

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03 (Д 212.217.05),  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 14 февраля 2023 г. № 3

о присуждении Конновой Марии Евгеньевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термодинамика полициклических ароматических и азотсодержащих гетероциклических соединений - перспективных носителей водорода» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 06.12.2022 г. (протокол заседания № 11) диссертационным советом 24.2.377.03 (Д 212.217.05), созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Коннова Мария Евгеньевна, 29 августа 1993 года рождения, в 2016 году окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский Университет), в 2021 году окончила очную аспирантуру ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Работает младшим научным сотрудником лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумуляирования водорода» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – Веревкин Сергей Петрович, кандидат химических наук, начальник лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумулирования водорода» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Хурсан Сергей Леонидович**, д.х.н., профессор, заместитель директора Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук, заведующий лабораторией химической физики; **Седов Игорь Владимирович**, к.х.н., заведующий химико-технологическим отделом Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»**, г. Нижний Новгород, в своем положительном отзыве, подписанном Смирновой Натальей Николаевной, д.х.н., профессором, заведующей лабораторией химической термодинамики и утвержденном проректором по научной работе, д.ф.-м.н., доцентом Иванченко Михаилом Васильевичем, указала, что практическая значимость работы заключается в разработке и внедрении технологий хранения и транспортировки водорода, новых методов синтеза органических соединений, способствовать расширению теоретической базы для разработки новых компонентов топлив.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 20 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала – 9.09 печатных листа, из них 2.25 печатных листа – **личный вклад автора.**

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. **M.E. Konnova**, S. Li, A. Bösmann, K. Müller, P. Wasserscheid, I.V. Andreeva, V.V. Turovtzev, D. H. Zaitsau, Al. A. Pimerzin, S.P. Verevkin. Thermochemical properties and dehydrogenation thermodynamics of indole derivatives//Ind. Eng. Chem. Res. 2020, V.59, P. 20539–20550.

2. **M.E. Konnova**, S. V. Vostrikov, A. A. Pimerzin, S. P. Verevkin. Thermodynamic analysis of hydrogen storage: biphenyl as affordable Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) // J. Chem. Thermodyn., 2021, V.159, 106455.

3. S.P. Verevkin, I.V. Andreeva, **M.E. Konnova**, S.V. Portnova. Paving the way to the sustainable hydrogen storage: Thermochemistry of amino-alcohols as precursors for liquid organic hydrogen carriers// J. Chem. Thermodyn. 2021, V. 163, 106610.

На диссертацию и автореферат поступило 9 положительных отзывов:

1. **Отзыв ведущей организации.** Замечания: 1) В разделе, где представлено описание методики по калориметрии сгорания, не приведён метод пересчета энергии сгорания, полученной при давлении 3.04 МПа к стандартному давлению. 2) Не ясно выполнялся ли анализ продуктов сгорания, так как чистота, указанная при приобретении веществ, может быть другой; кроме того, при сгорании азотсодержащих соединений иногда может содержаться не только азот, но и какое-то количество оксидов. Определялись ли энергии сгорания вспомогательных веществ? 3) При расчете энергий сгорания, энтальпий испарения и сублимации, энтальпий плавления при  $T = 298.15$  К использовались значения теплоёмкостей изученных соединений в различных фазовых состояниях. Как пишет автор, при этом для расчёта теплоёмкостей использовалась методика Chickos и Acree или измерение теплоёмкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Оба метода дают значения теплоёмкости с ошибками 2-5%. Насколько это повлияет на полученные значения термодинамических свойств рассмотренных в диссертации соединений? 4) В диссертации не обсуждаются вопросы, связанные с практическим реальным проведением дегидрирования водорода из рассмотренных LOHC. Исходя из полученных значений энтальпий процессов получение водорода в необходимых количествах будет непростой задачей, константы равновесия изученных процессов также говорят о небольших выходах водорода.

## 2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Хурсана С.Л.

Замечания: 1) При внешней аккуратности оформления диссертации автором допущено большое число технических небрежностей. 2) В ЖОНВ системе «бифенил-бициклогексан» автор фиксирует единственный полупродукт гидрирования – фенилциклогексан, обходя молчанием другие возможные молекулярные структуры неполного гидрирования. Каков их вклад? Контролировался ли автором материальный баланс реакции? 3) Для бифенильной системы рассчитаны четыре константы равновесия, причем независимыми являются константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$ , а  $K_3$  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. Из каких данных получены авторские параметры линейной корреляции, насколько общий характер она имеет? 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?

## 3. Отзыв официального оппонента, к.х.н., Седова И.В.

Замечания: 1) На стр. 26 при описании методики эксперимента сказано, что «Время и температура восстановления катализатора определялись природой катализатора», однако непонятно, каким образом эти параметры устанавливались. То же относится к утверждениям «Стеклянные шарики диаметром 1 мм обеспечивают поверхность, достаточную для достижения фазового равновесия» и «Выбор параметра обусловлен тем, что при скорости потока ниже 1 л/ч вещество будет переноситься из ловушки за счет диффузии». 2) Следует обосновать использование в расчетных формулах высоких порядков реакций. 3) На стр. 29 указано, что «В случае наличия примесей в исследуемом соединении, его предварительно кондиционировали в сатураторе при расходе азота 1-2 л/ч, температуре 20-60 °С в течение 30-60 мин.». Непонятно, почему не использовали другие методы очистки. 4) В тексте встречается ряд несоответствий рисунков их описаниям. 5) Ряд

предложений в работе являются неполными. б) В работе встречается непонятная размерность энтальпии «кДж·моль<sup>-1</sup>/Н<sub>2</sub>», неудачные выражения.

**4. Отзыв к.х.н. Сулова А.О.** (ФГБУН ИХР РАН, г. Иваново). Замечания: 1) Согласно значениям констант равновесия, приведенным на рисунке 2, реакции гидрирования в выбранных экспериментальных условиях являются термодинамически неблагоприятными. Каков выход данных реакций? 2) Какова погрешность в определении констант равновесия, показанных на рисунке 2? Учитывалась ли данная погрешность при расчете энтальпий реакции? 3) В большинстве таблиц, представленных в автореферате, автор использует расширенные погрешности. Это предполагает оценку суммарной стандартной неопределенности результатов экспериментальных измерений с учетом веса случайных и известных факторов неопределённости. Из текста автореферата не ясно каким образом был проведен такой анализ экспериментальных погрешностей. Кроме того, в таблице 2 погрешности при экспериментальных величинах выражены как двойное стандартное отклонение, тогда как во всех остальных таблицах с термохимическими характеристиками – как расширенные погрешности. Причина использования различных методов оценки экспериментальных погрешностей, в данном случае, не очевидна.

**5. Отзыв к.х.н., Дружининой А.И.** (ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова»), г. Москва). Замечания: 1) Отсутствуют сведения о происхождении изученных соединений, характеристиках тестируемых образцов (получение, примеси, чистота). 2) Для каких соединений конкретно проведено определение давления насыщенного пара, в какой температурной области и какие получены результаты. 3) Следовало бы уточнить, средние значения характеристик реакций гидрирования, приведенные в Таблице 1, к какой температуре относятся и какие значения усредняет.

**6. Отзыв к.х.н., доцента Самарова А.А.** (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»), г. Санкт-Петербург). Замечания: 1) Уточняется, что значение соотношения компонентов зависит от состава реакционной смеси в отличие от истинной термодинамической константы. Однако затем приводится допущение равенства соотношения компонентов и термодинамической константы, насколько

правомерно это допущение? 2) Присутствует значительное количество грамматических ошибок и опечаток.

7. **Отзыв к.х.н. Нагриманова Р.Н.** (ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань). Замечания: 1) В тексте присутствуют стилистические ошибки.

8. **Отзыв д.х.н., профессора Блохина А.В.** (Белорусский государственный университет, г. Минск). Замечания: 1) В отличие от заявленного в тексте, опытные и расчетные значения энтальпий реакций R-III и R-IV в таблице 9 не согласуются в пределах приведенных погрешностей. Чем это различие может быть обусловлено? 2) Представляется, что в пятом столбце таблицы 10 для второго, третьего и четвертого вещества приведены экспериментальные, а не теоретические значения 3) В таблице 12 для 2-(диэтил-амино-)этанола данные не верны из-за смещения данных по горизонтали.

9. **Отзыв к.х.н. Жериковой К.В.** (ФГБУН ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева, г. Новосибирск). Замечания: 1) Текст автореферата изобилует грамматическими и пунктуационными опечатками. 2) Не очень понятно выражение «емкость хранения водорода». Имеет ли это определение формульное выражение. 3) В таблице 11 приведены экспериментальные данные и результаты квантово-химических расчетов, полученные при повышенных температурах и при 298.15 К, соответственно. Автор утверждает, в основном эти данные находятся в согласии и входят в пределы погрешностей определения. Однако, это не так. В большинстве случаев теоретические значения энтальпий реакций ниже экспериментальных. Может ли автор объяснить, с чем связаны расхождение/совпадение данных в таблице 11?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации основан на их компетенции в области физической химии и термодинамических исследований. Критерием выбора также являлось наличие публикаций в ведущих изданиях по научной специальности «Физическая химия» и способность дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **изучено** равновесие реакций гидрирования-дегидрирования перспективных носителей водорода, результаты изучения равновесия были

валидированы с результатами термохимических экспериментов и квантово-химических расчетов. **Установлено**, что наиболее перспективной системой для хранения водорода являются аминоспирты. **Новых понятий введено не было**.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **впервые показано**, что комплексный подход для изучения равновесия реакций гидрирования-дегидрирования, основанный на сочетании экспериментальных и квантово-химических методов, позволит локализовать поиск подходящих кандидатов в качестве жидких органических носителей водорода. Впервые получены данные по равновесию реакций гидрирования-дегидрирования перспективных носителей водорода. **Изучено** наличие корреляций вида «структура – свойство».

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается** тем, что: полученные данные могут быть использованы при оптимизации и внедрении концепции жидкого органического носителя водорода. Результаты работы могут представлять интерес при подготовке справочных изданий по термодинамическим и физико-химическим свойствам органических соединений, при обсуждении вопросов взаимосвязи свойств веществ со строением их молекул.

**Результаты работы могут быть рекомендованы** для научных лабораторий ИВС РАН, ИСПИМ РАН, ИНЭОС РАН, профильных кафедр химического и физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также в качестве иллюстраций в соответствующих разделах курса физической химии. Практические результаты **представляют интерес** для широкого круга исследователей, работающих в области физической химии и хранения водорода.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:** экспериментальные результаты получены с применением современных физико-химических методов анализа, **теория** построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с расчетными; **идея** основана на анализе результатов эксперимента по химическому равновесию и сравнении с термохимическими и квантово-химическими данными; **использовано** сопоставление с литературными источниками; **установлено**, что результаты не противоречат общепринятым теоретическим представлениям в данной области; **использованы** все доступные в термодинамических и физико-химических базах данных сведения в соответствии с поставленными задачами.

**Личный вклад соискателя** состоит в анализе литературы, планировании и проведении экспериментов, обработке полученных данных, личном участии в апробации результатов. Проведение квантово-химических расчетов, обсуждение результатов и подготовка публикаций выполнялись совместно с научным руководителем.

**В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:** существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Коннова М.Е. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

На заседании 14.02.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Конновой М.Е. ученую степень кандидата химических наук за исследование термодинамики равновесия реакций гидрирования-дегидрирования носителей водорода.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – 1.

Председатель

диссертационного совета

Климочкин Юрий Николаевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

Ивлева Елена Александровна

14 февраля 2023 г.

