

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Конновой Марии Евгеньевны «Термодинамика полициклических ароматических и азотсодержащих гетероциклических соединений – перспективных носителей водорода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

### 1.4.4. Физическая химия

Энергия как универсальный движитель имеет фундаментальную ценность для окружающего мира, а поиск источников энергии и эффективная их эксплуатация является перманентной и важнейшей научно-практической задачей человечества. В настоящее время эта задача обросла рядом сопутствующих проблем: экологических, технологических и даже политических, что делает актуальной разработку альтернативных методов получения энергии для практических нужд. Одно из магистральных направлений в решении этой задачи – развитие так называемой водородной энергетики, поскольку молекулярный водород обладает рядом абсолютных преимуществ перед существующими видами энергоносителей химической природы: это наиболее энергоемкое топливо, продуктом сгорания которого является экологически безвредная вода. Нелишне отметить, что в нашей стране распоряжением Правительства РФ от 05.08.2021 г. № 2162-р принята Концепция развития водородной энергетики, что только подчеркивает **актуальность диссертационного исследования** Конновой М.Е., в котором подробно изучены несколько химических систем, перспективных для реализации технологии жидких органических носителей водорода (ЖОНВ). В своей работе Коннова М.Е. получила новые термодинамические данные о пяти типах ЖОНВ систем: на основе бифенила, индолов, 2-метил-хинолина, флуорантена и продуктов возобновляемого сырья – аминоспиртов; всего получена надежная термохимическая информация о нескольких десятках органических соединений.

**Теоретическая значимость диссертационной работы**, на мой взгляд, состоит в получении новой обширной количественной информации о термодинамических свойствах широкого круга органических соединений. Глубина понимания физико-химических основ натуры, законов строения вещества привела к тому, что многие свойства химических соединений определяются исходя только из состава и строения молекул. Убежден, что эта участь рано или поздно ожидает такие свойства как энтальпия, энтропия и теплоемкость вещества, по крайней мере, для идеальных условий. Для этого необходимо установление фундаментальных закономерностей между

строением и указанными свойствами, что требует широкой экспериментально определенной количественной базы для анализа. Шаг в этом направлении сделан в работе Конновой М.Е.

В более близкой перспективе **теоретическая и практическая польза** от диссертационной работы Марии Евгеньевны состоит в формировании массива количественных данных для научно-обоснованного выбора наиболее перспективных ЖОНВ систем и разработки технологий их практического применения.

**Научная новизна** квалификационной диссертационной работы Конновой М.Е. заключается в экспериментальном определении термодинамических характеристик широкого круга органических соединений – потенциальных ЖОНВ: энтальпий испарения и сублимации, энтальпий сгорания и плавления, определение на этой основе, а также с привлечением современных методов вычислительной квантовой химии энтальпий образования производных бифенила, индола, 2-метил-хинолина, флуорантена и аминоспиртов. Кроме того, определены константы равновесия и их термодинамические параметры для реакций гидрирования-дегидрирования полициклических ароматических и гетероароматических соединений.

**Степень обоснованности научных положений, выводов** не вызывает сомнений. Это следует из грамотной постановки перед диссертантом актуальной научной задачи высококвалифицированными научными руководителями – Пимерзиным А.А. и Вережкиным С.П. – признанными специалистами мирового уровня в области физической химии и химической термодинамики, использования надежных экспериментальных методик и вычислительных процедур, тщательной валидации результатов эксперимента, солидной апробации работы на конференциях и в авторитетных научных журналах, соответствия полученных результатов общепринятым представлениям и закономерностям физической органической химии.

При оценке **достоверности полученных результатов** следует отметить, что, во-первых, автор использовала солидный набор современных методов экспериментального изучения термодинамических свойств органических соединений. Это кинетический метод установления химического равновесия с аналитической частью, включающей хроматографию и масс-спектрометрию. Термодинамические характеристики индивидуальных соединений изучены методами транспирации, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также классической калориметрии сгорания. Органичными и уместными в перечисленном арсенале являются грамотно

использованные автором современные высокоуровневые методы вычислительной квантовой химии. Во-вторых, автор не ограничивается получением термодинамических величин. В работе подробно тестируется надежность новых результатов измерений сравнением (где возможно) с литературными данными, использованием известных корреляционных соотношений типа «структура – свойство», анализом воспроизводимости результатов в серии однотипных опытов и при использовании независимых подходов, в том числе соответствие экспериментальных и расчетных величин энтальпий образования. В целом, тщательность автора в анализе достоверности и надежности своих данных оставляет очень приятное впечатление.

**Апробацию диссертационной работы** следует признать удовлетворительной. В период 2018-2022 г.г. автор приняла участие в 9 научных мероприятиях, как правило, международного уровня с 15 докладами. В автореферате приведено 5 научных статей. Однако, я должен отметить, что содержанию диссертации соответствуют четыре из них. Работа № 3 [J. Chem. Thermodyn., 2021, **158**, 106406] посвящена изучению ряда пиразинов как потенциальных ЖОНВ, результаты этой работы не отражены в диссертации. Тем не менее, без учета этой публикации список авторских трудов остается солидным и полностью соответствует требованиям ВАК и Минобрнауки РФ (нынешним и планируемым к принятию в этом году) к кандидатским диссертациям по естественным наукам.

**Структура диссертационной работы** является общепринятой для диссертаций по физической химии: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы, список литературы (228 источников), представленные на 180 страницах текста (в автореферате указано 183), и объемное приложение с детальным изложением результатов эксперимента и расчетов, всего 229 страниц. Это очень большая, но хорошо структурированная работа, которую достаточно легко читать и понимать. Тем не менее, отмечу, что литературный обзор несколько легковесен, всего 16 страниц с всего 52 (из 228!) литературными источниками. Впрочем, знакомство с проблематикой ЖОНВ литературный обзор обеспечивает приемлемое. Видимо для компенсации краткости литературного обзора, автор дает равное по объему подробное описание экспериментальных и расчетных методик и приемов.

В третьей, экспериментальной главе последовательно обсуждаются результаты для пяти выбранных автором ЖОНВ систем. Изложение выстроено логично: проводится определение констант равновесия гидрирования-дегидрирования (кроме аминоспиртов), определяются

термодинамические параметры индивидуальных соединений с применением вышеупомянутых методов и приемов химической термодинамики, проводится валидация результатов, расчет энтальпий образования соединений методами квантовой химии, делаются выводы о преимуществах и недостатках исследуемой системы ЖОНВ.

По логике исследования автору следовало бы подготовить раздел «Заключение», в котором следовало дать общий, совместный анализ всех изученных автором и описанных в научной литературе ЖОНВ систем, указать перспективное направление развития исследования, рекомендации для практического использования результатов работы. К слову, в Положении о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, п. 30 в редакции Приказа Минобрнауки России от 07.06.2021 № 458 указывается, что в обязательном разделе «Заключение» диссертации излагаются итоги выполненного исследования, *рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы*. К сожалению, раздел «Заключение» в диссертации Конновой М.Е. представляет собой краткие выводы, которые, конечно, важны и отражают суть работы, но явно недостаточны для полноценного представления о перспективах развития рецензируемой научной работы.

Список литературы адекватно отражает современное состояние научных исследований по тематике диссертации.

Помимо критики, изложенной выше, привожу **замечания по диссертационной работе**.

1. При внешней аккуратности оформления диссертации автором допущено большое число технических небрежностей. Опуская множество мелких, укажу на следующие:

– если разделы 3.1 и 3.2 хорошо структурированы, то на остальные разделы (3.3-3.5) автору не хватило сил для представления подразделов в Оглавлении несмотря на то, что по тексту диссертации эти подразделы существуют или явно, или в смысловом контексте;

– при гидрировании и «разрушении» (корректнее, – превращении)  $\pi$ -связей ароматической структуры не могут образовываться  $\sigma$ -C-C связи (как утверждает автор, стр. 22); там же: при расщеплении связей тепло выделяться не может (!), разрыв связей всегда эндотермический процесс;

– в таблицах 16 и 18 используется информация из таблицы 17, которой нет в диссертации;

– в Приложении G4 энтальпии, выраженные в единицах Хартри, приведены с 2 значащими цифрами после десятичной точки, что

соответствует загрузке результатов расчета на величину  $0.01 \text{ Хартри} \approx 26 \text{ кДж/моль}$ .

2. В ЖОНВ системе «бифенил-бициклогексан» автор фиксирует единственный полупродукт гидрирования – фенилциклогексан, обходя молчаливо другие возможные молекулярные структуры неполного гидрирования. Каков их вклад? Контролировался ли автором материальный баланс реакции? Ответов на эти вопросы в диссертации нет, а самостоятельная экспертная оценка невозможна, поскольку автор не приводит равновесные концентрации веществ, а дает сразу константы равновесия.

3. При хроматографическом анализе  $n$  соединений автор рассчитывает произвольное число констант равновесия, хотя очевидно, что независимыми являются только  $n - 1$  уравнение. Так, для бифенильной системы автором рассчитаны четыре константы равновесия, причем независимыми являются константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$ , а  $K_3$  и  $K_4$  представляют собой, соответственно, их произведение и отношение, в чем легко убедиться из данных таблицы 3. Следовательно,  $K_3$  и  $K_4$  – суть информационный шум. Аналогичные проблемы имеют место для остальных ЖОНВ систем.

4. Коррекция  $G_4$  энтальпий образования по уравнению 38 на стр. 56 проводится со ссылкой на работу [J. Phys. Chem. A, 2011, **115**, 1992], однако параметры корреляции в этой работе отличаются от использованных автором. В этой связи возникают вопросы: из каких данных получены авторские параметры линейной корреляции, насколько общий характер она имеет (для каких классов соединений ее можно применять)?

5. Автор использует термин WBR – well-balanced reaction, хорошо-сбалансированная реакция. Каков конкретный критерий для отнесения реакции к хорошо- или плохо-сбалансированной? Какой принцип выбора WBR использует автор? Какое место WBR занимает в сравнении с известными формальными схемами, использующими балансные представления, – изодесмическими и гомодесмотическими реакциями?

**Общее заключение по диссертационной работе.** Оценивая работу в целом, я обязан подчеркнуть, что диссертантом Конновой М.Е. выполнена высококвалифицированная работа, содержащая большой объем новых данных по термодинамическим свойствам органических соединений различных классов – полиароматических и гетероароматических соединений, аминоспиртов – и продуктов их гидрирования-дегидрирования и имеющая потенциально важное прикладное значение. Автореферат по своему содержанию соответствует диссертации, результаты хорошо осмыслены и обработаны, на этой основе сформулированы корректные выводы.

Диссертация Конновой М.Е. является научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача – разработка теоретических основ для создания систем аккумулярования водорода с использованием ненасыщенных органических и гетероорганических соединений, – имеющей важное значение для развития физической химии органических соединений, и изложены научно-обоснованные разработки для применения в новых направлениях водородной энергетики, имеющие существенное значение для развития страны.

Диссертация Конновой Марии Евгеньевны по актуальности проведенного исследования, его объему, новизне, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и выводов соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 21.03.2021 г. № 426 и от 26.09.2022 г. № 1690), а автор диссертации – Коннова М.Е. заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

**Хурсан Сергей Леонидович**, заместитель директора УФИХ УФИЦ РАН, заведующий лабораторией химической физики УФИХ УФИЦ РАН, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор по кафедре физической химии и химической экологии (специальность 02.00.04 – Физическая химия), e-mail: [khursansl@anrb.ru](mailto:khursansl@anrb.ru), тел: +79174322426.

Хурсан Сергей Леонидович

16.01.2023 г.

Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН), 450054, г, Уфа, пр. Октября, 71, тел.: +73472355560, сайт организации: [www.ufaras.ru](http://www.ufaras.ru), e-mail организации: [chemorg@anrb.ru](mailto:chemorg@anrb.ru)

Подпись Хурсана Сергея Леонидовича заверяю:

Ученый секретарь УФИХ УФИЦ РАН

д.х.н., проф.



Гималова Ф.А.