

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Диссертация Бузюрова Алексея Владимировича «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ).

Бузюров Алексей Владимирович в 2017 году с отличием окончил Казанский (Приволжский) федеральный университет по специальности "Фундаментальная и прикладная химия". С 2017 по 2021 обучался в очной аспирантуре ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. В период с 2016 по 2018 гг. работал в должности лаборанта, с 2018 по 2020 гг. работал в должности ведущего инженера. С 2021 работает инженером-проектировщиком в Химическом институте им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований Химического института им. А. М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ Нагриманов Руслан Наильевич.

Диссертационная работа обсуждалась на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ 21 апреля 2022 года (протокол № 8): На заседании присутствовали 25 чел., из них 6 докторов, 10 кандидатов химических наук.

При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

д.х.н., доц. Седов И.А.:

Как рассчитывалась высота капли? Какая формула использовалась для расчета высоты жидких капель? Почему в формуле нет поверхностного натяжения?

к.х.н., доц. Новиков В.Б.:

Как поведет себя капля ртути на поверхности сенсора?

д.х.н., проф. Горбачук В.В.:

Каково влияние краевого угла? Повлияет ли на скорость массопереноса развитость поверхности образца в твердом состоянии? Есть ли влияние на процесс потери массы агрегатного состояния образца?

к.х.н., доц. Ильясов И.Р.:

Есть ли влияние на скорость потери массы градиента концентрации в газовой фазе?

д.х.н., доц. Седов И.А.:

Ранее вы изучали длинноцепочечные алканы. Почему результаты не попали в работу? Для изучения каких объектов может быть использована ваша методика?

д.ф.-м.н. проф. Харинцев С.С.:

Что для вас является доказательством того, что именно ваша методика лучше? Что такое 5%? (Слайд 21) Вы использовали метод статистического анализа? Что вы подразумеваете под вашими высказываниями «Увеличена точность определения», «Оптимизирована процедура определения»? Есть ли фундаментальная задача исследования метода сверхбыстрой калориметрии?

к.х.н., доц. Герасимов А.В.:

Почему вы взяли именно эти эталонные значения? На ваших слайдах представлены заниженные значения по сравнению с эталоном. Как вы это объясните?

к.х.н., доц. Новиков В.Б.:

В вашем докладе прозвучал термин «среднее отклонение». Каким оно будет? Есть ли нормальное распределение? Какое максимальное отклонение при нормальном распределении?

На поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил: д.ф.-м.н. проф. Харинцев С.С.

Рецензия положительная.

Диссертационная работа «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии», представленная

на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвящена определению давлений пара труднолетучих ($p_{\text{нас}} \leq 1000$ Па) веществ.

Целью диссертационной работы Бузюрова Алексея Владимировича является разработка подхода к определению давления пара труднолетучих веществ методом сверхбыстрой калориметрии. Давление насыщенного пара является ключевым параметром для моделирования процессов распространения различных веществ в окружающей среде, а также в рабочих зонах производств. Причём, согласно некоторым рекомендациям по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов, даже давления на уровне 10^{-5} Па не являются пренебрежимо малыми, и для веществ с такими давлениями необходимо изучать закономерности распространения. Однако существующие на сегодняшний день методы хорошо подходят для изучения легколетучих соединений. При работе с труднолетучими веществами возникает необходимость проводить эксперимент при слишком высоких температурах, при которых вещества начинают разлагаться. За счет сверхвысоких скоростей сканирования, вплоть до 10^6 К·с⁻¹, метод сверхбыстрой калориметрии позволяет увеличить диапазон доступных для измерения температур. Таким образом, можно заключить, что выбранная тема исследования **является весьма актуальной**.

Представленная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 277 источников и приложений. Работа представлена на 134 страницах основного текста и включает 8 таблиц и 32 рисунка. Объём приложений составляет 44 страницы.

В первой главе представлен **литературный обзор** объемом 40 страниц, состоящий из двух разделов. В первом разделе описаны достоинства и ограничения современных методов для измерения давления пара труднолетучих соединений. Во втором разделе проведён анализ работ, посвященных испарению капель, имеющих форму сферического сегмента, с поверхности твердой подложки. Из представленной в обзоре информации в полной мере становится понятна актуальность исследования.

Вторая глава посвящена **экспериментальным аспектам** диссертационной работы. В ней приведена наиболее важная информация, касающаяся методов: сверхбыстрой калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и транспирации.

Заключительная глава данной диссертационной работы посвящена **обсуждению результатов** и состоит из пяти частей. В первой части представлены модификации методики определения экспериментальных параметров в методе сверхбыстрой калориметрии. Во второй и третьей частях предложены подходы для

определения коэффициента массопереноса в условиях движущегося и неподвижного газа-носителя, а также представлена экспериментальная апробация этих подходов. В рамках экспериментальной апробации было проведено сопоставление давления пара, полученных методом сверхбыстрой калориметрии, с надежными литературными значениями. Полученные в работе давления пара отличаются от литературных значений не более чем представленные доверительные интервалы (0,95) экспериментальных данных. Поэтому работоспособность предложенных в работе подходов можно считать **доказанной**. В четвертой части представлены преимущества и ограничения использования сверхбыстрых калориметров для определения давления пара. Пятая часть посвящена обсуждению экспериментальных данных, полученных при помощи метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии для ряда веществ, относящихся к производным ацетанилида, пурина, гормонам и металлоорганическим соединениям.

Обоснованность результатов и выводов, представленных в **заключение**, не вызывает сомнений, так как они опираются на экспериментальные данные.

В диссертационной работе Бузурова Алексея Владимировича **научная новизна** исследования заключается в следующем:

1. Впервые были разработаны методики для определения давления пара с использованием сверхбыстрых сканирующих калориметров Flash DSC 1 и 2+.
2. Впервые были получены данные об удельных теплоемкостях для ряда производных ацетанилида и некоторых гормонов.
3. Впервые были получены данные о давлениях пара и энтальпиях фазовых переходов для некоторых гормонов и ряда производных ацетанилида.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, входящих в библиографические базы данных Web of Science и Scopus, а также в 9 тезисах докладов на конференциях международного и всероссийского уровня.

Основная **теоретическая значимость** научных исследований Бузурова Алексея Владимировича заключается в исследовании закономерностей массопереноса с поверхности нагретого сенсора в окружающую газовую атмосферу. **Практическая значимость** заключается в разработке подхода к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания, комментарии и рекомендации**:

- 1) необходимо изменить название работы;
- 2) необходимо проработать формулировки задач исследования;
- 3) рекомендуется переместить первый пункт из теоретической значимости в практическую;
- 4) рекомендуется проработать формулировки положений, выносимых на защиту.

По актуальности научных исследований, научной новизне, практической и теоретической значимости, объему эксперимента, достоверности результатов и выводов диссертационная работа Бузюрова Алексея Владимировича на тему «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии» может быть представлена в диссертационный совет для публичной защиты на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

С отзывом на работу и автореферат выступил: д.х.н., доцент Седов И.А.

Целью диссертационной работы Бузюрова А.В. является адаптация подхода для определения давления пара труднолетучих соединений ($p_{\text{нас}} \leq 1000$ Па) при помощи серийных сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+.

Давления пара позволяют определять широкий спектр термодинамических параметров фазовых переходов, которые, в свою очередь, позволяют исследовать межмолекулярные взаимодействия. Существующие на сегодняшний день методы для определения давлений пара несовершенны. Это несовершенство обусловлено, прежде всего, их малой чувствительностью, что при работе с труднолетучими веществами обуславливает необходимость достаточно длительного выдерживания при повышенной температуре. В то же время долгое выдерживание при высокой температуре может приводить к термическому разложению соединения. В 2014 году в научной группе под руководством профессора К. Э. Г. Шика (университет города Росток, Германия) Аренбергом с соавторами был разработан подход для определения давления пара на основе метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии (ССК), позволяющий в значительной мере преодолеть обозначенную проблему. При этом для реализации метода ССК был использован калориметр собственного производства. Однако применение методики, описанной в работах Аренберга с соавторами, при работе со сверхбыстрыми калориметрами Flash DSC 1 и 2+ (Швейцария) приводит к занижению давлений пара в 2-3 раза. Таким образом, опираясь на все вышесказанное, можно заключить, что адаптация подхода Аренберга является **актуальной задачей**.

В первой части литературного обзора критически рассмотрены основные подходы для определения давлений пара труднолетучих соединений. По результатам обзора сделан вывод, что имеющиеся в литературе методики имеют общий недостаток, связанный с необходимостью длительного выдерживания образца при повышенной температуре. Из-за чего возникают проблемы при работе с термически нестабильными соединениями. **Во второй части литературного обзора** уделяется внимание вопросам испарения капель, имеющих форму сферического сегмента, с поверхности твердой подложки. В работе рассмотрено три модели. Первая – испарение происходит в условиях, когда скорость потока газа-носителя равна нулю ($v_{\infty}=0$), а температура окружающего газа равна температуре подложки ($T_{ss}=T_s$). Вторая – скорость потока газа-носителя по прежнему равна нулю ($v_{\infty}=0$), а температура окружающего газа меньше чем у подложки ($T_{ss}<T_s$). Третья – скорость потока газа-носителя не равна нулю ($v_{\infty}\neq 0$), а температура окружающего газа равна температуре подложки ($T_{ss}=T_s$). Литературный обзор моделей показал, что разработка собственной модели массопереноса является актуальной задачей.

В экспериментальной части приведена информация об объектах исследования, а также рассмотрены методы: сверхбыстрой калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и транспирации. Стоит отметить, что метод сверхбыстрой калориметрии помимо определения давлений пара был использован также для нахождения энтальпий плавления и теплоемкостей переохлажденной жидкости.

В обсуждении результатов выделено пять частей. В первой части представлены модификации методик определения экспериментальных параметров в основном уравнении: скорости потери массы, площади поверхности испарения и температуры. Во второй и третьей частях предложены методики определения расчетного параметра в условиях движущегося и неподвижного газа-носителя, а также проведена экспериментальная апробация этих методик. В четвертой части представлены преимущества и ограничения использования сверхбыстрых калориметров для определения давления пара. Стоит отметить, что важным преимуществом метода сверхбыстрой калориметрии является возможность определения энтальпии плавления двумя путями. Первый – путем интегрирования пика плавления. Вторым – по разнице энтальпий сублимации и испарения. Таким образом, разработанная методика позволяет получать исчерпывающую и внутренне согласованную информацию о термодинамике фазовых переходов. Пятая часть посвящена обсуждению экспериментальных данных, полученных при помощи метода ССК, для ряда труднолетучих веществ. Хотя для ряда из

рассмотренных в этой части веществ в литературе имеются данные о давлениях пара, эти данные чаще всего весьма противоречивы. Таким образом, применяя метод сверхбыстрой калориметрии, в работе были разрешены имеющиеся в литературе противоречия.

Научная новизна диссертационной работы связана с разработкой методик для определения давлений пара с использованием сверхбыстрых сканирующих калориметров Flash DSC 1 и 2+, а также получением уникальных данных о термодинамических функциях фазовых переходов для ряда труднолетучих веществ.

Выводы, представленные в заключение, являются логичными, достоверными и обоснованными, достаточно полно и точно отражают содержание работы.

Основное содержание работы изложено в 5 статьях, опубликованных в международных рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science. Результаты исследования были представлены на различных международных и всероссийских конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания, комментарии и рекомендации**:

1. Внести поправки в название автореферата и диссертационной работы. Заменить или убрать термин «термогравиметрическая методика».
2. Некоторые результаты вынесены в приложение, что доставляет определенную неудобность с ознакомлением данной работы. Необходимо повысить читаемость.
3. В ряде мест автореферата и диссертационной работы присутствуют орфографические и пунктуационные ошибки.

Перечисленные замечания не влияют на положительную оценку работы. В диссертационной работе Бузюрова Алексея Владимировича получены достоверные и значимые результаты на основе экспериментальных и теоретических методов, обладающие **новизной, научной и практической ценностью**.

Представленная диссертационная работа Бузюрова Алексея Владимировича соответствует требованию «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.) и может быть представлена в диссертационный совет по специальности 1.4.4. Физическая химия.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**:

Диссертационная работа Бузюрова Алексея Владимировича на тему «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом

сверхбыстрой калориметрии», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является целостным и законченным исследованием, написана автором самостоятельно, содержит оригинальные научные результаты. Полученные результаты и их анализ имеют существенное фундаментальное и практическое значение.

Работа актуальна и обладает научной новизной.

Диссертационная работа посвящена изучению актуальной проблемы современной физической химии: разработке подхода для определения давлений пара. На сегодняшний день спектр применения данных о давлении насыщенного пара простирается от чисто фундаментальных вопросов межмолекулярных взаимодействий до сугубо прикладных вопросов распределения вещества в окружающей среде. Однако имеющиеся методы определения давлений пара плохо подходят для изучения труднолетучих соединений. Поэтому разработка новых подходов является актуальной задачей.

В работе предложены методики определения давлений пара при помощи серийных сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+ в условиях движущегося и неподвижного окружающего газа-носителя. Используя полученные в работе методики, впервые были определены давления пара ряда труднолетучих и термически нестабильных веществ, а также определены энтальпии их фазовых переходов.

Практическая значимость и ценность научной работы соискателя.

Разработаны подходы для определения давлений пара с помощью коммерческих калориметров Flash DSC 1 и 2+, укомплектованных сенсорами UFS 1, при испарении/сублимации в движущийся и покоящийся газ-носитель. Используя эти подходы, исследователи, имеющие в своем распоряжении это оборудование, смогут определять давления пара малолетучих веществ (от 10^{-4} до 10^3 Па). Кроме того, эти же методики могут быть использованы для определения коэффициента диффузии в газовой фазе, если имеются надежные данные о давлениях пара.

Дополнительная ценность работы заключается в том, что полученное в ней соотношение для скорости потери массы в неподвижном газе-носителе позволит учитывать влияние процесса потери массы на калориметрический сигнал. Это будет полезно для исследователей, использующих коммерческие сверхбыстрые

калориметры для изучения относительно летучих (по сравнению с металлами и полимерами) органических веществ.

Также стоит отметить, что в ходе работы получены данные о давлениях пара, теплоемкостях, а также энтальпиях фазовых переходов для широкого спектра соединений. Полученные величины будут полезны для следующих направлений исследований:

- 1) энергетической оптимизации промышленных процессов с участием изученных веществ;
- 2) анализа паттернов их распространения;
- 3) изучения межмолекулярных взаимодействий в чистых компонентах, а также в растворах;
- 4) оптимизации процессов: разделения смесей и нанесения тонкослойных покрытий.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается сопоставлением энтальпий фазовых переходов и давлений насыщенного пара с величинами, полученными в работе методом транспирации, а также литературными данными. Дополнительным подтверждением достоверности результатов является хорошая воспроизводимость давлений пара. Материалы диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых международных изданиях.

Личное участие автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке двух методик определения давления насыщенного пара методом сверхбыстрой калориметрии, измерении давлений насыщенного пара труднолетучих органических соединений, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов.

Основное содержание работы изложено в следующих статьях:

1. Abdelaziz A. Fast scanning calorimetry: Sublimation thermodynamics of low volatile and thermally unstable compounds / A. Abdelaziz, D.H. Zaitsau, A.V. Buzyurov, A.A. Minakov, S.P. Verevkin, C. Schick // Thermochim. Acta. – 2019. – V.676. – P. 249-262.
2. Gataullina, K.V. Using fast scanning calorimetry to detect guest-induced polymorphism by irreversible phase transitions in the nanogram scale / K.V. Gataullina, A.V. Buzyurov, M.A. Ziganshin, P.L. Padnya, I.I. Stoikov, C. Schick, V.V. Gorbachuk // CrystEngComm. – 2019. – V. 21(6). – P.1034-1041.

3. Abdelaziz A. Sublimation thermodynamics of nucleobases derived from fast scanning calorimetry / A. Abdelaziz, D.H. Zaitsau, **A.V. Buzyurov**, S.P. Verevkin, C. Schick // Phys. Chem. Chem. Phys. –2020. – V.22(2). – P. 838-853.
4. Nagrimanov R.N. Long-chain linear alcohols: reconciliation of phase transition enthalpies / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, T.M. Nasyrova, **A.V. Buzyurov**, T.A. Mukhametzyanov, C. Schick, B.N. Solomonov, S.P. Verevkin // J. Chem. Thermodyn. – 2020. – V.146. – P. 106103.
5. Buzyurov A.V. Application of the Flash DSC 1 and 2+ for vapor pressure determination above solids and liquids / **A.V. Buzyurov**, R. N. Nagrimanov, D. H. Zaitsau, T. A. Mukhametzyanov, A. Abdelaziz, B. N. Solomonov, C. Schick // Thermochim. Acta. – 2021. – V.706. – P. 179067.

Результаты работы также изложены в 9 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы, а также работы других ученых. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Бузюрова А.В. «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии» соответствует ряду пунктов паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия (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»; п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п. 6. «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах».

Диссертация Бузюрова А.В. 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.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета (протокол № 8 от 21 апреля 2022 года). Присутствовали: 25 человек. Итоги голосования: «За» - 25, «Против» - нет, «Воздержавшихся» - нет.

Заведующий кафедрой физической химии,
профессор, д.х.н.

Б.Н. Соломонов

Секретарь кафедры физической химии,
инженер

А.Р. Хабибуллина