ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Крушевой Марии Анатольевны «Термодинамические характеристики растворения фуллерена С₆₀ 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.

Диссертационная работа Крушевой М.А. является экспериментальным исследованием в области физической химии растворов. Она посвящена изучению термодинамических характеристик растворения фуллерена C_{60} в бензоле, толуоле, о-ксилоле, хлорбензоле, бромбензоле, о-дихлорбензоле, сероуглероде при трех температурах (288,15; 298,15 и 308,15 К). Данная работа является продолжением проводимых на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева систематических исследований физикохимических свойств неводных растворов соединений различных классов. Исследование термодинамических свойств растворов фуллеренов и производных в настоящее время, бесспорно, является одним из приоритетных направлений, и поэтому актуальность темы рецензируемой диссертации не вызывает сомнений. Результаты, полученные при изучении термодинамических закономерностей для процессов растворения фуллерена C_{60} отличаются научной новизной и имеют практическую значимость для нахождения оптимальных условий проведения технологических процессов с участием фуллеренов и их растворов.

Основу диссертационный работы составляет трудоемкий калориметрический эксперимент. Достоверность полученных в диссертации экспериментальных данных, обеспечивается использованием современного оборудования и методик проведения прецизионных калориметрических измерений. Диссертантом достигнута достаточная точность в определении найденных в работе термодинамических характеристик в пределах допустимой ошибки. Обоснованность результатов И выводов И3 диссертации подтверждается согласованностью определенных на основе эксперимента термохимических величин энтальпий растворения C_{60} неводных

растворителях, полученных в настоящей работе, с литературными данными по другим физико-химическим свойствам изученных систем .

Материал диссертации изложен на 126 страницах и содержит 24 таблицы и 10 рисунков. Диссертация имеет традиционную структуру. Она состоит из введения, трех глав и заключения, в котором приведены выводы и рекомендации по использованию результатов работы, а также списка литературы, содержащего 214 наименований.

Введение правильно передает содержание работы. В первой главе проведен критический анализ имеющихся в литературе данных по физикохимическим свойствам фуллеренов и их растворов. Следует отметить, что особое внимание автор уделяет вопросу о температурной зависимости растворимости фуллеренов в неводных растворителях, что является важным как для выбора условий калориметрического эксперимента, так и для расчета стандартных энергий Гиббса растворения на основе литературных данных. Во второй главе описаны выбранные объекты, использованная в работе аппаратура и методика проведения калориметрических измерений, а также представлены результаты эксперимента по определению тепловых значений калориметра, энтальпий растворения C_{60} толуоле, о-ксилоле, о-дихлорбензоле при трех температурах (288,15; 298,15 и 308,15 К), в бензоле, хлорбензоле, бромбензоле и сероуглероде при 298.15 К. В третьей главе были рассчитаны стандартные энтальпии растворения С60 в исследуемых растворителях на основе полученных результатов и стандартные энергии Гиббса и энтропии растворения по литературным данным о растворимости фуллерена. Кроме того, ней обсуждаются полученные зависимости стандартных термодинамических функций растворения фуллерена исследуемых растворителях от температуры и дипольного момента молекул растворителя.

Основные результаты диссертации апробировались и обсуждались на 7 международных и отечественных конференциях. По теме диссертации опубликованы 4 статьи, три из них индексируемы в системах SCOPUS и WOS и 9 тезисов докладов на конференциях.

К достоинствам работы можно отнести следующие ее аспекты.

- 1) Удачный выбор в качестве объектов исследования 7 неводных растворителей различной природы, который позволил в итоге проанализировать влияние таких факторов как температура и дипольный момент молекул растворителя на полученные термодинамические характеристики сольватации C_{60} в исследованных системах.
- 2) Проведение калориметрического эксперимента в жестких условиях с очень небольшими количествами растворенного вещества, которое предполагает особую тщательность в измерении малых тепловых эффектов (порядка нескольких десятых Дж).

По тексту диссертационной работы можно сделать следующие критические 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 с.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 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 6х10-3 Дж (см. с.7 автореферата). Например, в таблице 2.15 погрешность среднего значения энтальпии растворения С₆₀ 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 нижний строках. К таблице 2 автореферата отнесена расшифровка обозначений из таблицы 1. В таблицах 4 и 5 автореферата и 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].

Заключение

Диссертация Крушевой М.А. является законченной научноисследовательской работой, выполненной автором самостоятельно на высоком экспериментальном уровне. Сделанные замечания по работе касаются, в основном, способа представления полученных данных и не затрагивают главные теоретические и практические результаты диссертации. Они не могут повлиять на общую высокую оценку диссертационной работы. Полученные автором результаты представляются достоверными, а выводы из работы достаточно обоснованными. Основные аспекты данного исследования могут быть интересны для специалистов в области физической химии фуллеренов и их растворов.

Диссертация тщательно оформлена, написана хорошим литературным языком, материал изложен логично и четко. Автореферат и опубликованные автором работы правильно и полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 (1.4.4) «Физическая химия» в части п.2 (экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем), п.4 (теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия).

По актуальности поставленных и решенных в диссертационной работе задач, новизне, а также научной и практической значимости полученных

результатов, работа Крушевой M.A. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п.2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Российский химикотехнологический университет Д.И. имени Менделеева"», (утверждено Приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 1523ст от 17.09.2021), а ее автор, Крушева Мария Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент.

Доцент кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения Высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

кандидат химических наук,

доцент

Тифлова Людмила Александровна

Тифлова Людмила Александровна

Специальность ученой степени:

02.00.04 (1.4.4) – физическая химия

119991, Москва, Ленинские горы, д.1. стр.3

Рабочий телефон: +7(495)939-53-73

Email: tiphlova@phys.chem.msu.ru

И.о. декана химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения Высшего образования «Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова»

д.х.н., профессор

Карлов Сергей Сергеевич