

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Диссертация Седова Игоря Алексеевича «Сольвофобные эффекты в индивидуальных, смешанных и ионных растворителях» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Седов Игорь Алексеевич в 2007 году окончил Казанский государственный университет по специальности «Химия». После обучения в аспирантуре в 2009 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия на тему «Новый подход к термодинамическому анализу энергии Гиббса гидратации неэлектролитов» под руководством д.х.н., профессора Соломонова Б.Н. С 2010 года работал в должности научного сотрудника, старшего научного сотрудника, ведущего научного сотрудника Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета. В 2018 году Седову Игорю Алексеевичу присвоено ученое звание доцента по кафедре физической химии.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор Соломонов Борис Николаевич, заведующий кафедрой физической химии Химического института им. А. М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Диссертационная работа обсуждалась на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

ФГАОУ ВО КФУ 25 марта 2019 года (протокол № 11). На заседании присутствовали 31 чел., из них 5 д.х.н., 15 к.х.н.

При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

к.х.н. Гатиатулин А.К.: В линейных зависимостях энергии Гиббса сольватации от объема свободный член везде различный, но нигде он не равен нулю. Должен ли он быть не нулевым и какой у него физический смысл?

д.х.н., проф. Киселев В.Д.: Почему энергия Гиббса образования полости нулевого размера ненулевая?

д.х.н., проф. Горбачук В.В.: Вы сказали, что стандартное состояние для энергии Гиббса растворения – это предельно разбавленный раствор с мольной долей вещества, равной единице. А какое будет стандартное состояние для энергии Гиббса парообразования?

к.х.н., доцент Зиганшин М.А.: Зачастую технологические процессы проводят при повышенных температурах. Можно ли Ваши закономерности каким-то простым способом перенести, скажем, на температуры около 400 К?

Ягофаров М.И.: В начале презентации Вы сказали, что изменение теплоемкости при переносе в раствор в случае проявлений гидрофобного эффекта положительное. Можно ли прокомментировать это утверждение, потому что в принципе для любого газа при переходе в жидкость изменение теплоемкости будет иметь положительное значение.

к.х.н. Нагриманов Р.Н.: Вопрос касается анализа энтальпий испарения и сублимации. В вашей работе приводится большое количество изученных соединений. Как Вы подходили к выбору литературных данных по энтальпиям испарения и сублимации?

к.х.н. Нагриманов Р.Н.: В какой работе Акри рекомендовались значения энтальпий испарения?

На поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил д.х.н., профессор Горбачук В.В.
Рецензия положительная.

Диссертационная работа Седова И.А. посвящена актуальной проблеме современной физической химии: исследованию природы и количественному описанию сольвофобных эффектов, решение которой может быть применено при изучении различных процессов в водных, водно-органических и неводных средах.

Результаты работы **отличаются новизной**. Предложены новые шкалы количественной характеристики сольвофобных эффектов, которые применимы не только для растворов в воде и индивидуальных органических растворителях, но и для смешанных водно-органических растворителей, растворов в ионных жидкостях и в солевых растворах. Для этих сред впервые обнаружены количественные закономерности типа структура-свойство, позволяющие предсказывать величину вклада сольвофобного эффекта в термодинамические функции сольватации по данным о размерах растворенных молекул и концентрации водородных связей или ионных пар в растворителе. Впервые определена доля незакомплексанной формы растворенного вещества в различных ассоциированных растворителях. Впервые выполнены расчеты энергии образования полости в различных средах с использованием метода молекулярной динамики.

Работа имеет **высокую теоретическую и практическую значимость**, поскольку ее результаты позволяют прогнозировать влияние ассоциированных сред с гидрофобными и сольвофобными эффектами на различные процессы, в том числе на кинетику химических реакций. Полученные данные обеспечивают фундаментальную основу для оптимизации технологических процессов с применением таких экологичных растворителей, как ионные жидкости.

Выводы диссертации являются достоверными и обоснованными. Результаты получены с использованием современных экспериментальных и расчетных методов.

Диссертационная работа содержит введение, 9 глав с литературным обзором, экспериментальной частью и обсуждением результатов, 2 приложения. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Седовым И.А. опубликовано по теме диссертации 36 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в WoS и Scopus. Работа апробирована на многочисленных международных и российских научных конференциях.

Диссертация Седова И.А. удовлетворяет всем требованиям раздела II Постановления Правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней»: обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и свидетельствует о личном вкладе автора в науку. В диссертации разработаны теоретические представления о сольвофобных эффектах в различных средах, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии. Диссертация может представлена в диссертационный совет к защите по специальности 02.00.04 – физическая химия.

С поддержкой работы выступил д.х.н., профессор Киселев В.Д. В его выступлении было подчеркнуто, что диссертационная работа актуальна, соответствует основным требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, отмечено большое количество полученных и проанализированных данных. Также д.х.н., проф. Киселевым В.Д. были даны рекомендации по представлению доклада и выводов работы.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертация Седова Игоря Алексеевича на тему «Сольвофобные эффекты в индивидуальных, смешанных и ионных растворителях», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и свидетельствует о личном вкладе автора в науку. В диссертации на основе данных экспериментальных и теоретических исследований разработаны представления о сольвофобных эффектах в различных средах. Совокупность полученных результатов можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии.

Работа актуальна и обладает научной новизной. Термодинамическим свойствам растворов в неводных растворителях с заметными сольвофобными эффектами уделялось мало внимания. Теоретические исследования природы этих эффектов также практически не велись. На практике изучение сольвофобных эффектов в различных средах может способствовать удачному выбору растворителя для химических синтезов, дать возможность управления процессами агрегации и самосборки супрамолекулярных структур, движимых этими эффектами, помочь в расширении применения ферментативного катализа в неводных и водно-органических средах, в которых многие ферменты проявляют необычную активность и селективность. Корректный учет влияния сольвофобных эффектов необходим при создании эмпирических моделей для расчета сольватационных и иных термодинамических свойств ассоциированных растворителей и смесей с их участием.

В результате проведенных исследований впервые продемонстрирован общий характер закономерностей проявления сольвофобных эффектов в растворах в различных индивидуальных молекулярных растворителях, водно-органических и прочих смешанных средах, ионных жидкостях. Сформулирован качественный критерий, позволяющий судить о наличии сольвофобных эффектов на основе величин термодинамических функций сольватации, предложен метод количественной характеристики этих эффектов и дана их теоретическая интерпретация на молекулярном уровне. Показано, что для большинства растворителей при комнатной температуре сольвофобные эффекты имеют преимущественно энтропийную природу.

Впервые экспериментально определены значения термодинамических функций сольватации для ряда органических соединений в различных ассоциированных растворителях. Впервые с помощью молекулярно-динамического моделирования рассчитаны и сопоставлены друг с другом значения термодинамических функций образования полости в растворителях, проявляющих и не проявляющих сольвофобные эффекты, в том числе в водно-органических смесях и ионных жидкостях. Доказана ключевая роль процесса образования полости в растворителе в возникновении сольвофобных эффектов.

С учетом полученных данных о зависимости вклада сольвофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации от объема растворенной молекулы проведены расчеты энергий Гиббса водородного связывания различных растворенных веществ с ассоциированными растворителями. Впервые определены значения доли незакомплексованной с растворителем формы растворенного вещества для разбавленных растворов различных соединений в спиртах и воде, доли свободной мономерной формы в алифатических спиртах при комнатной температуре. Данные о сравнительной силе сольвофобных эффектов в различных средах сопоставлены с результатами экспериментального изучения эффекта сольвофобного ускорения некоторых реакций циклоприсоединения.

Теоретическая и практическая значимость. Концепция сольвофобных эффектов как обобщение понятия гидрофобного эффекта часто привлекается для объяснения возможности существования мицелл прямого строения, везикул, бислоев, лиотропных жидких кристаллов, термодинамически устойчивых микроэмульсий, стабилизации свернутой конформации фолдамеров, ускорения некоторых реакций в неводных средах, а также сравнительно низкой растворимости неполярных веществ в некоторых растворителях. Создание шкалы силы сольвофобных эффектов открывает возможность управления процессами агрегации и самосборки амфифильных молекул, а также некоторыми химическими реакциями в неводных и смешанных водно-органических средах путем замены или изменения состава растворителя.

Результаты работы имеют фундаментальное значение для развития теоретических представлений о сольвофобных эффектах. Дано объяснение природы этих эффектов, связывающее их проявления с повышенными затратами энергии Гиббса на образование полости в ассоциированных за счет межмолекулярных водородных связей и ионных растворителях.

Практический интерес также представляют полученные экспериментальные данные по термодинамическим свойствам растворов органических соединений в ассоциированных неводных средах, водно-

органических смесях и протонных ионных жидкостях. Кроме того, в ходе работы создана обширная база данных литературных экспериментальных значений энергий Гиббса, энтальпий и энтропий сольватации неэлектролитов в различных молекулярных растворителях. Многие из изученных растворителей имеют перспективу применения в промышленных процессах разделения смесей продуктов нефтепереработки и органического синтеза методами экстракции и экстрактивной перегонки. Для проектирования таких процессов необходимы данные о селективности разделения и емкости по отношению к соединениям различных классов, которые вычисляются по данным о коэффициентах активности.

Проведенные в работе расчеты энергий Гиббса водородного связывания различных растворенных веществ с ассоциированными растворителями, в том числе в воде, открывают возможность учета этого эффекта при оценке реакционной способности, устойчивости комплексов и растворимости в этих растворителях. Кроме того, становится возможным определить значения доли не связанной водородными связями с растворителем формы растворенного вещества и доли свободной мономерной формы самого растворителя, что очень сложно сделать другими методами. Эти величины используются для параметризации современных эмпирических моделей, описывающих поведение смесей веществ с само- и кросс-ассоциацией компонентов и позволяющих прогнозировать любые их термодинамические свойства.

Результаты диссертационной работы используются в лекционных курсах, посвященных термодинамике растворов, для студентов и аспирантов Химического института Казанского федерального университета.

Результаты работы обоснованы и достоверны. Достоверность полученных результатов обусловлена широкой апробацией и надежностью использованных методов исследования, воспроизводимостью получаемых данных, корректной обработкой результатов и подтверждается согласием данных эксперимента и теоретических исследований. Отсутствуют противоречия между результатами работы и современными концепциями физической химии.

Личное участие автора. Исследования, описанные в диссертации, спланированы, осуществлены и оформлены в виде публикаций непосредственно автором. Экспериментальные работы проведены при участии студентов и аспирантов, а также сотрудников кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, работавших под руководством автора.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Sedov, I.A. Solvophobic Acceleration of a Diels–Alder Reaction in True Solutions in Organic Solvents / **I.A. Sedov**, D.A. Kornilov, V.D. Kiselev // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2018. – Vol. 50. – № 5. – P. 319-324.
2. Sedov, I.A. Solvation of apolar compounds in protic ionic liquids: The non-synergistic effect of electrostatic interactions and hydrogen bonds / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, T.M. Salikov, B.N. Solomonov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – № 37. – P. 25352-25359.
3. Kiselev, V.D. Solvent Influence on the Diels-Alder Reaction Rates of 9-(Hydroxymethyl)anthracene and 9,10-Bis(hydroxymethyl)anthracene with Two Maleimides / V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, **I.A. Sedov**, A.I. Kononov // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2017. – Vol. 49. – № 1. – P. 61-68.
4. Sedov, I.A.. Abraham Model Expressions for Describing Water-to-Diethylene Glycol and Gas-to-Diethylene Glycol Solute Transfer Processes at 298.15 K / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, E. Hart, E. Higgins, D. Grover, H. Zettl, M. Zad, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Solution Chemistry*. – 2017. – Vol. 46. – № 2. – P. 331-351.
5. Sedov, I.A. Abraham Model Correlations for Triethylene Glycol Solvent Derived from Infinite Dilution Activity Coefficient, Partition Coefficient and Solubility Data Measured at 298.15 K / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, E. Hart, A.M. Ramirez, S. Cheeran, M. Barrera, M.Y. Horton, A. Wadawadigi, O. Zha, X.Y. Tong, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Solution Chemistry*. – 2017. – Vol. 46. – № 12. – P. 2249-2267.
6. Sedov, I.A. Solvation of hydrocarbons in aqueous-organic mixtures / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. – Vol. 96. – P. 153-160.
7. Sedov, I.A. Thermodynamic functions of solvation of benzene in various binary aqueous-organic solvents / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, B.N. Solomonov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 224. – P. 1205-1209.
8. Sedov, I.A. Standard molar Gibbs free energy and enthalpy of solvation of low polar solutes in formamide derivatives at 298 K / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 623. – P. 9-14.
9. Sedov, I.A. A procedure for calibration of differential scanning calorimeters / **I.A. Sedov**, T.A. Muhametzyanov, B.N. Solomonov // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 639. – P. 10-13.
10. Sedov, I.A. Thermodynamic description of the solvophobic effect in ionic liquids / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 425. – P. 9-14.
11. Sedov, I.A. Thermodynamic Functions of Solvation of Hydrocarbons, Noble Gases, and Hard Spheres in Tetrahydrofuran-Water Mixtures / **I.A. Sedov**, T.I. Magsumov // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – Vol. 119. – № 28. – P. 8773-8780.
12. Sedov, I.A. Abraham model correlations for solute transfer into 2-ethoxyethanol from water and from the gas phase / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, E. Hart,

D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 208. – P. 63-70.

13. Hart, E. Abraham model correlations for solute transfer into 2-methoxyethanol from water and from the gas phase / E. Hart, D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, S. Zhang, C. Dai, W.E. Acree Jr., **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 209. – P. 738-744.

14. Sedov, I.A. Development of Abraham model correlations for solute transfer into both 2-propoxyethanol and 2-isopropoxyethanol at 298.15 K / **I.A. Sedov**, D. Khaibrakhmanova, E. Hart, D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, C. Dai, S. Zhang, A. Schmidt, W.E. Acree Jr., M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 212. – P. 833-840.

15. Sedov, I.A. Abraham model correlations for describing solute transfer into 2-butoxyethanol from both water and the gas phase at 298 K / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, E. Hart, D. Grover, H. Zettl, V. Koshevarova, C. Dai, S. Zhang, W.E. Acree, M.H. Abraham // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 209. – P. 196-202.

16. Sedov, I.A. Calorimetric study of solvation of low polar solutes in propylene glycol and methyl cellosolve at 298 K / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Thermochimica Acta*. – 2014. – Vol. 589. – P. 247-251.

17. Sedov, I.A. Tert-Butyl chloride as a probe of the solvophobic effects / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – Vol. 382. – P. 164-168.

18. Sedov, I.A. Thermodynamics of solvation in propylene glycol and methyl cellosolve / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2014. – Vol. 78. – P. 32-36.

19. Sedov, I.A. Solvophobic effects: Qualitative determination and quantitative description / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2013. – Vol. 54. – № SUPPL. 2. – P. S262-S270.

20. Sedov, I.A. Enthalpies and Gibbs free energies of solvation in ethylene glycol at 298K: Influence of the solvophobic effect / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Vol. 354. – P. 95-101.

21. Sedov, I.A. Thermodynamics of solvation and solvophobic effect in formamide / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 64. – P. 120-125.

22. Sedov, I.A. Distinctive thermodynamic properties of solute-solvent hydrogen bonds in self-associated solvents / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2012. – Vol. 25. – № 12. – P. 1144-1152.

23. Sedov, I.A. Gibbs free energy of hydrogen bonding of aliphatic alcohols with liquid water at 298K / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Fluid Phase Equilibria*. – 2012. – Vol. 315. – P. 16-20.

24. Sedov, I.A. Hydrogen bonding in neat aliphatic alcohols: The Gibbs free energy of self-association and molar fraction of monomer / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2012. – Vol. 167. – P. 47-51.

25. Sedov, I.A. Determining the Gibbs energies of hydrogen-bonding interactions of proton-accepting solutes in aqueous solutions from thermodynamic data at 298 K with regard to the hydrophobic effect / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov

// Journal of Chemical and Engineering Data. – 2011. – Vol. 56. – № 4. – P. 1438-1442.

26. Sedov, I.A. Evaluating the contribution of solvophobic effects to the Gibbs energy of solvation in methanol / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 85. – № 4. – P. 621-626.

27. Sedov, I.A. Solvophobic effects and relationships between the Gibbs energy and enthalpy for the solvation process / **I.A. Sedov**, M.A. Stolov, B.N. Solomonov // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2011. – Vol. 24. – № 11. – P. 1088-1094.

28. Solomonov, B.N. Calculating the Gibbs energy of hydrogen bonding for proton acceptors with a solvent in methanol solutions / B.N. Solomonov, K.V. Zaitseva, M.A. Varfolomeev, **I.A. Sedov** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 85. – № 5. – P. 811-815.

29. Sedov, I.A. Relation between the characteristic molecular volume and hydrophobicity of nonpolar molecules / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2010. – Vol. 42. – № 9. – P. 1126-1130.

30. Sedov, I.A. A method to determine the Gibbs energy of specific interactions in solutions. Hydrogen bonding of proton donating solutes in basic solvents / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // Fluid Phase Equilibria. – 2009. – Vol. 276. – № 2. – P. 108-115.

31. Solomonov, B.N. Gibbs energy of cooperative hydrogen-bonding interactions in aqueous solutions of amines and pyridines / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov**, A.A. Akhmediyarov // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 22. – № 12. – P. 1142-1147.

32. Sedov, I.A. A method for calculating the Gibbs energy of nonspecific solvation / **I.A. Sedov**, B.N. Solomonov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – Vol. 82. – № 5. – P. 704-708.

33. Solomonov, B.N. A method for calculating the Gibbs energies of hydrophobic effects and specific interactions of nonelectrolytes in aqueous solutions / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – Vol. 82. – № 7. – P. 1110-1114.

34. Solomonov, B.N. The hydrophobic effect Gibbs energy / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov** // Journal of Molecular Liquids. – 2008. – Vol. 139. – № 1-3. – P. 89-97.

35. Solomonov, B.N. Quantitative description of the hydrophobic effect: The enthalpic contribution / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov** // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – № 18. – P. 9298-9303.

36. Solomonov, B.N. A method for calculating the enthalpy of hydrophobic effect / B.N. Solomonov, **I.A. Sedov**, M.A. Varfolomeev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – Vol. 80. – № 4. – P. 659-662.

По материалам диссертации также опубликовано 37 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Диссертация Седова И.А. удовлетворяет всем требованиям Постановления Правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней». В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы, а также работы других ученых, отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Седова И.А. «Сольвофобные эффекты в индивидуальных, смешанных и ионных растворителях» соответствует пунктам: 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», 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Седова Игоря Алексеевича «Сольвофобные эффекты в индивидуальных, смешанных и ионных растворителях» рекомендуется к защите на соискание степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета (протокол № 11 от 25 марта 2019 года). Присутствовали: 31 чел. Итоги голосования: «За» – 30, «Против» – 1, «Воздержавшихся» – нет.