

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»

Надежные термодинамические константы веществ представляют собой большую ценность как для науки, так и технических приложений. Получение таких данных и составляет содержание диссертационной работы Ильина Дмитрия Юрьевича. Работа посвящена экспериментальному изучению некоторых калориметрических и термических свойств ряда производных фурана и его гидрированных аналогов. С использованием всей совокупности полученных экспериментальных данных и частичным привлечением литературных данных, были получены термодинамические функции образования ($\Delta_f H_m^0$, $\Delta_f S_m^0$, $\Delta_f G_m^0$) исследованных соединений.

Объекты исследования 2-метилзамещенные производные фурана и тетрагидрофурана имеют широкое применение в ряде отраслей промышленности, однако, физико-химические характеристики этих соединений часто отсутствуют или требуют уточнения и исправления.

Калориметрические исследования, проведенные в работе, несомненно, имеют теоретическую и практическую значимость. Название диссертации отвечает её содержанию и отражает поставленные автором цели. Определение оптимальных условий протекания химических реакций образования исследованных соединений и создание новых технологий производства этих материалов должны базироваться на надежных термодинамических данных. Тема диссертации, несомненно, актуальна в научном и прикладном отношении.

Работа выполнена в рамках программы «Химическая термодинамика и материаловедение» (№ гос. Регистрации АААА-А16-121031300039-1), при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90121) «Термодинамические характеристики некоторых производных фурана и их гидрированных аналогов».

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), выводов, списка цитируемой литературы (109 ссылок) и приложения. Текст диссертации изложен на 136 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 43 таблицы. Приложение содержит 22 таблицы экспериментального материала.

В введении автор обосновал актуальность работы, сформулировал цель исследования, научную новизну и практическую значимость, обосновал выбор объектов исследования.

Основному содержанию диссертации предшествует литературный обзор по теме исследования выбранных объектов, в котором в достаточно полной степени описаны и проанализированы методы получения, использования и имеющиеся на настоящий момент физико-химические характеристики объектов исследования. На основании проведенного анализа диссертант сформулировал задачи собственного исследования, относящиеся к изучению термодинамических характеристик производных фурана и его гидрированных аналогов в широкой области температур.

Вторая глава диссертации содержит описание калориметрических методов и установок, выбранных для изучения термических свойств соединений. В исследованиях Ильина Д.Ю. использовалось высокоточное оборудование и современные методики обработки экспериментальных данных.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии на автоматизированной установке, сконструированной во ВНИИФТРИ, определены теплоемкости четырех соединений в области температур от 5 до 350 К. Подробно описана обработка, полученных данных, оценены возможные погрешности. Непосредственным результатом измерений методом вакуумной адиабатической калориметрии была теплоемкость вещества, находящегося в равновесии со своим насыщенным паром. Для получения изобарной теплоемкости, которую приводит автор в работе, проведена оценка различия между этой теплоемкостью и теплоемкостью на линии насыщения, она составляет менее 0.01 % для всех соединений. Надежность работы калориметрической установки проверена путем измерения теплоемкости эталонных образцов меди и н-гексана в интервале 5-350 К. Полученные данные согласуются в пределах 0.2 % с данными метрологических работ на большей части азотного температурного интервала. Установка позволяет изучать фазовые переходы.

Энергии сгорания при 298.15 К двух соединений определены с использованием прецизионного калориметра типа Диккинсона с изопериболической оболочкой. Автор подробно описал сложную обработку полученных данных, оценку и определение большого количества вводимых поправок.

Автор диссертации хорошо овладел методиками измерений, понимает пределы возможностей установок и тонкости обработки данных.

Третья глава диссертации включает результаты экспериментального исследования выбранных соединений и их обсуждение.

Большое внимание уделено очистке объектов исследования. Для оценки их чистоты в работе привлечены три независимых метода: ГЖХ-анализ, фракционное плавление и анализ газообразных продуктов сгорания веществ в бомбе на содержание CO_2 . Чистота исследованных в работе соединений составляла не менее 99.8 %.

Для каждого вещества в работе приведена важная информация, иллюстрирующая особенности его поведения в ходе калориметрического эксперимента. Так, установлено, что даже при медленном охлаждении (со скоростью $(1-4) \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$) 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидрофурфуриловый спирт образуют метастабильные фазы, в которых имеют место переходы G-типа. При выдерживании образца 2-метилтетрагидрофурана при температуре близкой к температуре плавления автору удалось получить кристалл этого образца. Подобный способ для тетрагидрофурфуурола не подошел. Автор не получил это соединение в кристаллическом состоянии. Чистый 2-метилфуран при охлаждении сразу кристаллизуется, не образуя метастабильных фаз, хотя в ряде литературных источников отмечается стеклование этого соединения. Скорее всего, изучаемые в этих работах образцы содержали примеси, которые и вызывали стеклование.

Полученные данные по теплоемкости автор аппроксимировал степенными полиномами; экстраполяцию к нулю проводил по формуле Дебая с использованием подгоночных коэффициентов.

Определение теплоемкости в широкой области температур (5-350) К позволило изучить твердофазные переходы и плавление соединений, получить их термодинамические характеристики. Очень интересен твердофазный переход в 2-фурфуриламине. На основании проведенного анализа полученных в работе результатов по энтропиям плавления и перехода в рамках концепции «порядок-беспорядок» автор определил характер перехода как начало внутримолекулярного осевого вращения вокруг С - С связи в твердой фазе соединения. Этот вывод нашел подтверждение в недавней работе по рентгеноструктурному анализу 2-фурфуриламина.

На основании полученных в работе данных, автором впервые (за исключением 2-метилфурана) найдены 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 простых веществ в их стандартных состояниях рассчитаны стандартные энтропии образования изученных соединений в конденсированном состоянии при 298.15 К.

Найденное значение энтропии образования 2-метилтетрагидрофурана позволило в результате квантово-химических расчетов выяснить причины расхождения между интерпретациями псевдовращения пятичленного кольца 2-метилтетрагидрофурана, которые имеются в литературе.

Проведенный автором анализ работ по определению энтальпий образования исследованных в работе соединений выявил две работы, где энтальпии образования двух соединений (тетрафурфурилового спирта и 2-метилфурана) выполнены с высокой степенью точности. Данные по энтальпиям образования 2-метилтетрагидрофурана и 2-

фурфуриламина – отсутствовали, поэтому эти характеристики были определены в работе методом сжигания образцов в кислороде и получены впервые. Изучаемые соединения легко полимеризуются и легко образуют взрывоопасные пероксиды при контакте с кислородом, что потребовало от автора подбора специальных условий сжигания и подготовки образца перед исследованием.

Полученное экспериментальное значение энтальпии образования 2-фурфуриламина позволило автору оценить величину группового вклада $\Delta_f H_m^0(l)$ на группу $(C-(H)_2(N)(C_d))$, отсутствующего в аддитивной схеме Бенсона, что может быть в дальнейшем использовано для прогнозирования энтальпии образования соединений, содержащих эту группу. Надо отметить, что вклады групп, содержащих атом азота, весьма малочисленны в схеме.

Комплекс полученных в работе экспериментальных результатов с использованием литературных данных позволили получить автору термодинамические функции образования при 298.15 К в конденсированном и идеальном газовом состояниях изученных в работе соединений.

Следует отметить, что все определенные в работе физико-химические величины статистически обработаны и приведены с погрешностями.

Полученные в работе данные в большинстве своём являются первыми определениями и вносят вклад в расширение имеющейся базы термодинамических данных, необходимых при создании новых технологий производства этих материалов, изучении условий протекания химических реакций с их участием, решении многих научных задач, где должны использоваться надежные данные по термодинамическим свойствам этих соединений.

Результаты работы доложены на российских и международных конференциях и опубликованы в 4-х статьях 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) Из текста диссертации и реферата не ясно, как вводилась поправка на балластную емкость при определении термодинамических характеристик энантиотропного перехода в 2-фурфуриламине.
- 2) К какому роду (типу) можно отнести обнаруженный твердофазный переход в 2-фурфуриламине.
- 3) На основании каких фактов установлена высокая точность определения энтальпий образования тетрафурфурилового спирта и 2-метилфурана в литературных работах. Возможно, при наличии чистых образцов этих соединений следовало бы повторить эти определения.

- 4) В текстах диссертации и реферата встречаются немногочисленные опечатки, грамматические ошибки и погрешности в оформлении.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4– «Физическая химия» а именно следующему направлению: Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов (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, на соискание ученой степени доктора 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:
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
кафедры минералогии геологического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Огородова Любовь Петровна

01.12.2023

Контактные данные:

Тел.(раб.): 8(495)9391349 ;

e-mail: logor48@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена кандидатская диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские Горы, 1, стр.1, МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет.

Тел.(раб.): 8(495)9391349;

e-mail: mineral.geol.msu@yandex.ru