

ЗАКЛЮЧЕНИЕ



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

Диссертация Саматова Айзата Алмазовича «Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К» 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).

Саматов Айзат Алмазович в 2017 году 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 2017 по 2022 гг работал в должности инженера.

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 19 мая 2022 года (протокол № 11). На заседании присутствовал 21 чел., из них 3 доктора, 12 кандидатов химических наук.

При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

к.х.н., доц. Новиков В.Б.: Можете ли вы использовать изооктан?

д.х.н., проф. Горбачук В.В.: Почему используете критерий 3 сигм, а не 4 для оценки промахов? Есть статистический анализ? Какие точки у вас выпадают из графика (4 слайд) С чем связано отклонение?

к.х.н., доц. Мухаметзянов Т.А.: 13 слайд. Энтальпия растворения относится к соединениям в каком состоянии? Почему вы выбрали степенную функцию?

к.х.н., ст.препод. Ягофаров М.И.: При рассмотрении спиртов на графике можно ли говорить о выходе на плато?

д.х.н., проф. Зиганшин М.А.: Какие соединения на 28 слайде имеют нулевую энтальпию образования?

к.х.н., ст.препод. Носов Р.В.: Если ли какая-либо связь вашей работы с промышленностью?

д.х.н., проф. Соломонов Б.Н.: Что на 26 слайде означает параметр b в приведённом уравнении?

С рецензией на работу выступил: д.х.н., проф. Горбачук В.В.: Диссертационная работа Саматова А.А. «Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К» представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук посвящена исследованию **актуальной** проблемы современной физической химии: разработке нового способа определения стандартных термохимических параметров испарения и сублимации. Это исследование представляет интерес в связи с широким использованием этих данных для расчётов теплового баланса технологических процессов и высокой трудоёмкостью классических

экспериментальных методов определения этих величин особенно для веществ с низкой летучестью.

Результаты работы отличаются **новизной**: Разработана новая схема расчёта энтальпий сольватации алифатических соединений в н-гептане на основе групповых вкладов. Впервые были получены экспериментальные данные по энтальпиям растворения 120 алифатических соединений в н-гептане. Выявлены закономерности между строением алифатического соединения и его энтальпией растворения в н-гептане. Впервые экспериментально изучены температурные зависимости давления насыщенного пара 1,5-дибромпентана, 1,6-дибромгексана, 1,8-дибромоктана, 1,9-дибромнонан, 2-ундеканона, 3-ундеканона, 4-ундеканона, 5-ундеканона, 6-ундеканона. Установлены корреляции между энтальпиями испарения при 298,15 К и энтальпиями сольватации алифатических соединений в н-гептане.

Результаты диссертационной работы обладают **практической значимостью**. Измеренные в работе температурные зависимости давления насыщенного пара могут быть использованы при расчёте параметров равновесия «жидкость-пар» в технологических процессах ректификации. Измеренные величины энтальпий растворения алифатических соединений в н-гептане могут быть применены для оценки растворимости твёрдых органических веществ с использованием литературных данных о компенсационных зависимостях для термодинамических параметров сольватации.

Результаты диссертационной работы Саматова А.А. имеют **теоретическую значимость**: выявлены закономерности в соотношениях между структурными параметрами алифатических соединений различных классов и энтальпиями их растворения в н-гептане. В работе был разработан способ расчёта энтальпий фазовых переходов и энтальпий образования в конденсированном состоянии алифатических соединений при 298,15 К, основанный на соотношениях между энтальпиями испарения и сольватации в

н-гептане и зависимостях энтальпий растворения от длины алкильной цепи растворяемого соединения.

Выводы диссертации являются достоверными и обоснованными. Результаты получены с использованием современных экспериментальных методов.

По тексту диссертации имеются замечания:

1. Во введении требуется доработать разделы «цель работы», «новизна» и «практическая значимость», «теоретическая значимость» с тем, чтобы они коррелировали с заключением, по ключевым словам,; способ, схема, подход, - а также по определяемым в работе параметрам. Требуется уточнение к фразе «прошли проверку Национального института стандартов и технологий США».

2. В литературном обзоре желательно пояснить, почему ранее разработанная аддитивная схема расчёта энтальпии сольватации ароматических соединений не может быть использована для алифатических производных.

3. В экспериментальной части нужно привести метрологические характеристики применяемого экспериментального метода транспирации, а также оценку точности проведённых квантово-химических расчётов.

4. В обсуждении результатов на рисунках и в таблицах с литературными данными желательно указывать их источник, тем более, что в приложении есть таблицы с такой информацией.

5. На каждом рисунке и в таблице с собственными данными автора должно быть это указано и дана ссылка на свою работу, где эти данные опубликованы. Кроме того, в подписях к рисункам должно быть дано описание для каждого типа приведённых экспериментальных точек, обозначенных разными символами.

В целом автором проделана большая работа, в том числе и экспериментальная. Определено большое количество данных по энтальпиям испарения, сублимации и растворения при предельном разбавлении

алифатических соединений различных классов. Полученные данные в совокупности с имеющимися литературными данными обобщены и на этой основе разработаны новые способы определения энтальпии фазовых переходов алифатических соединений.

Диссертационная работа написана на 194 страницах, содержит введение, 3 главы с литературным обзором, экспериментальной частью и обсуждением результатов, заключение, 21 таблица, 22 рисунка, список цитируемой литературы с 531 ссылкой на литературные источники и публикации автора по теме диссертации, приложение с экспериментальными данными на 50 страницах.

Саматовым А.А. опубликовано по теме диссертации 5 статей в рецензируемых международных научных журналах с высоким рейтингом, индексируемых в WoS и Scopus. Работа апробирована на международных и российских научных конференциях. Рецензия положительная. Актуальность и новизна не вызывают сомнений, тема работы базируется на основных традиционных вопросах кафедры.

С отзывом на работу и автореферат выступил к.х.н., доцент Мухаметзянов Т.А.:

В диссертационной работе Саматова А.А. разрабатываются новые способы определения энтальпий испарения, сублимации и плавления при 298,15 К, подходящих для алифатических соединений. Поскольку алифатические соединения имеют огромное практическое значение, разработка новых способов определения стандартных термодинамических параметров, которые необходимы для расчёта теплового баланса производства этих веществ, а также определения параметров процессов очистки веществ является **актуальной** задачей.

Разрабатываемые в диссертационной работе способы основаны на применении метода калориметрии растворения. Согласно этому методу, энтальпия испарения и сублимации вещества при 298,15 К может быть

найдена из энтальпий растворения и энтальпии сольватации в одном и том же растворителе. Энтальпия растворения является экспериментальной величиной, а энтальпия сольватации-расчётной. В работе разрабатывается аддитивная схема расчёта энтальпии сольватации в *n*-гептане. В работе обосновывается как выбор растворителя, так и выбор энтальпии сольватации в качестве аддитивной функции.

Впервые были получены экспериментальные данные по энтальпиям растворения 120 алифатических соединений в *n*-гептане. Показано, что существует зависимость между энтальпией растворения жидких гомологов от числа атомов углерода в молекуле. На основе разработанной аддитивной схемы и применении калориметрии растворения был предложен способ определения энтальпий испарения и сублимации алифатических соединений при 298,15 К. Предложенный способ был применён для определения энтальпий испарения 46 соединений, которые не были изучены ранее.

Всё вышесказанное определяет **научную новизну** диссертационной работы Саматова А.А. и свидетельствует о **теоретической значимости** разработанных способов определения стандартных термодинамических данных. **Практическая значимость** рецензируемой работы заключается в большом объёме полученных экспериментальных данных, которые имеют как самостоятельное значение, так и могут быть использованы для дальнейших термохимических расчётов.

Диссертационная работа состоит из введения и 3 глав, перечня основных результатов и выводов, приложения и списка литературы из более чем 500 источников. Текст диссертации представлен на 217 страницах, и включает в себя 21 таблицу и 18 рисунков.

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

1. Нет согласованности в тексте, присутствуют небольшие замечания к литературному обзору, формулировки некоторых выводов можно считать неудачными.

2. Название диссертации не раскрывает полностью суть работы.
3. Во многих местах автореферата и диссертационной работы присутствуют орфографические ошибки.
4. Большинство ссылок диссертации относится к приложению, где приводятся табличные данные. Вероятно, стоит продумать возможность отдельного списка литературы основного текста и списка литературы приложения.

Перечисленные замечания не влияют на положительную оценку работы. В диссертационной работе Саматова Айзата Алмазовича получены достоверные и значимые результаты на основе экспериментальных и теоретических методов, обладающие новизной, научной и практической ценностью.

Представленная диссертационная работа Саматова Айзата Алмазовича 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 Саматова Айзата Алмазовича на тему «Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К», 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 Саматова А.А. посвящена разработке новых способов определения термохимических параметров процессов фазовых

переходов. Термохимические параметры процессов испарения и сублимации имеют большое фундаментальное и прикладное значение. Знание термохимии фазовых переходов (испарения/сублимации и плавления) необходимо для расчёта тепловых эффектов химических реакций, энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий, энергии образования в газовой фазе, проверки квантово-химических расчётов. Прикладной аспект термохимических параметров фазовых переходов заключается в предсказании растворимости соединений, расчёте оптимальных температур процессов их разделения и в оценке концентрации вещества в атмосфере.

В течение последних двух столетий для определения энтальпий испарения/сублимации был разработан ряд прямых (калориметрических) и косвенных (по зависимостям давления пара от температуры) экспериментальных методов. Тем не менее, большинство методов измерения термодинамических параметров процессов испарения и сублимации применимы только к летучим соединениям (с давлением насыщенного пара >1 кПа). Для таких соединений, как правило, не наблюдается расхождений в результатах различных исследовательских групп. Для труднолетучих соединений хорошо себя зарекомендовали такие методы, как метод Кнудсена, микровесы, транспирация и термогравиметрический анализ. Однако следует отметить, что качество результатов этих методов в большой степени зависит от квалификации исследователя, использующего соответствующий прибор. Измерение труднолетучих соединений требует температур на 100-200 К выше 298,15 К. В таком случае возникает необходимость пересчёта полученных величин к 298,15 К с использованием уравнения Кирхгофа, для применения которого необходимо знание теплоёмкостей веществ в газообразном и конденсированном состоянии. При этом экспериментальное определение теплоёмкости веществ в газовой фазе возможно лишь для самых простых молекул (например, метана). Результаты классических конвекционных методов также сильно зависят от чистоты исследуемых образцов. Каждый из этих факторов в разной степени влияет на

величину энтальпии испарения/сублимации. Поэтому часто наблюдаются расхождения в результатах различных исследовательских групп. Таким образом, разработка альтернативных методов определения энтальпий фазовых переходов при 298,15 К, которые лишены описанных ранее недостатков, является **актуальной** темой исследования.

Практическая значимость и ценность научной работы соискателя.

Полученные в работе температурные зависимости давления насыщенного пара могут быть использованы при расчёте параметров равновесия «жидкость-газ» необходимых для очистки веществ методами ректификации. Измеренные величины энтальпий растворения алифатических соединений в *n*-гептане могут быть использованы для оценки растворимости твёрдых органических веществ.

Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных, полученных различными методами, а также сопоставлением с литературными величинами. Материалы диссертационной работы опубликованы в специализированных журналах.

Личное участие автора заключается в осуществлении калориметрических измерений теплот растворения алифатических соединений в *n*-гептане, в очистке и осушке растворителя и растворяемых веществ, измерении давления насыщенного пара веществ в широком температурном диапазоне методом транспирации, в газохроматографическом анализе чистоты исследуемых веществ, в математической обработке экспериментальных данных, в сборе и анализе литературных данных, в обобщении полученных результатов совместно с научным руководителем; а также в подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1) Nagrimanov, R.N. Thermochemical properties of mono- and di-cyanoaromatic compounds at 298.15 K / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, A.V. Buzyurov, A.G. Kurshev, M.A. Ziganshin, D.H. Zaitsau, B.N. Solomonov // Thermochim. Acta. – 2018. – Vol. 668. – P. 152-158.

2) Nagrimanov, R.N. Improving the method of solution calorimetry for evaluation of the enthalpies of phase transitions and condensed state enthalpies of formation / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, D.H. Zaitsau, B.N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. – 2019. – Vol. 128. – P. 141-147.

3) Nagrimanov, R. N. Additive scheme of solvation enthalpy for linear, cyclic and branched-chain aliphatic compounds at 298.15K / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, B.N. Solomonov // J. Mol. Liq. – 2019. – Vol. 292. – P. 111365.

4) Samatov A.A. Vaporization/sublimation enthalpies of mono- and dimethyl-esters estimated by solution calorimetry method / Samatov A.A., Nagrimanov R.N., Miroshnichenko E.A., Solomonov B.N. // Thermochim. Acta. – 2020. – Vol. 685. – P. 178529.

5) Nagrimanov, R. N. Additive scheme of solvation enthalpy for halogenated aliphatic hydrocarbons at 298.15 K / R.N. Nagrimanov, A.A. Samatov, B.N. Solomonov // Thermochim. Acta. – 2022. Vol. 710 – P. 179155.

Результаты работы также изложены в 10 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 Саматова А.А. «Термохимия фазовых переходов и сольватации алифатических соединений при 298,15 К» соответствует пунктам 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», 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» и 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и

кристаллизация» паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия (1.4.4. Физическая химия).

Диссертация Саматова А.А. 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 № 11 от 19 мая 2022 года). Присутствовал: 21 человек. Итоги голосования: «За» - 21, «Против» - нет, «Воздержавшихся» - нет.

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

Б.Н. Соломонов

Секретарь кафедры физической химии,
инженер

А.Р. Хабибуллина