

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**  
диссертационного совета **24.1.225.01**, созданного на базе  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»  
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации  
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 5 июня 2024 г., протокол № 22

о присуждении Ягофарову Михаилу Искандеровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 4 марта 2024 года, протокол № 10, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Ягофаров Михаил Искандерович**, 01.08.1997 года рождения. В 2019 году с отличием окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности «Химия». Проходил обучение в аспирантуре ФГАОУ ВО КФУ с октября 2019 года по сентябрь 2023 года по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Соотношение между энтальпиями плавления и растворения ароматических соединений и температурная зависимость

энтальпии плавления» защитил в феврале 2020 г. в диссертационном совете, созданном на базе ФИЦ КазНЦ РАН. В период с 2016 по 2017 год работал лаборантом НИЛ «Лаборатория синтетических физиологически активных веществ», с 2018 по 2019 год – лаборантом НИЛ сверхбыстрой калориметрии, в 2020 году – ассистентом кафедры физической химии, в 2021 году – старшим преподавателем кафедры физической химии, в 2022 году – старшим научным сотрудником НИЛ «Физико-химические основы создания тонких плёнок на основе органических материалов», с 2023 года по настоящее время работает доцентом кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

**Научный консультант** – доктор химических наук, профессор Соломонов Борис Николаевич, профессор-консультант кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

**Официальные оппоненты:**

**Блохин Андрей Викторович**, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе Белорусского государственного университета, г. Минск;

**Гавричев Константин Сергеевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

**Киселёв Михаил Григорьевич**, доктор химических наук, профессор, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах имеются следующие вопросы и замечания:

Блохин А.В.: 1) информация о способе вычисления доверительного интервала в параграфе 2.2 не согласуется с параграфом 2.7; 2) интеграл в уравнении 3.12 вернее представить в виде суммы слагаемых, соответствующих различным полиморфным модификациям кристаллов, существующим между 298,15 К и температурой плавления; 3) раздел 4.1.1 было бы логично дополнить исследованием корреляции между разностями изохорных теплоёмкостей жидкости и идеального газа и внутренними энергиями испарения; 4) желательно уточнение, какие именно весовые коэффициенты использовались в уравнениях 4.4 и 4.5; 5) неясна ссылка на рис. 4.5 при обсуждении эффекта размера молекулы на разность теплоёмкостей; б) чем обусловлен выбор выражения (4.14) для учёта влияния температуры на разность теплоёмкостей жидкости и идеального газа?

Гавричев К.С.: 1) хотелось бы видеть количественные оценки того, насколько предложенные расчётно-экспериментальные подходы эффективны применительно к оптимизации технологических процессов; 2) в какой степени описанная методология расчёта энергий Гиббса испарения применима к объектам, способным к водородному связыванию, помимо алифатических спиртов? 3) насколько общим является вывод о справедливости линейной экстраполяции температурной зависимости изобарных теплоёмкостей расплавов органических неэлектролитов ниже  $T_{пл}$ ? 4) рассмотрение не только абсолютных величин отклонений ( $R^2$ ), но и относительных, могло несколько скорректировать коэффициенты полученных диссертантом линейных уравнений.

Киселёв М.Г.: 1) применительно к определению энтальпии парообразования по уравнению (1.34) правильнее использовать термин «аппроксимация», а не «интерполяция»; 2) можно ли учесть полиморфные переходы при рассмотрении соотношения между энтальпиями плавления и растворения (стр.161)? 3) рис. 4.11, иллюстрирующий влияние температурной зависимости теплоёмкости парообразования на интегралы

*Кирхгофа, не очень показателен, так как отсутствуют количественные оценки этих различий.*

**Ведущая организация** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ, г. Нижний Новгород) – в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником отдела химии органических и высокомолекулярных соединений научно-исследовательского института химии ННГУ Смирновой Натальей Николаевной, указала, что «Диссертационная работа Ягофарова М.И. «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является целостным научно-квалификационным исследованием и по актуальности, научной новизне, значимости, достоверности результатов, объёму и уровню работы соответствует требованиям, ... предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук. Разработанный автором комплексный подход к исследованию температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов и установленные закономерности, лежащие в основе этого подхода, следует рассматривать как серьёзное научное достижение, а Ягофаров Михаил Искандерович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия».

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается общностью тематики исследования по диссертационной работе и областью научных интересов как ведущей организации, так и официальных оппонентов, являющихся ведущими специалистами в области термического анализа, калориметрии, химической термодинамики органических соединений.

На автореферат диссертации поступило **7** отзывов, все положительные.

Отзывы получены от:

- д.х.н., профессора Успенской И.А. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), *отзыв содержит три вопроса, касающиеся представления статистических параметров корреляций, причин систематических отклонений между расчётными и экспериментальными значениями на рис. 12 и сопоставимости ошибок предсказанных и экспериментальных давлений насыщенных паров;*
- д.х.н., профессора Зверевой И.А. (Санкт-Петербургский государственный университет), *отзыв содержит два вопроса, касающиеся ограничений в предсказательной способности температурных зависимостей давлений насыщенного пара ассоциированных соединений и учёта неидеальности газовой фазы при расчёте энтальпий испарения;*
- д.х.н., профессора Викторова А.И. (Санкт-Петербургский государственный университет), *без замечаний;*
- д.х.н., профессора Постникова Е.Б. (Курский государственный университет), *отзыв содержит пожелание уделить большее внимание деталям использования структурных и групповых свойств молекул при расчётах;*
- д.т.н. Матюшина Ю.Н. и д.х.н. Мирошниченко Е.А. (ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН), *отзыв содержит замечание об отсутствии в автореферате информации о методиках определения погрешностей термодинамических данных, полученных в диссертации;*
- д.х.н. Ходова И.А. (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), *отзыв содержит 2 вопроса, касающиеся деталей применения аддитивной схемы для расчета энтальпий сольватации и перспектив исследований термохимии плавления биологически активных соединений;*
- д.х.н. Гамова Г.А. (Ивановский государственный химико-технологический университет), *отзыв содержит вопрос об установлении*

*автором наличия изоравновесного эффекта при исследованиях компенсации изменения энергии Гиббса и энтальпии сольватации.*

Соискатель является соавтором 44 статей, в том числе по теме диссертации 29 статей, опубликованных в зарубежных рецензируемых научных журналах; все издания входят в перечень журналов, индексируемых в международных информационно-аналитических системах научного цитирования Web of Science Core Collection и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 300 стр. Большинство работ написано соискателем в соавторстве с другими исследователями. Личный вклад соискателя заключается в планировании исследований, выполнении основной части экспериментальной работы, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций.

Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые опубликованные работы соискателя:

1. Solomonov, B. N. An approach for the calculation of vaporization enthalpies of aromatic and heteroaromatic compounds at 298.15 K applicable to supercooled liquids / B. N. Solomonov, **M. I. Yagofarov** // J. Mol. Liq. - 2020. - V. 319. - Art. 114330.

2. **Yagofarov, M. I.** Relationship between the vaporization enthalpies of aromatic compounds and the difference between liquid and ideal gas heat capacities / M. I. Yagofarov, D. N. Bolmatenkov, B. N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. - 2021. - V. 158. - Art. 106443.

3. **Yagofarov, M. I.** Relationship between the difference between liquid and ideal gas heat capacities of normal and branched alkanes and the vaporization enthalpies and its prediction as a function of temperature / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, D. N. Bolmatenkov, B. N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. - 2021. - V. 163. - Art. 106586.

4. **Yagofarov, M. I.** Calculation of the fusion enthalpy temperature dependence of polyaromatic hydrocarbons from the molecular structure: Old and new approaches / **M. I. Yagofarov**, B. N. Solomonov // J. Chem. Thermodyn. - 2021. - V. 152. - Art. 106278.

5. Solomonov, B. N. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. I. Non-hydrogen-bonded systems / B. N. Solomonov, **M. I. Yagofarov** // J. Mol. Liq. - 2022. - V. 368. - Art. 120762.

6. **Yagofarov, M. I.** Compensation relationship in thermodynamics of vaporization of aromatic and aliphatic compounds and their heat capacities / **M. I. Yagofarov**, B. N. Solomonov // J. Mol. Liq. - 2023. - V. 390. - Art. 123075.

7. **Yagofarov, M. I.** Thermochemistry of fusion of benzocaine and S-naproxen between 298.15 K and  $T_m$  studied by solution and fast scanning calorimetry / M. I. Yagofarov, A. A. Sokolov, M. A. Ziganshin, T. A. Mukhametzyanov, B. N. Solomonov // J. Therm. Anal. Calorim. - 2023. - V. 148, № 6. - P. 2457-2466.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований **разработан** новый методический подход к исследованию температурных зависимостей термодинамических параметров фазовых переходов, основанный на применении представлений термодинамики растворов и позволяющий решить крупную проблему физической химии: предсказывать энтальпии и энергии Гиббса сублимации, плавления и испарения ароматических, алифатических и алкилароматических производных при различных температурах с ошибками, сопоставимыми с погрешностями современных экспериментальных методов. В рамках этого подхода:

– **установлены** эмпирические корреляции между изменениями теплоёмкостей и энтальпий при испарении ароматических, алифатических и алкилароматических неэлектролитов, и на их основе разработан подход к

расчёту энтальпий испарения органических неэлектролитов при различных температурах;

– **продемонстрирована** согласованность между энтальпиями плавления неассоциированных и ассоциированных органических неэлектролитов между 298,15 К и температурой плавления, определяемыми с помощью калориметрии растворения, по данным сверхбыстрой калориметрии и с использованием теплоёмкостей жидкости ниже точки плавления, полученных линейной экстраполяцией температурной зависимости теплоёмкости расплава;

– **показано**, что температурные зависимости энтальпий сублимации ароматических соединений могут быть найдены по данным об энтальпиях плавления при температуре плавления, энтальпиях растворения при 298,15 К и структуре молекулы.

– **выявлены** 4 типа соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения органических соединений при 298,15 К, проявляющиеся из-за различной способности растворителя и растворяемого вещества к водородному связыванию, и на их основе разработан подход к предсказанию температурных зависимостей давлений насыщенных паров над органическими соединениями.

– **найдена** взаимосвязь между выявленными в работе коэффициентами линейных корреляций между разностями теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения, с одной стороны, и коэффициентами компенсационного соотношения между стандартными энергиями Гиббса и энтальпиями испарения, и на основании установленной взаимосвязи интерпретированы ограничения в возможных соотношениях между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения органических соединений.

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

– показаны ограничения существующих эмпирических подходов к расчёту температурных зависимостей энергий Гиббса и энтальпий сублимации,

плавления и испарения органических соединений;

– разработанные автором подходы к оценке термодинамических параметров фазовых переходов органических неэлектролитов могут быть использованы для критического анализа экспериментальных термодинамических величин, полученных при различных температурах, описания температурной зависимости идеальной растворимости, кинетических характеристик кристаллизации, а также расчёта термодинамических параметров органических молекул в газовой фазе;

– обобщены закономерности в соотношениях между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения и сольватации органических неэлектролитов с учётом влияния на эти величины водородного связывания.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработанные подходы и экспериментальные данные могут быть использованы:**

– для направленного дизайна и скрининга материалов для хранения энергии в форме скрытой теплоты, горючих и взрывчатых соединений;

– при планировании условий промышленных процессов дистилляции органических неэлектролитов, парофазного осаждения, газофазных реакций.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

достоверность результатов подтверждается использованием широкого набора экспериментальных и теоретических методов, воспроизводимостью и согласованностью данных, сопоставлением с большим объёмом литературных величин (в общей сложности более чем 5000 значений энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов).

**Личный вклад соискателя:**

автором диссертации сформулированы цели и задачи исследования, стратегия их решения. Диссертантом лично выполнена основная часть экспериментальных работ, проведён анализ литературных данных и собственных результатов. Соискатель лично участвовал в апробации результатов исследования и подготовке публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты критических замечаний высказано не было. Соискатель Ягофаров М.И. аргументированно ответил на все задаваемые в ходе заседания вопросы.

На заседании 5 июня 2024 года диссертационный совет принял решение: за совокупность полученных результатов, которые можно квалифицировать как *научное достижение*, заключающееся в разработке комплексного подхода к расчёту температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов органических неэлектролитов с точностью, сопоставимой с экспериментальной, присудить Ягофарову Михаилу Искандеровичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета,  
академик РАН

Олег Герольдович Синяшин

Ученый секретарь диссертационного  
совета, кандидат химических наук

Асия Васильевна Торопчина

05.06.2024