

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям Федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

к.ф.-м.н. Грязнов М.Ю.

13 мая 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» на диссертационную работу Ягофарова Михаила

Искандеровича на тему:

«НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ
НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ»,

представленную к защите на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Базы данных термодинамических величин индивидуальных соединений – важный инструмент в работе большинства технологов и исследователей-химиков. Диссертация **Ягофарова М.И.** посвящена созданию новых подходов к определению температурных зависимостей энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации и плавления органических неэлектролитов. Хорошо известно, что экспериментальное определение вышеуказанных величин является трудоёмкой задачей. В последние десятилетия в мире остаётся всё меньше лабораторий, ведущих прецизионные измерения термодинамических параметров фазовых переходов. Одновременно растёт число органических объектов,

данные о которых представляют интерес с точки зрения химиков-технологов и исследователей. В связи с этим **актуальной** является решаемая в работе задача разработки альтернативных подходов к определению энтальпий и энергий Гиббса фазовых переходов органических соединений с высокой точностью.

Содержание работы

Диссертация Ягофарова М.И. изложена на 374 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов в трёх главах, заключения, в котором сформулированы ключевые результаты и выводы из работы, и приложения. В тексте содержится 62 таблицы, 66 рисунков и 928 ссылок на литературные источники. Приложение на 136 страницах включает 28 таблиц.

В первой главе (литературном обзоре) изложено современное состояние исследований в области термодинамики фазовых переходов органических неэлектролитов. Автором дана используемая в работе терминология, освещены проблемы термодинамики фазовых переходов органических соединений и их взаимосвязь с другими областями науки, рассмотрены сложности, возникающие при экспериментальном определении температурных зависимостей энергий Гиббса и энтальпий плавления, испарения и сублимации, и ограничения существующих предсказательных подходов. Отдельно рассмотрены результаты применения калориметрии растворения для исследований термодинамики фазовых переходов органических соединений.

Во второй главе описаны объекты, экспериментальные методы исследования (различные калориметрические подходы, включая технику сверхбыстрой калориметрии; способы определения чистоты образцов) и расчётные методики (вычисление термодинамических характеристик в газовой фазе, статистическая обработка).

В третьей главе представлены новые подходы к определению энтальпий плавления и испарения при $T = 298.15$ К по данным калориметрии растворения. Эти подходы основаны на законе Гесса и обобщении закономерностей термохимии растворения органических неэлектролитов, в частности возможности предсказания энтальпий их смешения с подобными растворителями.

Четвёртая глава посвящена развитию методов предсказания температурных зависимостей энтальпий плавления, испарения и сублимации. Предложенные подходы к определению температурной зависимости энтальпий плавления основаны на анализе законов Гесса и Кирхгофа для процессов плавления и растворения. В качестве независимого инструмента для исследования состояния переохлаждённых жидкостей автором использована сверхбыстрая калориметрия. На основе анализа широкого набора

данных о теплоёмкостях кристаллических, жидких и газообразных органических соединений были предложены методы расчёта энтальпий испарения и сублимации органических веществ при произвольной температуре с ошибкой, сопоставимой с современными экспериментальными подходами.

В пятой главе изучены количественные соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения органических неэлектролитов и установлены различия между ними, проявляющиеся из-за наличия водородных связей между растворителем и растворённым веществом. Проведённый анализ позволил предложить подходы к расчёту температурных зависимостей давлений насыщенного пара.

Научная новизна работы отражена в следующих результатах:

Экспериментально определены энтальпии фазовых переходов и растворения, теплоёмкости и давления насыщенных паров более 100 ранее неизученных или малоисследованных органических соединений.

Разработан подход к определению энтальпий плавления органических соединений при $T = 298.15$ К вне зависимости от их склонности к кристаллизации и на большом круге соединений подтверждена правильность линейной экстраполяции температурной зависимости теплоёмкости жидкой фазы с целью пересчёта энтальпий плавления по температуре.

Найдена линейная взаимосвязь между разностями теплоёмкостей органических веществ в жидком и газообразном состояниях и их энтальпиями испарения с коэффициентами, различающимися в зависимости от строения углеродного скелета.

Установлено 4 типа соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения, которые проявляются в зависимости от способности растворителя и растворённого вещества к водородному связыванию.

Получены и исследованы аналитические выражения, показывающие взаимосвязь между энергиями Гиббса и энтальпиями испарения органических неэлектролитов и влияние на эту взаимосвязь разности их теплоёмкостей в жидком и газообразном состояниях.

На основе установленных в работе закономерностей предложена система расчётно-экспериментальных подходов, позволяющих найти энтальпии и энергии Гиббса испарения, сублимации и плавления органических объектов с ошибками, сопоставимыми с ошибками современных экспериментальных методов.

Достоверность полученных в работе результатов и обоснованность сделанных выводов подтверждаются сравнением с большим объёмом литературных и измеренных

автором экспериментальных величин. Для проверки надёжности предложенных подходов автором были собраны более 5000 значений энтальпий, энергий Гиббса фазовых переходов и теплоёмкостей органических соединений. Подробно охарактеризованы различными экспериментальными методами (жидкостная и газовая хроматография, рентгенофазный анализ, ДСК, при необходимости – ЯМР-спектроскопия) объекты исследования. Подробно описаны детали статистического анализа собственных и литературных экспериментальных данных. Также стоит отметить **апробацию** работы: результаты изложены в 29 статьях в международных рецензируемых научных изданиях и обсуждались на ведущих Всероссийских и международных конференциях.

Сегодня отсутствуют общие теоретические представления, которые позволили бы предсказать энтальпии и энергии Гиббса органических неэлектролитов с ошибкой порядка 1-2 кДж·моль⁻¹, исходя из их молекулярной структуры или легко доступных физико-химических параметров. Выявленные в работе закономерности во взаимосвязи между изменениями энтальпий, энергий Гиббса, теплоёмкостей при фазовых переходах могут поспособствовать развитию таких общих представлений и обладают несомненной **теоретической значимостью**. Возможность использования термодинамических параметров испарения, сублимации, плавления, определяемых согласно предложенным расчётно-экспериментальным подходам, для оптимизации различных химико-технологических процессов (дистилляция, осаждение из газовой фазы, перекристаллизация) определяет **практическую значимость** работы.

При прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В экспериментальной части автор указывает: «Средние величины энтальпий и температур плавления вычисляли по результатам второго и третьего скана, на которых гарантировался воспроизводимый тепловой контакт между тиглем и закристаллизовавшимся на нём веществом». Действительно, такой подход позволяет минимизировать ошибки в измерении температуры плавления из-за теплового сопротивления между тиглем и образцом. Однако зачастую те же образцы исследовались автором с помощью других подходов, в частности, калориметрии растворения. При этом термодинамические параметры переноса из кристаллической фазы в раствор/газ, определяемые для исходного образца, и результаты измерений энтальпий плавления, согласно описанной методике, могли относиться к разным фазам. Вероятно, в работе это учитывалось, но комментарии по этому поводу отсутствуют.

2. При обсуждении подходов к оценке температурных зависимостей энтальпий плавления органических неэлектролитов рассмотрен весьма ограниченный круг длинноцепочечных алкилароматических производных. Следует ли ожидать принципиальных ограничений метода, основанного на калориметрии растворения в подобных растворителях, в этом случае?
3. В главе 4 сделан вывод о различии во взаимосвязи между разностями теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения для ароматических и алифатических соединений. В числе причин указывается вклад заторможенных внутримолекулярных вращений в алифатических соединениях. Проявляется ли аналогичный вклад в полиароматических системах с изолированными ароматическими ядрами?
4. В таблице 4.7 автор анализирует данные об изохорных теплоёмкостях жидкости, газа и энтальпиях испарения ряда индивидуальных соединений. В числе прочего приводятся данные о сжиженных газах при давлении насыщения. При каком давлении приводятся теплоёмкости газовой фазы, энтальпии испарения?
5. В таблице П5 для большинства соединений, за исключением 1-хлорнафталина, 1-бром-2-хлорбензола, дибензотиофена, 2-хлорнафталина, 1-бром-3-хлорбензола, теплоёмкости газовой фазы приводятся в интервале температур 200-600 К. Не совсем понятно, почему для вышеуказанных соединений даны значения теплоёмкостей только при $T = 298.15$ К. Учитывая, что автором были найдены частоты колебаний в этих молекулах, вычисление термодинамических функций при температурах 200-600 К представляется возможным.
6. В диссертации иногда встречаются не совсем удачные фразы, например: «Среди ароматических амидов и карбоновых кислот нет жидких соединений». Неудачно отформатированы некоторые обозначения и формулы (например сжато обозначение энтропии кипения в таблице П26). Ссылка на справочник Стивенсона и Малановски в Приложении дублируется (под номерами 12 и 132).

Вышеприведённые замечания не снижают ценности и не изменяют общей **положительной оценки** диссертационной работы.

Результаты, представленные в диссертации, могут быть использованы в исследовательском процессе и в качестве дидактических материалов в университетах и научно-исследовательских организациях: Московском государственном университете

имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Новосибирском государственном университете, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Белорусском государственном университете, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и других. Кроме того, разработанные подходы и полученные данные могут использоваться при консультировании R&D-подразделений предприятий, специализирующихся на синтезе и очистке фармацевтически активных соединений («Синтез», «Биокад», «Р-Фарм», «Фармсинтез»), низкомолекулярных органических компонентов оптоэлектронных устройств («Росэлектроника», Российский центр гибкой электроники).

В автореферате диссертации кратко изложены её основные разделы. Содержание автореферата и диссертации соответствуют пунктам 2 и 4 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

п.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».

п.4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования».

Диссертационная работа Ягофарова Михаила Искандеровича на тему «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** «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., **предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук**, Разработанный автором комплексный подход к исследованию температурных зависимостей энтальпий и

энергий Гиббса фазовых переходов, установленные закономерности, лежащие в основе этого подхода, следует рассматривать как серьёзное научное достижение, а **Ягофаров Михаил Искандерович** заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Ягофарова Михаила Искандеровича «Новые подходы к исследованию температурных зависимостей термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов» была представлена на объединённом семинаре кафедры физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского «23» апреля 2024 года. Отзыв был утверждён на заседании кафедры физической химии химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского «23» апреля 2024 года (протокол № 6 от «23» апреля 2024 года).

Отзыв составила доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), в. н. с. отдела химии органических и высокомолекулярных соединений научно-исследовательского института химии ННГУ Смирнова Наталья Николаевна.

Почтовый адрес: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5
Тел.: +7 (831) 462-32-20
e-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Смирнова Наталья Николаевна

13 мая 2024 г.