложены в следующих публикациях:

1. Yagofarov M. I., Bolmatenkov D. N., Solomonov B. N. Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. - 2021. - V. 158. - P. 106443.

2. Yagofarov M. I., Sokolov A. A., Bolmatenkov D. N., Solomonov B. N. Relationship between the difference between liquid and ideal gas heat capacities of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpies and its prediction as a function of temperature // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. - 2021. - P. 106586.

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

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

5. Bolmatenkov D. N., Yagofarov M. I., Valiakhmetov T. F., Rodionov N. O., Solomonov B. N. Vaporization enthalpies of benzanthrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: prediction and experiment // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. - 2022. - V. 168. - P. 106744.

6. Notfullin A. A., Bolmatenkov D. N., Yagofarov M. I., Balakhontsev I. S., Ziganshin M. A., Solomonov B. N. Vaporization thermodynamics of normal alkyl benzoates // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2022. - P. 1-17.

7. Bolmatenkov D. N., Notfullin A. A., Yagofarov M. I., Ziganshin M. A., Solomonov B. 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) // *Fluid Ph. Equilibria*. - 2022. - P. 113669.

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

9. Sokolov A. A., Yagofarov M. I., Bolmatenkov D. N., Notfullin A. A., Solomonov B. N. Vaporization thermochemistry of leuco dyes: measurement and prediction // *Journal of Molecular Liquids*. - 2022. – Submitted.

10. Bolmatenkov D. N., Yagofarov M. I., Sokolov A. A., Solomonov B. 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. – *Thermochimica Acta*. - 2023. - V. 721. - P. 179455.

11. Bolmatenkov D. N., Yagofarov M. I., Sokolov A. A., Solomonov B. 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. – *Thermochimica Acta*. – 2023. - Submitted.

Также опубликовано 10 тезисов докладов в материалах 7 конференций.

Личный вклад автора заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведению экспериментов по измерению теплоёмкостей методом дифференциальной сканирующей и сверхбыстрой калориметрии, а также давлений пара методом сверхбыстрой калориметрии; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались автором на XIII-й Всероссийской школе-конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения, Иваново, 2021), 4-м международном семинаре «International Seminar on Advanced Calorimetry» (Казань, 2021), IV Всероссийской школе-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» с международным участием (Казань, 2021), международном симпозиуме «International Symposium on Chemical Thermodynamics for Young Researchers» (Лаурино, Италия, 2022), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2022" и «Ломоносов-2023» (Москва, 2022 и 2023), 23-й международной конференции по химической термодинамике «International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia» (Казань, 2022). Тезисы 10 докладов опубликованы в материалах конференций.

Соответствие специальности. Диссертационная работа соответствует пункту 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» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соответствие п. 14 «Положения о присуждении учёных степеней». Диссертация Болматенкова Д.Н. удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. и может быть представлена в диссертационный совет по специальности 1.4.4. Физическая химия.

С рецензией на работу выступил д.х.н., профессор Горбачук В.В:

«Диссертационная работа Болматенкова Д.Н. посвящена исследованию **актуальной** проблемы современной физической химии: разработке способа определения параметров температурной зависимости энтальпий испарения органических соединений, обеспечивающего

оценку энтальпии парообразования при стандартной температуре 298,15 К по данным, полученным при температуре кипения, и обратный пересчет этой величины с низких температур к высоким, исходя из структурных характеристик молекул исследуемых веществ. Это исследование представляет интерес в связи с широким использованием этих данных для расчетов теплового и материального баланса технологических процессов и высокой трудоемкостью классических экспериментальных методов определения этих величин особенно для веществ с низкой летучестью.

Результаты работы отличаются **новизной**: впервые найдена корреляция между энтальпией испарения органических электролитов при 298,15 К и разностью теплоемкостей идеального газа и жидкости; разработан способ предсказания высокотемпературных энтальпий испарения органических неэлектролитов по структурным характеристикам их молекул, значительно превосходящий по возможностям и эффективности существующие подходы; разработан способ приведения энтальпий испарения, измеренных при произвольной температуре, к стандартной температуре (298,15 К); измерены термодинамические характеристики испарения 15 труднолетучих органических соединений, ранее не изученных в широком температурном диапазоне.

Результаты диссертационной работы обладают **практической значимостью**. Разработанный подход к оценке температурной зависимости энтальпий парообразования могут быть использованы при расчёте равновесия «жидкость-пар» и «твёрдое тело - пар» в технологических процессах разделения и очистки органических веществ методами ректификации и сублимации.

Результаты диссертационной работы Болматенкова Д.Н. имеют **теоретическую значимость**: показана возможность оценки теплоемкости жидкости по рассчитанной методами статистической термодинамики теплоемкости газа и оценки теплоемкости газа на основании экспериментально определённой теплоемкости жидкой фазы; предложенный способ расчёта температурной зависимости энтальпии испарения позволяет со значительно более высокой точностью в сравнении с известными подходами приводить энтальпии испарения органических соединений, измеряемые обычно при разных условиях, к единой температуре, проводить критический анализ и поиск зависимости полученных величин от структуры молекул.

Выводы диссертации являются достоверными и обоснованными. Результаты воспроизводимы и согласуются с литературными данными, полученными разными экспериментальными методами.

По тексту диссертации нет принципиальных замечаний. Имеются замечания к используемым терминам и оформлению работы:

1. Во введении требуется доработать раздел «актуальность работы» - в нем часть информации выглядит повторяющейся. В формулировках новизны остались опечатки. В положениях, выносимых на защиту, есть неудачное выражение «контролируемая экстраполяция».
2. Литературный обзор желательно снабдить иллюстрациями в виде рисунков, схем, таблиц, хотя бы по одной на каждые 2-3 страницы, чтобы текст лучше воспринимался. В таблице 2 желательно дать ссылки на приведенную информацию. Желательно добавить аналогичную таблицу по моделям, описанным в разделах 1.4.2-1.4.4 с характеристиками описанных в этом разделе методов.
3. В каждой таблице с собственными экспериментальными данными автора это должно быть указано и дана ссылка на соответствующую публикацию. Таблицы без этой информации есть в главе «Экспериментальная часть».

В целом автором проделана большая работа, в том числе и экспериментальная. Определено большое количество данных по энтальпиям испарения, и теплоемкостям жидкостей. Полученные данные в совокупности с имеющимися литературными данными обобщены и на этой основе разработан новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов.

Диссертационная работа написана на 209 страницах, содержит введение, три главы, включая литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждения результатов, заключение и приложение, содержит 28 таблиц, 22 рисунка, список цитируемой литературы с 319 ссылками на литературные источники и публикации автора по теме диссертации.

Болматенковым Д.Н. опубликовано по теме диссертации 9 статей в рецензируемых международных научных журналах с высоким рейтингом, индексируемых в WoS и Scopus. Работа апробирована на международных и российских научных конференциях.

Диссертация Болматенкова Дмитрия Николаевича по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам отвечает требованиям, установленным в пп.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача современной физической химии, имеющая практическое и теоретическое значение: разработан новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов. Диссертация может быть представлена в диссертационный совет к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия».

Выводы:

Диссертация «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов» Болматенкова Дмитрия Николаевича отвечает критериям, установленным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертация «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов» является научно-квалификационной работой, в которой решена научная проблема расчёта температурной зависимости энтальпии испарения органических неэлектролитов на основе молекулярной структуры, что соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней.

Диссертация «Новый подход к определению температурной зависимости энтальпий испарения органических неэлектролитов», представленная соискателем ученой степени кандидата химических наук Болматенковым Дмитрием Николаевичем, рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии химического института им. А.М.Бутлерова ФГАОУ ВО «КФУ».

Присутствовало на заседании 34 чел., в том числе 6 докторов наук, 17 кандидатов наук.

Результаты голосования: за – 34 чел., против – 0 чел., воздержались – 0 чел., протокол от «10» апреля 2023 г. № 13.

Председательствующий на заседании
д.х.н., профессор, директор Химического института им. А.М.Бутлерова КФУ

Зиганшин Марат Ахмедович,

Секретарь заседания

Хабибуллина Альбина Ринатовна

Заместитель руководителя основного структурного
подразделения, в полномочия которого
входят вопросы по научной деятельности _____