

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Крушевой Марии Анатольевны на тему:

«Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60}

в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде

при различных температурах»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность избранной темы диссертации

Надёжные термодинамические данные широко используются для решения многих проблем теоретической и прикладной химии, поэтому их получение и анализ - являются актуальными задачами физической химии.

Особый интерес представляют фуллерены, класс веществ, изучаемый сравнительно недавно, свойства которых исследованы недостаточно и термодинамические характеристики весьма ограничены, а нередко и противоречивы. Интенсивное исследование этих систем обусловлено не только широчайшими возможностями их практического применения, но и некоторыми необычными термодинамическими, кинетическими, оптическими свойствами, в частности аномальной температурной зависимостью растворимости фуллеренов в различных органических растворителях, уменьшением парциального мольного объема при переходе в раствор и др.

Поэтому диссертационная работа Крушевой М.А., посвящённая определению термодинамических характеристик растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах актуальна и своевременна.

Краткая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 126 страницах печатного текста, иллюстрирована 10 рисунками, включает 34 таблицы и список литературы, состоящий из 214 наименований и имеет традиционную структуру – введение,

обзор литературы, экспериментальная часть, обработка и обсуждение результатов, выводы.

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулированы её конкретные цели и задачи, отмечена новизна и практическая значимость.

Первая глава является обзором литературы, в котором представлены общие сведения о физико-химических свойствах фуллеренов, методах их синтеза, разделения, анализа, химических свойствах и областях применения. Особое внимание уделено автором процессам растворения фуллеренов в различных неводных растворителях, аномальной температурной зависимости растворимости, имеющимся в литературе попыткам объяснения ее причин.

М.А. Крушевой систематизированы результаты исследования энтальпий растворения фуллерена C_{60} в органических растворителях и сделан вывод об отсутствии или недостаточной точности термодинамических данных, не позволяющие установить природу взаимодействий компонентов раствора и объяснить температурную зависимость растворимости. Вместе с тем, приведенные в главе 1 значения позволяют автору впоследствии провести анализ согласованности собственных результатов с наиболее надёжными литературными данными. В целом литературный обзор свидетельствует о владении автором информацией о состоянии и проблемах химии растворов фуллеренов, на его основе сделаны выводы, которые дают обоснование поставленным в работе задачам исследования.

Вторая глава диссертации содержит экспериментальную часть. Представлены характеристики используемых реактивов, методы их очистки и анализа, что исключительно важно при получении прецизионных значений термодинамических величин. Подробно описана конструкция использованного калориметра, методика термохимических измерений по определению теплового значения калориметра и энтальпий растворения, приведены погрешности измерений. Исследование тепловых эффектов стандартных термохимических процессов показало их хорошую согласованность с надёжными литературными данными. Автором убедительно показано, что использованное оборудование позволяет проводить прецизионные измерения. На основании этого можно сделать вывод о том, что диссертант профессионально владеет техникой сложного

и трудоемкого калориметрического эксперимента и методикой обработки экспериментальных данных, поэтому в диссертационной работе М.А. Крушевой получены надёжные термодинамические величины. Особо необходимо отметить, то, что, несмотря на сложность проводимых экспериментов, связанную с длительностью процесса растворения, малой величиной тепловых эффектов растворения, автором с приемлемой погрешностью получены воспроизводимые значения энтальпии растворения C_{60} в органических растворителях. Выполнено более 200 экспериментов по определению энтальпии растворения фуллерена в органических растворителях, не считая процедур определения теплового значения калориметра.

Глава 3 содержит результаты расчётов стандартных термодинамических функций растворения фуллерена в исследованных растворителях и на этой основе обсуждение особенностей сольватации фуллерена. Для объяснения наблюдаемых при растворении эффектов автор активно привлекает имеющиеся к настоящему времени модельные представления, в частности кластерную модель.

Интересным результатом работы являются установленные автором зависимости стандартных энтальпий растворения от величины дипольных моментов молекул растворителей.

В заключительной части Крушева М.А. формирует выводы о проделанной работе, свидетельствующие о решении поставленных в диссертационной работе задач.

Степень достоверности, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

1. Научные положения, выводы и рекомендации основываются на прецизионных экспериментальных данных, полученных автором на калориметрической установке тщательно градуированной, с учетом всех побочных энергетических эффектов, надежность работы которой была проверена по калориметрическим стандартам, и можно считать, что имеют твёрдую основу.

2. Критический анализ полученных результатов, оценка их погрешности, укрепляют уверенность в надёжности полученных данных.

3. Грамотное использование в расчётах проверенных теоретических выражений убеждают в обоснованности научных положений и выводов.

Новизна выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные научные результаты, обладающие новизной, представляются следующими:

1. экспериментально измеренные энтальпии растворения фуллерена C_{60} в бензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298,15 К, а в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при трех температурах 288,15, 298,15 К и 308,15 К;
2. установленный факт изменения знака энтальпии растворения при переходе от температуры 298,15 К к 308,15 К;
3. полученная полная термодинамическая характеристика растворения: (стандартные величины энтальпии, энергии Гиббса, и энтропии) растворения $C_{60(k)}$ в семи растворителях при 298,15 К, а в толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 288,15 и 308,15 К,

Публикация основных результатов диссертации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 печатных работах: 4 статьи, 3 из которых напечатаны в рецензируемых международных изданиях с высокой репутацией и тезисы 9 докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат диссертации отражает основные положения и выводы диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

- 1) При определении стандартной энтальпии растворения фуллерена в растворителях автор использует линейную экстраполяцию

экспериментальных величин $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ 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 $\Delta G_{\text{sol}}^{\circ}$, 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 желательно 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 $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не меняют общей положительной оценки диссертационной работы. По уровню поставленных и решенных научных задач, новизне, объему и качеству экспериментальных данных, важности полученных термодинамических величин обсуждаемая работа Крушевой М.А. «Термодинамические характеристики растворения фуллерена C_{60} в бензоле, некоторых его производных и сероуглероде при различных температурах» удовлетворяет всем требованиям ч.2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном

образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (утв. приказом ректора от 17 сентября 2021 г. №1523ст в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Крушева Мария Анатольевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой общей и
неорганической химии,
доктор химических наук, доцент
30.05.2023

А.Н. Новиков

Новомосковский институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»
301665, Тульская обл.,
г. Новомосковск, ул. Дружбы, д.8
+7-48762-4-85-48
e-mail:anngic@yandex.ru

Подпись Новикова Александра
Николаевича
удостоверяю
Ученый секретарь
Новомосковского института (филиала)
ФГБОУ ВО
«Российский химико-технологический
университет
имени Д.И.Менделеева»



О.В. Дмитриева