

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Ильина Дмитрия Юрьевича
на тему: «Термодинамические свойства производных фурана и его
гидрированных аналогов»
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Ильина Дмитрия Юрьевича представляет собой объемное термохимическое исследование четырех гетероциклических соединений, посвященное прецизионным экспериментальным определениям теплоемкостей в области температур 5-350 К, физико-химических характеристик фазовых переходов, имеющих в этой области и стандартных энтальпий сгорания при 298.15 К. На основании полученных в работе экспериментальных данных и частично литературных рассчитаны термодинамические функции образования исследованных веществ в конденсированном и газообразном состояниях.

Выбор объектов исследования автором работы достаточно убедительно обоснован. Отобранные для исследования соединения являются весьма востребованными веществами, они широко используются в промышленности в качестве растворителей, пластификаторов, биотоплива, биологически активных веществ и т.д. Актуальность исследований Ильина Д.Ю. не вызывает сомнений, так как термодинамические свойства являются основой для расчетов теоретически достижимых технологических показателей и движущих сил, определяющих направление и скорость протекания производственных процессов (кристаллизации, ректификации, экстракции и др.). Диссертантом для четырех 2-метилзамещенных производных фурана и тетрагидрофурана получен широкий спектр надежных взаимно согласованных физико-химических характеристик: теплоемкости; абсолютные энтропии; изменения энтальпий и энергий

Гиббса в интервале температур 5-350 К; температуры, энтальпии, энтропии фазовых переходов; а также функции образования веществ ($\Delta_f H_m^0$, $\Delta_f S_m^0$, $\Delta_f G_m^0$) при 298.15 К. Диссертационная работа включена в программу «Химическая термодинамика и материаловедение» и выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ. Исследования Ильина Д.Ю. являются актуальными, своевременными и имеют как научное, так и прикладное значение.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава I), экспериментальной части (глава II), результатов и их обсуждения (глава III), заключения, списка цитируемой литературы (109 работ) и приложения. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 43 таблицы.

Во введении обоснована актуальность работы, поставлена цель исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы. Обосновывается выбор объектов исследования: четырех соединений (2-метилпроизводных фурана и тетрагидрофурана).

Глава I представляет собой краткий, но достаточно информативный обзор имеющихся к настоящему времени литературных данных по современным методам получения, областям использования и физико-химическим свойствам исследованных в работе соединений. Проведенный анализ показал малочисленность, фрагментарность и необходимость их уточнения. Низкотемпературные теплоемкости, необходимые для расчета основных термодинамических функций в конденсированных состояниях, отсутствуют для всех объектов исследования (за исключением 2-метилфурана). Надежные данные по энтальпиям образования имелись для двух соединений (2-метилфурана и тетрагидрофурилового спирта), для 2-тетрагидрофурана и 2-фурфуриламина эти характеристики определены диссертантом впервые.

Литературный обзор в основном ориентирован на: 1) обоснование выбора объектов исследования; 2) сравнительном анализе литературных данных по термодинамическим свойствам объектов исследования.

Глава II включает подробное описание выбранных экспериментальных методов проведения исследований. Для получения экспериментальных данных автор использовал две прецизионные калориметрические методики.

Измерения низкотемпературных теплоемкостей проведены на автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре (производство ВНИИФТРИ). В диссертационной работе приведена теплоемкость при постоянном давлении. Используя литературные данные автором проведена оценка отличия теплоемкости при давлении насыщенного пара от теплоемкости при постоянном давлении. Она составила в среднем менее 0.01% для всех соединений, что находится за пределами погрешностей определения теплоемкостей. Однако следует отметить, что поправка на испарение образца в свободное пространство в контейнере автором не учитывалась и, похоже, не оценивалась. Несмотря на это, средняя величина погрешности определения теплоемкости в азотной температурной области составила 0.2-0.3%, что соответствует современному уровню измерения теплоемкости. Указанная точность подтверждена градуировкой установки по эталонным образцам меди и *n*-гептана. Таким образом, полученные автором экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости следует считать надежными.

Полученные данные были аппроксимированы степенными полиномами, а экстраполяция экспериментальных значений теплоемкости к 0 К ($T \rightarrow 0$ К) проведена на основе закона Дебая. Расчет абсолютных энтропий изученных в работе гетероциклических соединений был проведен автором по формуле Дебая с использованием подгоночных коэффициентов.

С использованием вакуумной адиабатической установки, автором определены температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов в изученной температурной области.

На основе данных о теплоемкостях, аппроксимированных уравнениями, и величин энтальпий и энтропий фазовых переходов автором впервые получены значения абсолютных энтропий, а также изменения энтальпий и энергий Гиббса ($S_m^0(T)$, $\Delta_0^T H_m^0$, $\Delta_0^T G_m^0$) в температурном интервале 0 - 350 К. На основе значений абсолютных энтропий исследованных гетероциклических соединений и энтропий исходных реагентов в их стандартных состояниях рассчитаны стандартные энтропии образования веществ в конденсированном состоянии при $T = 298.15$ К.

Определение энергии сгорания исследуемых соединений автор проводил в прецизионном калориметре типа Диккинсона с изопериболической оболочкой. В диссертации дано подробное описание установки, методика определения энергии сгорания и обработка полученных результатов (оценка и определение поправок, для получения величин энтальпий сгорания). В диссертации отмечается, что исследованные соединения – летучие жидкости, часто легковоспламеняющиеся, легко полимеризующиеся, а также легко образующие взрывоопасные пероксиды при контакте с кислородом. Эти свойства исследуемых соединений потребовали от автора подбора специальных условий сжигания и подготовки образца перед исследованием. Опытным путем были найдены оптимальные соотношения навески образца и вспомогательного вещества; оптимальное расположение ампулы с образцом и вспомогательного вещества в тигле; найдено оптимальное начальное давление кислорода в бомбе (3.04 МПа). На основании полученных данных по калориметрии сгорания были рассчитаны стандартные энергии и энтальпии сгорания и образования исследованных соединений при 298.15 К.

Следует отметить, что после проведения калориметрического опыта автором гравиметрическим методом проводился анализ продуктов сгорания вещества на оценку полноты сгорания образца. Этот анализ позволял также судить о чистоте исследованного образца. Вообще в работе большое внимание уделено очистке исходных веществ и определению содержания примесей в исследованных образцах. По совокупности приведенных автором сведений по очистке исследованных образцов, характеристикам их чистоты (не менее 99.8 % содержания основного соединения), по организации и проведению эксперимента, считаю, что данные соискателя являются достоверными.

Глава III посвящена подробному описанию определения экспериментальных данных: отработке методик работы с этими веществами, подготовке к эксперименту, способам и подходам к проведению опытов, тонкостям обработки и анализу полученных результатов.

В работе автором изучен температурный ход теплоемкости и фазовые переходы четырёх гетероциклических веществ в широком интервале температур 6–350 К. До настоящего момента в литературе имелись данные по определению теплоемкости 2-метилфурана в области 5–310 К и 2-метилтетрагидрофурана в области его практического использования 280–330 К. Теплоемкости 2-тетрагидрофурфурилового спирта и 2-фурфуриламина вообще отсутствуют, в этой работе они определены впервые.

Подробное исследование теплоемкости в температурной области, охватывающей твердую и жидкую фазы, позволило помимо области плавления изучить твердофазные переходы. Обнаруженные фазовые переходы разнообразны по своей природе и характеристикам, и также представляют научный интерес, являясь базой дальнейшего исследования другими методами и выявления причин существования этих переходов. Гетероатом в метильном заместителе производных

фурана и тетрагидрофурана существенно влияет на свойства веществ. Так, тетрагидрофурфуриловый спирт, автору так и не удалось закристаллизовать. Наличие аминогруппы в 2-фурфуриламине приводит к некоторым аномалиям его свойств, а именно энантиатропному твердофазному переходу на кривой теплоёмкости. В рамках концепции «порядок-беспорядок» автором проведена предположительная интерпретация природы этого превращения. Сопоставляя полученные значения энтропий плавления и твердофазного перехода, автор делает вывод, что энантиотропный твердофазный переход вызван нарушением ориентации относительно одной из молекулярных осей, а именно началом осевого «вращения» вокруг С–С связи при температуре перехода, что подтверждается и литературными данными рентгеноструктурного анализа этого соединения.

Полученные для всех соединений прецизионные значения теплоемкостей и термодинамических характеристик фазовых переходов необходимы как в теоретических исследованиях, так и в практических разработках промышленных технологий.

В работе впервые определены энтальпии образования 2-метилтетрагидрофурана и 2-фурфуриламина и в конденсированном состоянии при $T = 298.15$ К. Полученное экспериментальное значение энтальпии образования 2-фурфуриламина позволило квантово-химическим методом подтвердить димеризацию в газовой фазе и оценить степень димеризации этого соединения.

Полученные в работе низкотемпературные теплоемкости позволили впервые найти абсолютные энтропии исследованных соединений и, с частичным привлечением литературных данных, получить полный набор термодинамических функций образования исследованных соединений в конденсированном состоянии при 298.15 К. Используя литературные данные по давлению насыщенного пара и результаты квантово-химических расчетов для 2-метилфурана, 2-

метилтетрагидрофурана и тетрагидрофурурилового спирта термодинамические функции образования были рассчитаны и для идеального газового состояния при 298.15 К. В результате проведена оценка термодинамической стабильности исследованных гетероциклических соединений в широком температурном интервале, что позволяет оптимизировать технологические процессы, где участвуют эти соединения.

Раздел **Приложение** содержит 22 таблицы полученного экспериментального материала и результатов обработки данных. К сожалению в этом разделе я не нашел таблиц, отражающих данные газового анализа продуктов сгорания.

Следует отметить, что работу отличает тщательность и аккуратность проведения эксперимента и обработки данных, а также четкость анализа и сравнения полученных результатов с имеющимися в литературе. Полагаю, что полученные в настоящей работе экспериментальные данные заслуживают полное доверие. Кроме того, опыт показывает, что прецизионные термодинамические данные, полученные школой, представляющей оппонлируемую работу, могут выступать в качестве основы при выполнении новых научных исследований.

По результатам работы сделаны доклады на российских и международных конференциях и опубликованы 4-е статьи в научных журналах. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

Однако по содержанию и оформлению диссертации можно сделать некоторые замечания:

- 1) проводился ли анализ на содержание воды в исследованных образцах;

- 2) все исследованные в работе вещества – жидкости. Вводилась ли поправка на испарение в контейнере при возрастании температуры при измерении теплоемкости?
- 3) Как определялись термодинамические функции энантиотного твердофазного перехода?
- 4) При сгорании исследованных соединений методом бомбовой калориметрии использовались большие количества вспомогательного вещества. Каким образом это сказывалось на ошибке определения термохимических величин?
- 5) На основании энтальпии образования 2-фурфуриламина автор оценил величину группового вклада $\Delta_f H_m^0(l)$ на группу $(C - (H)_2(N)(C_d))$, отсутствующего в аддитивной схеме Бенсона, однако, чтобы оценить надежность полученной величины вклада, хорошо было бы рассчитать энтальпию образования для какого-либо соединения, содержащего эту группу и имеющего экспериментальное значение энтальпии образования.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертации. К защите представлена актуальная работа, представляющая цельное законченное и практически значимое исследование. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ильин Дмитрий Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
декан химического факультета,
заведующий кафедрой физической химии
химического факультета Национального
исследовательского Нижегородского
государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

Маркин Алексей Владимирович

05.12.2023

Контактные данные:

Тел.: (831) 462-32-20; e-mail:
Специальность 1.4.4 (02.00.04) – Физическая химия

Адрес места работы:
603022, Нижний Новгород,
пр-т Гагарина 23/5,
ННГУ им. Н.И. Лобачевского