

ОТЗЫВ

официального оппонента Хайруллиной Вероники Радиевны на диссертационную работу Паймурзиной Натальи Халитовны «Прогноз физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Актуальность работы. Полиароматические углеводороды (ПАУ) играют важную роль в процессах коксования и формирования углеродных и углеграфитовых материалов. ПАУ входят в состав мезогенных пеков и игольчатых коксов, применяемых в электродной промышленности, например, для электровыплавки алюминия. Внедрение ПАУ в различные промышленные процессы, разработка современных технологий их переработки в составе нефти требуют углубленного изучения их физико-химических свойств: температуры фазовых переходов, критических параметров. Электрофизические свойства ПАУ (потенциал ионизации, сродство к электрону и т.д.) имеют важное значение в реакциях синтеза органических полупроводников для молекулярной электроники.

При этом экспериментальное определение теплофизических и физико-химических характеристик веществ требует довольно высоких материальных и временных затрат. Вследствие этого значительная часть инженерных методов расчета свойств веществ оперирует приведенными величинами. В этой связи прогнозирование критических свойств жидкостей и расчет процессов в сверхкритических условиях приобретают важное значение. Кроме того, прогнозирование критических свойств необходимо в научных и прикладных исследованиях в теплотехнике, энергетике, решении термодинамических задач и т.д. Критическое давление (P_c) нафталинов необходимо знать для достоверного расчета технологии разделения смесей нафталинов в газовой фазе методом экстракции, адсорбции и ректификации. С качеством информации о критических свойствах органических соединений связана селективность этих технологий. Существующие методы определения критических параметров не обеспечивают необходимую точность решения задачи прогнозирования критических свойств сложных органических веществ. Проблема заключается в том, что критические давления зависят не только от критических параметров фазовых переходов, но и от химических факторов взаимодействия, например, от числа углеродных атомов в молекуле. Другая проблема – определение критического объема. Так, например, известно, что величина критического объема соединений не поддается точному экспериментальному определению вследствие того, что любое незначительное изменение давления приводит к весьма значительному изменению объема. В этой связи для

практических расчетов используют расчетное значение критического объема. В научной литературе описано множество методов расчета критического объема, например, по критическому давлению, метод расчета по параксору, методы Ветере, Мейснера и Реддинга и др. Однако параметры, применимые для расчета критического объема в простых атомных и молекулярных жидкостях, нельзя использовать для прогноза критических параметров в гомологических рядах сложных молекул. Это связано с тем, что в критических условиях происходит отклонение структуры молекул от равновесной конфигурации по сравнению с жидким состоянием. Однако подобного рода задачи могут быть успешно решены с применением феноменологического подхода в сочетании с QSPR – методологией, основанной на применении разных типов дескрипторов.

В этой связи диссертационное исследование Паймурзиной Н.Х., посвящённое моделированию связи «структура-свойство» и «спектр-свойство» в ряду некоторых полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций и прогнозу физико-химических свойств на основе построенных моделей QSPR, является актуальным.

Структура и содержание диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из оглавления, введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения, включающего 6 подразделов. Текст диссертационной работы изложен на 165 страницах и включает 60 таблиц, 32 рисунка. Список литературы включает 269 наименований. Приложение А включает в себя физико-химические свойства ПАУ. В приложении Б описана методика подготовки образцов для регистрации спектров в УФ- и видимой области. В приложении В приведены спектры индивидуальных ПАК и их смесей. В приложении Г приведены примеры расчета топологических индексов для ПАУ. В приложении Д даны характеристики электронной структуры высших ПАУ, рассчитанные методом DFT. В приложении Е представлены две справки, свидетельствующие о внедрении результатов диссертационной работы Паймурзиной Н.Х. для контроля качества сырья коксования ПАУ и асфальтенов в научно-исследовательских лабораториях УГНТУ и в учебный процесс.

Во введении изложено современное состояние проблемы, поставлена цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, раскрыта научная новизна работы, сформулированы теоретическая и практическая значимость работы, приведено обоснование достоверности результатов работы, указан личный вклад автора, приведены сведения о структуре работы, ее апробации и публикациях по теме диссертации.

В главе 1 приведены различные классификация и информация о физико-химических свойствах ПАУ, входящих в состав нефти, каменноугольных смол, углеводородных фракций, продуктов сгорания топлив и нефтяных асфальтенов. В краткой форме изложено

современное состояние проблемы QSPR-моделирования, а также теоретической и экспериментальной оценки физико-химических свойств ПАУ и основные достижения в этой области. Изложена суть концепции, известной как феноменологическая спектроскопия и метода «спектр-свойство». Раскрыты основные недостатки и проблемы QSPR-моделирования физико-химических свойств ПАУ. Литературный обзор, представленный в главе 1, хорошо структурирован, написан достаточно логично и подводит к формулированию цели диссертации и постановке ее задач.

Во главе 2 рассмотрены объекты и методы исследования с описанием их физико-химических свойств, приводится описание методов экспериментального и теоретического исследования, идеологии расчета разных типов дескрипторов, включая и те, которые предложены лично соискателем. Описан алгоритм построения QSPR-моделей на основе ПАУ, а также приводятся критерии для проверки адекватности и валидности построенных регрессионных зависимостей.

В главах 3–5 представлены результаты экспериментальных исследований, а также данные вычислительных экспериментов, направленных на изучение и QSPR-моделирование разных физико-химических свойств ПАУ, а также их обсуждение. Информация, представленная в этих главах, представляет собой достоверную, надежную и обоснованную доказательную базу в пользу выводов и заключений, сделанных диссертантом впоследствии.

Основные результаты диссертационной работы полностью отражены в заключении и выводах.

Степень обоснованности научных положений и выводов. Научные положения и выводы представляются вполне обоснованными.

Анализ данной диссертационной работы показывает, что все исследования выполнены на высоком научном уровне с использованием современных физических методов исследования химических соединений.

Материал диссертационной работы включает в себя большой объем экспериментальных и теоретических исследований. При этом результаты исследований изложены последовательно и логично.

Все научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, основываются на экспериментальных и теоретических исследованиях, логически вытекающих из полученных результатов. Общие выводы к диссертации, а также частные выводы, представленные в конце каждой главы, изложены корректно, научно обоснованы и объективно отражают содержание диссертационного исследования. Выводы соответствуют поставленным задачам и отражаются также в автореферате диссертации.

Задачи, которые диссертант ставил перед собой для достижения цели исследования, решены в полном объеме.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые: – для алкилзамещенных нафталинов обнаружены закономерности связи топологических и квантово-химических дескрипторов с параметрами критического состояния в фазовых переходах «жидкость – пар»; – разработаны QSPR- модели для прогнозирования критических давлений, критических температур и критических объемов, которые могут быть применены в нефтехимии и нефтепереработке; – для ПАУ с количеством бензольных колец более трех разработаны QSPR-модели, основанные на связи топологических, спектроскопических и квантовых дескрипторов с ФХС (с температурами кипения, коэффициентами межфазного распределения в системе октанол-вода, эквивалентом токсичности); – обнаружены закономерности связи топологических и квантово-химических дескрипторов с такими ФХС ПАУ, как теплоемкость и теплота испарения, стандартная энергия образования Гиббса, температура кипения, а также вязкость и теплопроводность паров. На основе изученных закономерностей разработаны QSPR-модели, ориентированные на количественный прогноз данных свойств. Кроме того, предложен спектроскопический дескриптор в виде отношения интегрального широкополосного сигнала в видимой и ультрафиолетовой области. Показана перспективы применения этого дескриптора для оценки донорноакцепторных свойств, а также других физико-химических свойств ПАУ.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов

Теоретическая значимость работы заключается в разработке новых физико-химических и спектроскопических дескрипторов (топологические и экспериментально определяемые по УФ и видимым спектрам), а также их применении (по отдельности и в комбинированном подходе) для задач QSPR-моделирования и количественного прогноза разных физико-химических свойств как индивидуальных ПАУ, так и нефтяных фракций на их основе. комбинированном дескрипторном подходе к оценке ФХС ПАУ, включающем расчетные спектроскопические дескрипторы.

Практическая значимость заключается в следующем: 1) Разработаны QSPR-модели для прогноза физико-химических свойств, которые могут быть использованы в расчетах и контроле технологических процессов. 2) Разработана методика определения донорно-акцепторных свойств ПАУ и нефтяных асфальтенов по спектроскопическим дескрипторам, которая может быть использована в лабораторной практике (Патенты РФ № 2621470, № 2658514, № 2621481). 3) Продемонстрирована возможность применения построенных соискателем QSPR-моделей, базирующихся на спектроскопических

дескрипторах для отбора потенциально пригодного сырья коксования с целью получения качественного игольчатого кокса Патенты РФ № 2794435, № 2798119). 4) На основе результатов работы в лаборатории «Углеродные материалы» кафедры «Технология нефти и газа» (ТНГ) Уфимского государственного нефтяного технического университета предложена, внедрена и апробирована методика для контроля качества сырья коксования ПАУ и асфальтенов нефти; основные методы и результаты QSPR-моделирования внедрены в практику проведения лабораторных занятий на кафедре ТНГ.

Таким образом, результаты диссертации Паймурзиной Н.Х. являются теоретически и практически значимыми для фундаментальной и прикладной области нефтехимии, а также физической органической химии.

Достоверность полученных Паймурзиной Н.Х. результатов по изучению и моделированию физико-химических свойств ПАУ нефтяных фракций обеспечиваются в достаточной мере за счет 1) успешного применения диссертантом апробированных методов исследования; 2) использованием поверенных измерительных приборов; 3) корректной математической обработкой экспериментальных данных; 4) хорошим согласованием линейных регрессионных зависимостей с экспериментальными данными; 5) представительным объемом статистических материалов и достоверной оценкой полученных зависимостей; 6) отсутствием противоречий при сравнении полученных в диссертационной работе результатов, опубликованных в рецензируемых изданиях, с результатами других исследователей, которые представлены в зарубежных и отечественных работах, 7) систематизацией собственных многочисленных теоретических и эмпирических исследований.

Достоинства работы позволяют оценить выше описанные научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость полученных соискателем результатов.

В частности, Паймурзиной Н.Х. удалось разработать новые дескрипторы, построить на их основе валидные QSPR-модели, которые уже нашли практическое применение для теоретической оценки усредненных и индивидуальных характеристик ПАУ, а также на основе найденных в данном исследовании закономерностей и построенных на их основе QSPR-моделей осуществлять целенаправленный поиск и подбор наиболее эффективных соединений в разных нефтяных фракциях.

Полнота изложения основных результатов диссертации в опубликованных трудах. Основные результаты диссертационной работы изложены в 59 научных трудах. В этот перечень входят 4 научные статьи в журналах, индексируемых Web Of Science и Scopus; 15 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Кроме

того, с непосредственным участием соискателя получено 6 патентов РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

По диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации отсутствует список сокращений, что затрудняет восприятие материала.

2. В тексте диссертации встречается некорректные выражения. Например, «валидность прогноза по QSPR-моделям», «модель M10 позволяет приблизительно оценивать канцерогенность ПАУ» и т.д. В некоторых предложениях пропущены слова и словосочетания. Например, на странице 35 в конце второго абзаца пропущена фраза «представлена в таблице 2.1». На рисунке 2.2 во всех ячейках отсутствует слово «фракции».

3. Из текста диссертации не очень понятно, какие дескрипторы были разработаны соискателем. Или его задача заключалась в использовании для QSPR-моделирования описательных характеристик, предложенных ранее исследователями из той же рабочей группы?

4. В тексте диссертации на стр. 42 в последнем абзаце не указано название программы, с использованием которой соискатель оценивал разные статистические характеристики.

5. На мой взгляд, уравнение, соответствующее модели M11, содержит 5 параметров и поэтому является не двух-, а многопараметрическим.

6. В методике эксперимента не описана процедура квантово-химических расчетов потенциала ионизации для ПАУ, представленных в таблице 4.8. Не описана также методика квантово-химических расчетов структурных элементов ядер асфальтенов типа «остров».

7. Из комментариев к уравнению, соответствующему модели M12, не ясно, какой физический смысл имеет в нем показатель m_{lg} .

8. Открытым остается вопрос о том, как влияет учет группы симметрии на точность прогноза параметра k в уравнении M14. Как это влияние учитывалось в моделировании? Не ясно также, как во фракциях асфальтенов, содержащих смесь ПАУ, будет учитываться группа симметрии для отдельных соединений?

Однако высказанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

На основании анализа представленного диссертационного материала считаю, что в работе приведен, обобщен и проанализирован большой объем экспериментального и теоретического материала. Тема диссертационной работы актуальна, выводы и рекомендации вполне обоснованы и являются новыми. Работа выполнена на достаточно

высоком научном уровне. Автор в полной мере решил поставленные перед ним задачи и достиг цели исследования. Представленные в диссертации результаты являются ценным материалом для фундаментальной и практической области исследований ПАУ и нефтехимии в целом.

Заключение. Диссертационная работа Паймурзиной Н.Х. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная для нефтехимии задача установления связи химической структуры для ряда ПАУ с широким набором физико-химических характеристик этих соединений, полученных соискателем экспериментально, а также с использованием квантово-химических расчетов и феноменологического подхода.

Диссертационная работа Паймурзиной Натальи Халитовны «Прогноз физико-химических свойств полициклических ароматических углеводородов нефтяных фракций по моделям «структура-свойство» и «спектр-свойства» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденному Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а автор работы Паймурзина Наталья Халитовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Паймурзиной Натальи Халитовны, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (1.4.4. (02.00.04) Физическая химия), доцент (1.4.4. (02.00.04) Физическая химия), профессор кафедры физической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
Тел.: 8-963-906-65-67,
e-mail: veronika1979@yandex.ru
«2» февраль 2024 г.

Лад Хайруллина Вероника Радиевна

Полное название организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»
Почтовый адрес: 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32;
Телефон: + 7 (347) 229-96-16, +7 (347) 272-63-70; <https://uust.ru/>, e-mail: rector@uust.ru

Подпись Хайруллиной В.Р. заверяю.
Ученый секретарь Ученого совета университета, кандидат филологических наук, доцент



Ефименко Н.В