

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ильина Дмитрия Юрьевича «Термодинамические свойства производных фурана и его гидрированных аналогов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4–физическая химия (химические науки)

Рукопись изложена на 136 страницах, включает 35 рисунков, 43 таблицы, 44 страницы приложения. Список литературных источников содержит 109 наименований.

Содержание работы представлено в форме введения, обзора литературы, методов исследования (экспериментальной части), результатов и обсуждения, рекомендаций по дальнейшим исследованиям, заключения, выводов и приложения.

Термодинамические свойства, по сути, являются паспортом веществ, определяющим способы их получения, применения, а также стабильность и химическое поведение в широком температурном диапазоне. Получение достоверных и взаимно согласованных данных по термодинамическим свойствам представляется важнейшей задачей химической науки. В качестве объектов исследования автором были выбраны производные фурана и его аналоги, которые имеют промышленное значение, в частности, как растворители, пластификаторы, высокооктановые добавки к моторным топливам и др. Несмотря на широкое применение в промышленности, физико-химические и термодинамические свойства этих веществ изучены в узком интервале температур, требуют уточнения, или отсутствуют вовсе. Таким образом, целью диссертационной работы явилось

получение надежных термодинамических данных в широкой области температур для четырех 2-метилзамещенных производных фурана и тетрагидрофурана, что представляется **актуальным, своевременным и значимым** с научной и практической точек зрения. Для решения обозначенной проблемы были поставлены задачи оценки чистоты исследуемых веществ доступными методами; определения изобарной теплоемкости при температурах 5-350 К; характеристик фазовых переходов в этой области температур; определения энтальпии сгорания при 298.15 К; расчет термодинамических функций в области 5-350 К и термодинамических величин образования в конденсированном и газообразном состояниях при 298.15 К.

Диссертационная работа может быть охарактеризована, в основном, как экспериментальная. Для решения поставленных задач, автором использованы методы адиабатической и бомбовой калориметрии, а для решения некоторых частных задач методы фракционного плавления, ГЖХ-анализа и количественного элементного анализа продуктов сгорания.

Во введении обозначена актуальность диссертационной работы, ее новизна, область практического применения; сформулированы цель и задачи исследования, перечислены объекты изучения. Указан вклад автора в выполненную работу основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (**Литературный обзор**) проведен краткий анализ способов получения и практического использования, а также современного состояния физико-химических исследований выбранных для изучения веществ. В сжатой форме, но достаточно убедительно показано, что публикации по термодинамическим характеристикам

производных фурана и тетрагидрофурана малочисленны, а для 2-фурфуриламина полностью отсутствуют.

Во второй главе диссертационной работы (**Методы исследований**) описаны два прецизионных классических метода термодинамических исследований. Это адиабатическая калориметрия с использованием адиабатического калориметра БКТ-3 в комплекте с управляющим блоком «Аksamит» и программным комплексом разработки ВНИИФТРИ и ИП «Малышев» и бомбовая калориметрия в калориметре типа Диккинсона. Особое внимание уделено конструкциям калориметров, методикам их применения, калибровки, способам математической обработки, расчета термодинамических величин из полученных экспериментальных данных и оценки их достоверности. Отдельный раздел 2 главы содержит классификацию фазовых переходов, хотя он должен бы находиться в обзоре литературы. Здесь же представлены способы экспериментального определения характеристик фазовых переходов и чистоты образцов. Отдельно рассматривается приведение термодинамических функций к стандартным условиям.

Глава третья (**Результаты и обсуждение**) является основной в диссертационной работе и содержит описание очистки, экспериментальных исследований теплоемкостей, энтальпий сгорания и фазовых переходов и расчета термодинамических свойств в соответствии с индивидуальными особенностями каждого вещества и обсуждения полученных результатов.

Научная новизна и степень достоверности проведенных исследований не вызывают сомнений: впервые проведены измерения низкотемпературной молярной теплоемкости в интервале температур 5-350 К для 2-фурфуриламина, 2-метилтетрагидрофурана и 2-тетрагидрофурфуурола; определены характеристики и особенности фазовых переходов 2-фурфуриламина, 2-метилтетрагидрофурана и 2-тетрагидрофурфуурола, уточнены температура, энтальпия и энтропия

плавления 2-метилфурана; для 2-фурфуриламина, 2-метилтетрагидрофурана и 2-тетрагидрофурфуrolа рассчитаны термодинамические функции (энтропия, приращение энтальпии и свободная энергия Гиббса) для температур до 350 К; энтальпии сгорания 2-фурфуриламина и 2-метилтетрагидрофурана при 298.15 К; для всех четырех изученных веществ получены функции образования в конденсированном виде, а для 2-метилфурана, 2-тетрагидрофурфуrolа и 2-метилтетрагидрофурана определены функции образования в газообразном состоянии; получено значение группового вклада $\Delta_f H_m^\circ(l)$ на группу C-(H)₂(N)(C_d), отсутствующее в схеме Бенсона. Проведено сравнение термодинамической стабильности и показано ее уменьшение в ряду 2-тетрагидрофурфуrolа → 2-метилтетрагидрофурана → 2-метилфурана → 2-фурфурилaмин.

Перечисленные результаты получены в результате использования прецизионных калориметрических методов по отработанным в течение многих лет и оригинальным методикам, как экспериментальных измерений, так и математической обработки полученных данных. Показано, что результаты экспериментальных исследований удовлетворительно коррелируют с расчетными величинами, полученными теоретическими методами. Выполненные исследования характеризуются высокой **теоретической и практической значимостью**, могут быть **рекомендованы для включения в справочники** по физико-химическим и термодинамическим свойствам веществ, а также использованы **для совершенствования технологий** получения и применения этих веществ в практике, а значение группового вклада $\Delta_f H_m^\circ(l)$ на группу C-(H)₂(N)(C_d) – для оценки энтальпий образования соединений, содержащих эту группу.

Основными положениями, выносимыми на защиту, обоснованно с точки зрения новизны и значимости являются абсолютные энтропии четырех производных фурана, групповой вклад $C-(H)_2(N)(C_d)$, отсутствующий в схеме Бенсона и гетерофазный переход в 2-фурфуриламине.

Выводы, в целом, соответствуют полученным в диссертационной работе результатам и выносимым на защиту положениям, однако могли бы быть расширены в соответствии с поставленными задачами.

Работа производит впечатление законченного научно-квалификационного, фундаментального исследования, выполненного на высоком современном научном уровне и, несомненно, имеющего хорошие прикладные перспективы.

По диссертационной работе имеются ряд замечаний и вопросов частного характера.

1. Как связаны цель работы и обзор литературы по методам получения производных фурана?
2. При постановке задач «п.5. Анализ... литературных данных» следовало бы поставить на первое место.
3. стр.7 «...имеют приоритет по достоверности и точности определения...» приоритет по отношению к чему? Это должно быть заключением экспертов!
4. на стр.20 в обзоре литературы неожиданно приведен вывод: «...определения низкотемпературной теплоемкости проведены в настоящей работе впервые»
5. В разделе 2.1 Методов исследования (2) приведены сведения из литературы по классификации фазовых переходов. Казалось бы, что это часть должна находиться в 1 главе Обзор литературы.
6. В разделе 2.2 описана вакуумная адиабатическая установка и алгоритм ее применения при измерениях теплоемкости. При этом не

указано, что данный прибор имеет название «Автоматический адиабатический калориметр БКТ-3» и паспорт. Этот прибор и программное обеспечение является разработкой ВНИИФТРИ (Малышев В.М.). При правильной калибровке и настройке он измеряет и рассчитывает теплоемкость в автоматическом режиме.

7. У изученных соединений обнаружены фазовые переходы в области низких температур. Они найдены Вами впервые?

8. Казалось бы, что Выводы должны быть более подробными и соответствовать поставленным задачам.

9. Часть надписей на рисунках выполнена на английском языке

10. Работа написана хорошим языком, однако имеется проблема с орфографией: н-р, на стр.43 имеется 8 лишних запятых.

Указанные замечания ни в какой мере не влияют на высокое качество и значимость 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:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник лаборатории термического анализа и калориметрии

«Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова

Российской академии наук (ИОНХ РАН)»

Гуськов Владимир Николаевич

05.12.2023

Контактные данные:

тел.: 7(495)775-63-85, доб. 237, e-mail: guskov@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

02.00.04– физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский пр., д.31, ИОНХ РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской

академии наук (ИОНХ РАН)

Тел.:8(495)952-07-87; e-mail: info@igic.ras.ru