

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.1.4.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 5/23
решение диссертационного совета
от 14 июня 2023 г. протокол № 2

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Крушевой Марии Анатольевне, представившей диссертационную работу на тему «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах» по научной специальности 1.4.4 Физическая химия, принята к защите 27 апреля 2023 года, протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.1.4.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 21 человека приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 532 А от «30» декабря 2021 г.

Соискатель Крушева Мария Анатольевна 1987 года рождения. В 2009 году Крушева (Стародубцева) Мария Анатольевна окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом № ВСГ 3587719, регистрационный номер 534 от 29 июня 2009 года.

В 2016 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Соискатель работает старшим преподавателем на кафедре Общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена на кафедре общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах» утверждена на заседании Ученого совета факультета естественных наук (протокол от «18» мая 2011 года №9). Научный руководитель профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, доктор химических наук Соловьев Сергей Николаевич.

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук, доцент **Тифлова Людмила Александровна**, доцент кафедры физической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

доктор химических наук, доцент **Новиков Александр Николаевич**, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Новомосковского института (филиала) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»;

доктор химических наук, профессор **Новоселов Николай Петрович**, директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 13 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 4 статьях, из них 3 – в журналах, индексируемых в Scopus/Web of Science.

Опубликованные работы общим объемом 54 страницы полностью отражают результаты, полученные в диссертации.

Опубликовано 9 научных работ на российских и международных конференциях.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет от 50 до 85%, заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов, написании работ.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Крушева М.А., Соловьев С.Н., Гуров А.А. Термодинамика растворения фуллерена C_{60} в бензоле и его моногалогенпроизводных / М.А. Крушева, С.Н. Соловьев, А.А. Гуров // Физико-химические характеристики растворов и неорганических веществ: сб. науч. тр. вып. 189. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – С. 65–69.

2. Akhapkina T.E. Thermochemistry of C_{60} fullerene solutions in benzene, toluene, o-xylene, and o-dichlorobenzene at 298,15 K / T.E. Akhapkina, M.A. Krusheva, S.N. Solov'ev, A.A. Firer // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – V. 91. – № 2. – P. 301–304. (Web of Science, Scopus).

3. Gurov A.A. Thermochemistry of Fullerene C_{60} Solutions in Toluene, o-Xylene and o-Dichlorobenzene / A.A. Gurov, M.A. Krusheva, S.N. Solovev, O.A. Oreshkina // Herald of the Bauman Moscow state technical university. Series Natural sciences. – 2019. – V. 84. – №3. – P. 89–95. (Web of Science, Scopus).

4. Solovyev S.N. Thermodynamic Characteristics of the Dissolution of Fullerene C_{60} in Benzene, Toluene, o-Xylene, o-Dichlorobenzene, and Carbon Disulfide at Different Temperatures / S.N. Solovyev, M.A. Krusheva, A.A. Gurov, V. Aiguzhin // Herald of the Bauman Moscow state technical university. Series Natural sciences. – 2020. – V. 90. – №3. – P. 107–118. (Web of Science, Scopus).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Официального оппонента, кандидата химических наук, доцента Тифловой Людмилы Александровны, доцента кафедры физической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания:

1. Описание использованных в работе образца фуллерена и растворителей слишком кратко. Для фуллерена было бы желательно указать какими методами была определена его чистота, а для растворителей следует привести не только марку, но и содержание основного вещества и фирму производителя.

2. Было бы целесообразно при описании калориметрического эксперимента указать на каких весах и с какой точностью проводилось взвешивание растворителей. Так, например, в диссертации в таблицах 2.1 – 2.7 масса растворителя приводится с точностью до 0,01 г, а в тексте на стр. 72 – 79 диссертации с точностью до 0,1 г.

3. Из текста не ясно, как определялась полнота растворения фуллерена в условиях калориметрического опыта, а также изменялась ли длительность главного периода опыта при переходе к другой температуре и при смене знака теплового эффекта.

4. Погрешность энтальпий растворения и фуллерена в растворителях, выраженная как ошибка воспроизводимости среднего результата, в ряде случаев несколько занижена. Для малых тепловых эффектов она должна быть увеличена с учетом калориметрической чувствительности, равной 6×10^{-3} Дж (см. с.7 автореферата). Например, в таблице 2.15 погрешность среднего значения энтальпии растворения C_{60} в сероуглероде составляет 0,3 %, а погрешность измерения теплоты лежит в пределах от 1 до 1,5 % в первой серии опытов.

5. В тексте диссертации и реферата встречается несколько неточностей и опечаток. В таблице 3 в автореферате и таблице 3.1 в диссертации перепутаны знаки величин энтальпий в четырех последних строках. К таблице 2 автореферата отнесена расшифровка

обозначений из таблицы 1. В таблицах 4 и 5 автореферата и в таблицах 3.2 и 3.3 диссертации энтальпия растворения фуллерена в толуоле при 308.15 К имеет разную погрешность. В таблице 1.6 диссертации пропущена ссылка на работу [175].

Высказанные замечания носят частный характер, не снижают значимости полученных результатов и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационного исследования.

В заключении указано, что диссертационная работа Крушевой Марии Анатольевны на тему: «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-исследовательской работой, выполненной автором самостоятельно на высоком экспериментальном уровне. Основные аспекты данного исследования могут быть интересны для специалистов в области физической химии фуллеренов и их растворов. Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Крушева Мария Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

2. Официального оппонента, доктора химических наук, доцента Новикова Александра Николаевича, заведующего кафедрой общей и неорганической химии Новомосковского института (филиала) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания:

1. При определении стандартной энтальпии растворения фуллерена в растворителях автор использует линейную экстраполяцию экспериментальных величин ΔH°_{sol} . На бесконечное разбавление, «принимая во внимание энтальпию растворения фуллерена при минимальной концентрации». Не ясно, как эта величина принималась во внимание, учитывая то, что растворение минимального количества фуллерена сопровождается минимальным тепловым эффектом, а полученная величина энтальпии растворения, вероятно, обладает наибольшей погрешностью.

2. Величина стандартной энергии Гиббса растворения фуллерена в растворителях рассчитана на основании литературных данных о растворимости C_{60} , однако в работе не указан источник этих данных, процедура расчета и методика определения погрешности полученной величины ΔG°_{sol} , на основе которой далее рассчитывается энтропия растворения, погрешность которой 1 Дж/моль·К вызывает сомнения.

3. Установленные автором зависимости энтальпии растворения и энтальпии переноса фуллерена из бензола в его производные от дипольного момента молекул растворителей желательнее было аппроксимировать и представить графически.

4. Общее положительное впечатление о работе несколько блекнет от стилистических ошибок, повторов и опечаток, имеющих в тексте диссертации (наиболее досадными, на мой взгляд, являются разные знаки энтальпии растворения фуллерена в растворителях при 298,15 К (табл.3.1 диссертации, табл.3 автореферата) и несоответствие истине вывода 3 заключения об экзотермичности всех найденных стандартных величин энтальпий растворения, что противоречит выводу 5 об изменении знака ΔH°_{sol} .

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не меняют общей положительной оценки диссертационной работы.

В заключении указано, что диссертационная работа Крушевой Марии Анатольевны на тему: «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых

его производных и сероуглероде при различных температурах», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, по уровню поставленных и решенных научных задач, новизне, объему и качеству экспериментальных данных, важности полученных термодинамических величин является законченной научно-квалификационной работой. Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Крушева Мария Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

3. Официального оппонента, доктора химических наук, профессора Новоселова Николая Петровича, директора института прикладной химии и экологии, заведующего кафедрой теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Отзыв положительный, в отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы.

По диссертационной работе и автореферату имеются следующие замечания:

1. При измерении результатов энтальпий растворения C_{60} в различных растворителях при различных температурах указана начальная температура опыта в Ом-ах. Внимательное чтение показывает, что автор отдельно указывает на данную особенность при описании методики проведения эксперимента и описании калориметрической установки. Почему на это обращается дополнительное внимание?

2. Немонотонную температурную зависимость растворимости автор аккуратно связывает с возможностью образовывать в растворах кластеры. Было бы целесообразным провести спектральный анализ полученных растворов, хотя качественно об этом можно судить и по измеренным величинам.

Высказанные замечания носят частный характер, не снижают значимости полученных результатов и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационного исследования. Работы этого направления существенно расширяют сложившиеся представления о межчастичных взаимодействиях в сложных системах, имеющих свою физико-химическую природу.

В заключении указано, что диссертационная работа Крушевой Марии Анатольевны на тему: «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области исследования физико-химических свойств фуллеренов. Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Крушева Мария Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

4. К.х.н., руководителя отдела продаж по ЦФО ООО «ЧебМед» Белова Алексея Владимировича.

В отзыве на автореферат отмечены перспективность выбранного направления исследований, практическая и научная важность работы. Отзыв положительный.

В качестве вопроса для обсуждения указано, что для более точного определения образующихся в результате взаимодействия частиц, возможно, следует провести спектральный анализ, а также отмечено, что дано достаточно краткое описание

использованных в работе образца фуллерена и растворителей. Желательно указать, какими методами была определена чистота фуллерена C_{60} .

В заключении отзыва отмечено, что диссертационная работа является законченной квалификационной работой, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

5. Д.х.н., профессора Колкера Аркадия Михайловича, главного научного сотрудника, руководителя группы «Структура и динамика структурных и ион-молекулярных систем» и **к.х.н., Иванова Евгения Викторовича**, старшего научного сотрудника лаборатории «Термодинамика растворов неэлектролитов и биологических веществ».

В отзыве на автореферат отмечается актуальность темы, практическая значимость, научная новизна и достоверность экспериментального материала. Отзыв положительный.

Замечаний по автореферату нет. В заключении отзыва отмечено, что диссертационная работа Крушевой Марии Анатольевны является законченной квалификационной работой, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

6. Д.х.н., профессора Офицерова Евгения Николаевича, профессора кафедры «Химия и технология биомедицинских препаратов» ФГБОУ ВО РХТУ имени Д.И. Менделеева.

В отзыве на автореферат отмечены интерес к выбранному направлению исследования, практическая и научная важность работы. Отзыв положительный.

По диссертационной работе и автореферату имеются следующие вопросы и замечания:

1) в работе приводятся обширные экспериментальные данные по величинам энтальпии растворения C_{60} в различных растворителях при различных температурах. Аномальная температурная зависимость растворимости объясняется образованием кластеров. А нельзя ли привлечь другое объяснение данной аномалии, используя данные литературы и логических рассуждений?

2) В автореферате говорится о точности определения величин энергий Гиббса растворения фуллеренов, о не приводятся данные о способе определения погрешности данных величин.

В заключении отзыва отмечено, что диссертационная работа является законченной квалификационной работой, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

измерены энтальпии растворения фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, хлорбензоле, бромбензоле, о-дихлорбензоле, сероуглероде при 298,15 К; энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К;

определены стандартные энтальпии растворения для всех исследованных систем;

получена полная термодинамическая характеристика растворения (стандартные энтальпии, энергии Гиббса и энтропии) в названных растворителях при 298,15К, для трех систем – при 288,15 и 308,15К;

установлены факт смены знака энтальпии растворения фуллерена C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле с минуса на плюс в интервале температур 298,15 – 308,15 К и корреляции между термодинамическими характеристиками растворения C_{60} и дипольными моментами молекул растворителей.

Теоретическая значимость исследования заключается в получении высокоточных и надежных термодинамических характеристик растворения фуллерена C_{60} в бензоле,

некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах, которые могут быть использованы в научных и практических целях в качестве справочного материала.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1) Впервые измерены энтальпии растворения C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298,15 К, измерены энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К, установлен факт смены знака энтальпии растворения в интервале температур 288,15 – 308,15 К;

2) Впервые получена полная термодинамическая характеристика растворения: стандартные величины энтальпий растворения $C_{60(к)}$ в семи растворителях при 298,15 К, стандартные термодинамические функции (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия) растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15, 298,15 и 308,15 К, термодинамические функции растворения C_{60} в бензоле, хлорбензоле и бромбензоле при 298,15 К;

3) Установлены корреляции между термодинамическими характеристиками растворения C_{60} и дипольными моментами молекул растворителей.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность полученных результатов обеспечивалась применением традиционного термодинамического метода измерений и современных методов термодинамических расчетов;

теория основана на известных и опубликованных данных и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации в области физикохимии растворов фуллеренов.

Выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнений и согласуются с современными представлениями о физико-химических свойствах растворов фуллерена C_{60} в различных растворителях при различных температурах, а также вопросами практического применения полученных данных для специалистов в области химии растворов фуллеренов.

Личный вклад соискателя состоит в поиске литературы по теме исследования, проведении экспериментов по изучению физико-химических свойств растворов, выполнении термодинамических измерений, вычислении энергии Гиббса и энтропии растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах. Совместно с научным руководителем проведено обсуждение результатов и написание научных публикаций.

По своему содержанию диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4 Физическая химия по 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. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования).

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача определения точных и надежных термодинамических характеристик растворения фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, хлорбензоле, о-дихлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при различных температурах.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденном приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 1523ст от 17.09.2021 г.

На заседания диссертационного совета РХТУ.1.4.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева 14 июня 2023 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Крушевой Марии Анатольевне.

Присутствовало на заседании 18 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 3, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали.

Результаты тайного голосования:

«за» - 15,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Проголосовали 3 члена диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции

«за» - 3,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Итоги голосования:

«за» - 18,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Председатель
диссертационного совета

д.х.н., проф. Назаров В.В.

Ученый секретарь
диссертационного совета

д.х.н., доц. Мурашова Н.М.

Дата «14» июня 2023 г.

