

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНХ СО РАН,
профессор РАН, д.х.н.

К.А. Брылев

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

на диссертационную работу **Бузюрова Алексея Владимировича**

«Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа **Бузюрова А.В.** посвящена одной из важнейших проблем современной физической химии: разработке новых подходов к определению давления паров труднолетучих (≤ 1 кПа) соединений в широком температурном диапазоне. Для этого в работе были использованы серийные сверхбыстрые калориметры Flash DSC 1 и 2+ производства компании Mettler Toledo, Швейцария.

Актуальность исследований в этой области физической химии обусловлена рядом факторов. Данные по давлениям насыщенных паров широко используются при определении ряда термодинамических величин, таких как энтальпия, энтропия и пр., по фазовым переходам, позволяющим исследовать межмолекулярные взаимодействия. Кроме того, они необходимы для моделирования процессов распространения веществ в окружающей среде и оптимизации технологических процессов, например, газофазного осаждения пленочных материалов. В случае труднолетучих соединений использование классических методов исследования давления насыщенных паров всегда сопровождается дополнительными трудностями, которые связаны, прежде всего, с необходимостью длительного выдерживания образца при нагревании или повышении температуры с целью достижения оптимальной длительности эксперимента. И в том, и в другом случае резко возрастает вероятность возникновения параллельного процесса термической деструкции, приводя к искажению результатов эксперимента и их противоречивости, и исследователи вынуждены постоянно искать баланс между этими двумя противоречащими друг другу условиями для получения надежных данных. Одним из решений обозначенных проблем может стать использование по отношению к объектам низкой летучести и стабильности метода сверхбыстрой сканирующей калориметрии, в котором возможность реализации высоких скоростей нагрева и охлаждения, достигающих $1000000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$, позволяет проводить развертку температуры быстрее, чем происходит процесс разложения.

Научная значимость и новизна представленного исследования заключается в следующем. Применение сверхбыстрой калориметрии с целью определения давлений пара было впервые продемонстрировано научной группой под руководством профессора К.Э.Г. Шика в 2014 году на примере ионных жидкостей. Для реализации метода был использован калориметр собственного производства и разработана соответствующая методика, позволяющая проводить измерения обсуждаемого параметра. Однако, процедура оказалась не универсальной, и ее применение при проведении измерений на серийных приборах приводит к занижению давлений паров в разы. Таким образом, основной результат представленной работы – разработка методик, которые позволяют

проводить измерение давлений пара на сверхбыстрых сканирующих калориметрах Flash DSC 1 и 2+, – является, безусловно, **важным** и **новым**. Также к элементам научной новизны относятся впервые полученные новые данные об удельных теплоемкостях, давлениях пара и энтальпиях фазовых переходов ряда биологически активных соединений – производных ацетанилида и гормонов.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке методик, которые позволяют проводить измерения давлений пара в большом промежутке от 10^{-4} до 10^3 Па в весьма сжатые сроки, что существенно расширяет круг объектов исследования. Также стоит отметить, что полученные в работе термодинамические величины и зависимости $p(T)$ по ряду производных ацетанилида и пурина, некоторых гормонов и дипивалоилметаната железа(III) будут полезны для оптимизации процессов очистки соединений и нанесения пленочных покрытий.

Достоверности результатов, представленных в исследовании, не вызывает сомнений. Как отмечалось ранее, основным результатом работы является разработка методик для определения давлений пара. Работоспособность этих методик была проверена путем сопоставления давлений пара и энтальпий испарения/сублимации, полученных в работе, с имеющимися литературными данными для ряда хорошо изученных веществ. Во всех случаях было отмечено совпадение с литературой в пределах экспериментальной погрешности. Также в пользу достоверности результатов говорит хорошая воспроизводимость получаемых давлений пара.

Анализ работы

Диссертационная работа Бузюрова Алексея Владимировича состоит из введения, трёх глав, заключения, списка условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 277 источников, и приложений. Работа представлена на 150 страницах основного текста и включает 8 таблиц и 32 рисунка. Объём приложений составляет 47 страниц.

Во введении, согласно требованию ГОСТа, обоснована актуальность темы исследования, сформулированы его цели и задачи, отражены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов, выделен личный вклад автора, представлена информация об апробации работы.

Первая глава представленного исследования, **посвященная обзору литературы**, состоит из двух подразделов. В первом из них проведен критический анализ существующих экспериментальных методов для определения давлений пара труднолетучих соединений, таких как метод Кнудсена, Лэнгмюра, термогравиметрического анализа и т.д. В том числе рассмотрены работы предшественников, в которых уже были сделаны попытки применить сверхбыстрые калориметры для определения давлений. По итогам проведенного анализа обозначены проблемы, с которыми сталкиваются исследователи при измерении классическими методами давления насыщенных паров нестабильных и труднолетучих соединений. Во втором разделе приведена информация о работах, посвященных моделям массопереноса при испарении капель, имеющих форму сферического сегмента, с поверхности твердой подложки и имеющимся разногласиям между ними. Из представленных в литературном обзоре исследованиях в данной области становится понятна **актуальность** и **научная новизна** исследования.

Во второй главе рукописи рассмотрены наиболее важные **экспериментальные** аспекты работы. В частности, приведена информация об объектах исследования, методе сверхбыстрой калориметрии, транспирации и дифференциальной сканирующей калориметрии. В подразделах, посвященных методу сверхбыстрой калориметрии, приведены детали нахождения экспериментальных величин, необходимых для определения давлений пара, энтальпий плавления и теплоемкостей переохлажденной

жидкости, а также информация, связанная с подготовкой образца и чип-сенсора к эксперименту.

Третья глава данной диссертационной работы посвящена **обсуждению полученных в работе результатов**. Основная цель данной работы состояла в разработке методик определения давлений пара с использованием серийных калориметров. Поскольку в литературе уже были предприняты попытки подобных измерений на самодельных приборах, изложение полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов сопровождается сравнением и описанием того, как аналогичные задачи решались ранее, что является безусловным достоинством работы, так как позволяет оценить масштаб нововведений, предложенных автором.

Глава с обсуждением результатов состоит из пяти подразделов. В первом из них описаны модификации, привнесенные автором в методики определения скорости потери массы, площади поверхности и температуры испарения. Второй и третий подразделы посвящены процессу массопереноса в условиях движущегося и неподвижного газаносителя соответственно. Каждый подраздел включает два пункта, в первом из которых описана методика нахождения коэффициента массопереноса, а во втором – путем сопоставления полученных в работе давлений пара с литературными подтверждена ее работоспособность на примере ряда полиароматических и длинноцепочечных соединений. В отличие от процесса массопереноса в условиях движущегося газаносителя, примеров определения давления насыщенных паров методом сверхбыстрой калориметрии в условиях неподвижного инертного газа в литературе нет. В обоих вариантах наблюдаемые отклонения от литературных значений не превышают экспериментальные погрешности. Четвертый подраздел посвящен обсуждению преимуществ и недостатков разработанных методик. Наиболее важным достоинством, среди прочих, является возможность определения как энтальпий испарения и сублимации, так и энтальпии плавления путем интегрирования пика плавления. Таким образом, разработанная методика позволяет использовать Flash DSC 1 и Flash DSC 2+ для получения исчерпывающей информации о термодинамике трех фазовых переходов. В пятом подразделе приведены результаты применения методики в условиях неподвижного газа к изучению ряда труднолетучих соединений, среди которых данные по давлению пара над жидким 3-гидроксиацетанилидом, твердым 4-нитроацетанилидом, а также прогестерона, эстрогена и андростерона получены впервые (см. Таблица А.11).

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

По **оформлению** работы могут быть представлены следующие **замечания**:

1. На странице 76, подпись к Рисунку 3.4, для экспериментов в трех различных газах использован один и тот же маркер.
2. Список литературы, состоящий из 277 наименований, содержит всего 2 русскоязычные ссылки, при том, что половина литературного обзора диссертационной работы посвящена экспериментальным методам тензиметрии. Учитывая тот факт, что история классических методов, широко развитых в России, насчитывает уже 150 лет, удивительно не увидеть среди цитируемой литературы такие классические работы как, например, книга А.В. Суворова “Термодинамическая химия парообразного состояния”, где прекрасно изложены возможности методов измерения, в том числе и труднолетучих соединений, (статических, квазистатических, динамических и кинетических), активно используемые и на сегодняшний день.
3. На странице 65 в первом абзаце указано, что обсуждение результатов состоит из 3-х частей. Хотя сам автор в оглавлении выделил 5 подразделов.
4. Не вполне понятно, почему автор решил изложить часть информации, которая касается методик определения экспериментальных параметров, в экспериментальной части работы, а другую часть – в обсуждении результатов.
5. В списке литературы оформлены не по ГОСТу ссылки 245 и 264.

6. В Приложении А разрыв Таблиц А3-А9, А11-А12 оформлен не по ГОСТу.
7. В Таблице А1 названия химических соединений написаны с маленькой буквы. В остальных таблицах – с большой.

Также при прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Для нахождения высоты образца в работе было использовано выражение 59 (стр. 68). Во-первых, не ясно, каким образом было решено кубическое уравнение, вытекающее из уравнения 59. Во-вторых, в тексте диссертации не указано, как нагрев поверхности сенсора будет влиять на геометрические параметры капли.
2. Для проверки работоспособности процедуры в условии движущегося газа в работе изучены два длинноцепочечных спирта: гепта- и окта-деканол-1. В случае же неподвижного газа для подтверждения работоспособности изучено 7 соединений. Почему в первом случае было изучено только два соединения?
3. Автор в явном виде не представил круг соединений, которые могут быть изучены с помощью разработанных методик, ограничившись лишь диапазоном температур и давлений. Вместе с тем не вполне ясно, любые ли вещества могут быть изучены с помощью представленных методик?
4. Автор подробно описывает из чего складывается погрешность измерения давления пара методом сверхбыстрой калориметрии, которая пока составляет 15-20%. В связи с этим вопрос, возможно ли уменьшить погрешность измерения и, если да, то за счет каких вкладов?
5. Полученные автором значения давления насыщенных паров в большинстве случаев ниже на 5-15% значений, полученных путем усреднения литературных данных (Рисунок 3.8, 3.9а, 3.11-17, 3.18а, 3.19б, 3.21)? С чем это связано? Не является ли это занижением систематическим?

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают суть её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту. Исследование, выполненное Бузюровым А.В., представляет собой большой содержательный труд, включающий в себя большой набор экспериментальных данных. Полученные результаты, как отмечалось выше, надежны, а выводы на их основе являются **обоснованными**.

Таким образом, диссертационное исследование Бузюрова А.В. «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии», представленное к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченной научно-квалификационной работой. Основная цель работы: разработка методики для определения давлений пара и энтальпий фазовых переходов с использованием сверхбыстрых сканирующих калориметров была полностью достигнута. Представленное исследование находится в рамках определений, даваемых паспортом специальности 1.4.4 Физическая химия, а именно соответствует следующим пунктам:

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.

П. 6. Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Основные положения работы неоднократно апробированы на конференциях различного уровня и опубликованы в виде 5 статей в журналах, соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам.

Результаты и выводы диссертационной работы могут быть использованы в следующих организациях: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (Иваново); Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск); Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва); Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва); СПбГУ, Институт химии; МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет.

По актуальности научных исследований, научной новизне, практической и теоретической значимости, объему эксперимента, достоверности результатов и выводов **диссертационная работа «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии» соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Бузюров Алексей Владимирович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.**

Диссертационная работа и отзыв на диссертацию обсуждены и одобрены на заседании семинара отдела структурной химии Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, состоявшегося 5 сентября 2022 года.

Отзыв подготовила

Старший научный сотрудник Лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН,
кандидат химических наук по специальностям
02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Жерикова Ксения Васильевна

Тел. +79529155274
e-mail: ksenia@nicc.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3
Тел. +7(383)330-94-90
e-mail: niic@niic.nsc.ru