

ОТЗЫВ

о диссертации Крушевой Марии Анатольевны «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - физическая химия

Одним из важных и развивающихся направлений современной физической химии стало исследование растворов фуллеренов и их производных. Соединения фуллерена способны образовывать кластеры, представляющие интерес для исследования электронного строения, термодинамических и других свойств.

Для понимания особенностей поведения фуллерена необходимы надежные термодинамические характеристики растворения этих систем в различных растворителях и при разных температурах, что определяет актуальность этой работы.

Известны работы, в которых обнаружены закономерности растворения и сольватации фуллеренов. Данные же по аномальной температурной зависимости растворимости фуллерена C_{60} в органических растворителях единичны, либо их нет. Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в широком спектре растворителей при различных температурах представляют интерес для практического использования, а так же для физической химии растворов с целью понимания природы их образования.

Крушевой М.А. найдены термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах. Ею измерены энтальпии растворения фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, хлорбензоле, бромбензоле, о-дихлорбензоле, сероуглероде при 298,15 К, измерены энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К, получены стандартные энтальпии растворения для исследованных систем (стандартные энтальпии, энергии Гиббса и энтропии) в названных растворителях при 298,15К, для трех систем – при 288,15 и 308,15К, обнаружена смена знака энтальпии растворения фуллерена C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле с отрицательных значений на положительные в интервале температур 298,15 – 308,15 К. Проведен анализ

результатов на основе корреляции между полученными термодинамическими характеристиками растворения C_{60} и дипольными моментами молекул растворителей.

Диссертационная работа изложена на 126 страницах, имеются 10 рисунков, 34 таблицы. Список литературы составил 214 наименований, приведены выводы.

В работе обоснованы актуальность исследования, его теоретическая и практическая значимость, научная новизна, цели и задачи исследования, методы исследования, положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации, список публикаций.

В первой главе, стр. 8-49, приведены основные физико-химические свойства C_{60} , литературные данные о его растворимости в различных растворителях, данные о термодинамике фуллерена C_{60} . Доказана необходимость получения надежных данных по энтальпиям растворения C_{60} в различных растворителях при различных температурах.

Во второй главе, стр. 50-79, рассмотрены экспериментальные данные. В ней описаны методики, использованные при проведении экспериментов, изложены методы проведения эксперимента, схема калориметрической установки, характеристика использованных реактивов и растворителей, приведены результаты измерения энтальпий растворения C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, сероуглероде при 298,15 К, Результаты измерения энтальпий растворения C_{60} в толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при 288,15 К и 308,15 К, энтальпии растворения C_{60} в различных растворителях при разных температурах.

Третья глава, стр. 90-95, посвящена обработке и обсуждению результатов проведенных исследований. В ней помещены стандартные величины энтальпий растворения C_{60} в исследованных растворителях, данные по термодинамике растворения C_{60} в исследованных растворителях, а также изложены особенности сольватации C_{60} в исследованных жидкостях.

В заключении Крушевой М.А. сформулированы выводы.

Важно отметить, что Крушевой М.А. впервые измерены энтальпии растворения C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298,15 К, энтальпии растворения C_{60} в толуоле, о-

ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К, обнаружен факт смены знака энтальпии растворения в интервале температур от 288,15 К до 308,15 К; впервые получена полная термодинамическая характеристика растворения: стандартные величины энтальпий растворения $C_{60(k)}$ 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; а также найдена корреляция между термохимическими характеристиками растворения C_{60} и дипольными моментами молекул растворителей.

Принципиально важным результатом работы является измерение высокоточных и вычисление термодинамических характеристик растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах, которые на долгие годы будут служить в качестве справочного материала, необходимого для научного и практического применения. Установленные закономерности поведения фуллеренов в растворах (нелинейная концентрационная зависимость, изменение окраски раствора фуллерена от состава растворителя, связь теплоты растворения фуллеренов в органических растворителях с концентрацией) характеризуют поведение разбавленных растворов неэлектролитов. Термодинамические характеристики растворения фуллерена их сольватация позволят в дальнейшем создать и описать модель взаимодействия фуллерена с различными растворителями квантово-химическим и статистико-термодинамическими методами, что позволит выявить структурные особенности систем.

По теме работы опубликовано 13 печатных работ: 4 статьи, 3 из которых напечатаны в рецензируемых международных изданиях и 9 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

При сугубо положительной оценке полученных результатов работы хотелось бы выяснить:

— при измерении энтальпий растворения C_{60} в различных растворителях при различных температурах указана начальная температура опыта в Ом-ах.

Внимательное прочтение показывает, что автор отдельно указывает на данную особенность при описании методики проведения эксперимента и описании калориметрической установки. Почему на это обращается дополнительное внимание?

— немонотонную температурную зависимость растворения автор 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.

Выполненная работа является самостоятельным и законченным научным исследованием, в котором термодинамические измерения проведены на высоком уровне. Стоит иметь в виду, что низкая растворяющая способность требует проводить измерения тщательно и с высокой степенью достоверности (опыты по определению энтальпий растворения C_{60} в CS_2 измерялись автором в 0,5 – 1 Дж теплоты).

Представленная диссертация Марии Анатольевны Крушевой соответствует требованиям ВАК по паспорту специальности 1.4.4. – физическая химия пункта 2 – экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем; и пункта 4 – теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.

Работа Крушевой М.А. расширяет имеющиеся представления о физической химии растворов, что создает надежную основу для научного и практического использования результатов измерений, уровень которых возможен в условиях научной школы, созданной в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева на кафедре общей и неорганической химии рядом ученых этой кафедры в прошлом и успешно развивающим в нынешних условиях известным специалистом в области химической термодинамики профессором Сергеем Николаевичем Соловьевым.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы.

Важно отметить, что работы этого направления существенно расширяют сложившиеся представления о межчастичных взаимодействиях в сложных системах, имеющих свою физико-химическую природу.

Текст диссертации оформлен в соответствии с требованиями, аккуратно, несурзных выражений не обнаружено.

Диссертационная работа Крушевой Марии Анатольевны «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах» соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. в последней редакции 2017 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По объему выполненного исследования, надежности представленных данных, грамотного научного осмысления экспериментальных данных Крушева Мария Анатольевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Результаты работы Крушевой М.А. могут быть использованы для анализа поведения практически важных жидких систем, в научных лабораториях РАН, в научных лабораториях химических кафедр ВУЗ-ов, в учебных курсах по физической химии.

25 мая 2023 года

Официальный оппонент

Новоселов Николай Петрович,

директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, специальность 02.00.04 - физическая химия.

191186, Санкт – Петербург, ул. Большая Морская, 18

Тел / факс 8(812)315-06-65;

chemistry@sutd.ru, organika@sutd.ru



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»