

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.166.08,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.  
ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 05.06.2018 г., протокол заседания №11

О присуждении Шипиловой Анастасии Сергеевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

**Диссертация «Физико-химические свойства витаминов группы В», в виде рукописи,** по специальности **02.00.04** – физическая химия принята к защите 19 марта 2018 г. (протокол заседания №7) диссертационным советом Д 212.166.08, созданным на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства образования и науки Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ Министерства образования и науки Российской Федерации №105/нк от 11.04.2012).

Соискатель Шипилова Анастасия Сергеевна, 1991 года рождения. В 2014 году соискатель окончила химический факультет ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и поступила в очную аспирантуру при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», в которой обучается на момент защиты диссертации (сроки обучения с 1 октября 2014 по 30 сентября 2018 г.).

**Диссертация выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет**

им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ на кафедре химии твердого тела химического факультета.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, профессор кафедры химии твердого тела ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» **Князев Александр Владимирович**.

**Официальные оппоненты:**

**Мельникова Нина Борисовна**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармакогнозии ФГБОУ ВО «Приволжский исследовательский медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации,

**Бубнов Михаил Павлович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии элементоорганических соединений ФГБУН ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** – ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» в своем **положительном отзыве**, составленном и подписанным профессором кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» д.х.н. Соколовой Татьяной Николаевной, указала, что диссертационная работа Шипиловой Анастасии Сергеевны «Физико-химические свойства витаминов группы В» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор, Шипилова Анастасия Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

**Соискатель** имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 6 статей в рецензируемых научных изданиях, 5 из которых опубликованы в журналах, включенных в перечень ВАК для опубликования



основных научных результатов диссертации, и 7 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях, общим объемом 6,35 печатных листа.

**Недостовверные сведения о списке трудов, об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Шипиловой А.С. отсутствуют.**

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of vitamin B<sub>2</sub>. / A.V. Knyazev, I.A. Letyanina, **A.S. Plesovskikh (Shipilova)**, N.N. Smirnova, S.S. Knyazeva // *Thermochimica Acta*. – 2014. – V. 575. – P. 12– 16.
2. Knyazev, A.V. Low-temperature heat capacity and thermodynamic functions of vitamin B<sub>12</sub>. / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, **A.S. Plesovskikh (Shipilova)**, A.N. Shushunov, S.S. Knyazeva // *Thermochimica Acta*. – 2014. – V. 582. – P. 35–39.
3. Knyazev, A.V. Thermodynamic properties and low-temperature X-ray diffraction of vitamin B<sub>3</sub>. / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, **A.S. Shipilova**, A.N. Shushunov, E.V. Gusarova, S.S. Knyazeva // *Thermochimica Acta*. – 2015. – V. 604. P. 115–121.
4. Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of vitamin B<sub>9</sub>. / A.V. Knyazev, V.N. Emel'yanenko, **A.S. Shipilova**, M.I. Lelet, E.V. Gusarova, S.S. Knyazeva, S.P. Verevkin // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2016. – V. 100. – P. 185–190.
5. Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of myo-inositol. / A.V. Knyazev, V.N. Emel'yanenko, **A.S. Shipilova**, D.H. Zaitsau, M.I. Lelet, S.S. Knyazeva, E.V. Gusarova, M.A. Varfolomeev // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2018. V. 116. – P. 76–84.
6. Knyazev, A.V. Combustion calorimetry and thermodynamic functions of cyanocobalamin. / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, **A.S. Shipilova**, V.N.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

**Успенской Ирины Александровны**, доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией химической термодинамики кафедры физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Насколько корректно проводить экстраполяцию по Дебаю, если структуры слоистые или цепочно-слоистые (может быть, более логично использовать метод Тарасова);
2. При исследовании процессов сублимации реализовано испарение с открытой поверхности (т.е. по Лэнгмюру); возникает вопрос, как в опытах оценивался коэффициент аккомодации.

**Рябова Михаила Алексеевича**, кандидата химических наук, доцента кафедры общей химии факультета ФМ и ЕН ФГАОУ ВО «РУДН».

По тексту автореферата отмечены следующие замечания:

1. Из текста автореферата не совсем понятно, каким образом осуществлялся контроль полноты сгорания цианокобаламина в калориметрическом опыте по определению его энергии сгорания?
2. Стандартные термодинамические функции приведены без погрешностей, а функции образования, полученные с их использованием, даны с погрешностями.

**Гавричева Константина Сергеевича**, доктора химических наук, заведующего лабораторией термического анализа и калориметрии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По работе сделаны следующие замечания:

1. При описании полученных данных по теплоемкости было бы желательно указать не только отклонение данных для стандартных веществ, но и



разброс точек при определении теплоемкости собственно витаминов, поскольку соотношение «тепловое значение пустого прибора/теплоемкость вещества» может существенно различаться.

2. На стр.8 при описании скорости нагревания/охлаждения в ДСК неверно даны единицы температуры (в град.).

3. В тексте и на рис.1 даны разные названия вещества 1 мио-инозит и мио-инозитол.

4. По разделу «Дифференциальная сканирующая калориметрия» на стр.20 на рис.8а имеется, помимо эндотермического эффекта, и экзотермический, который в объяснениях не упомянут.

**Пушкина Дениса Валериевича**, доктора химических наук, заведующего кафедрой неорганической химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева.

В качестве замечаний по автореферату следует отметить:

1. Автору следовало бы сопоставить полученные значения фрактальных размерностей с данными о кристаллической структуре изученных соединений. В частности, трудно согласиться с тем, что мио-инозитол, молекулы которого (в каждой из двух известных полиморфных модификаций) образуют 12 водородных связей, за счет которых связывается каркас, имеет более низкое значение фрактальной размерности, чем никотиновая кислота, в структуре которой молекулы связаны водородными связями лишь в цепочки.

2. При описании научной новизны (с. 3) отмечается, что определена энтальпия сублимации левокарнитина, в таблице же 4 (с. 13) указано «Не удалось определить».

**Мирошниченко Евгения Александровича**, доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

В качестве замечания отмечено следующее:

Данные по калориметрии сгорания по цианокобаламину могут иметь более высокую погрешность, чем указана автором. Данные порошковой рентгеновской дифракции дают полуколичественные данные и молярный состав продуктов сгорания не может иметь 3 значащих цифры.

Все отзывы положительные и их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в Постановлении Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. «О порядке присуждения ученых степеней»).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** их компетентностью, достижениями в данной отрасли науки, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- **разработана** методология проведения калориметрии сгорания металлоорганических соединений на примере цианокобаламина;

- **предложено** термодинамическое описание процессов промышленного и лабораторного получения витаминов группы В, а также биохимических реакций с их участием;

- **доказана** перспективность использования полученных в диссертационной работе величин для термодинамического анализа реакций получения исследуемых объектов и оптимизации технологических процессов с их участием;

- **введены** новые представления о зависимостях термодинамических параметров витаминов группы В от их молярной массы.

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

- **доказана** применимость классических методов химической термодинамики к исследованию витаминов и витаминоподобных веществ группы В;



- **применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован** комплекс современных экспериментальных методов исследования таких как вакуумная адиабатическая калориметрия, калориметрия сгорания, дифференциальная сканирующая калориметрия, низкотемпературная рентгенография, метод пьезоэлектрического микровзвешивания;

- **изложены** сведения о температурных зависимостях изобарной теплоемкости группы биологически активных веществ, их энергии сгорания, особенностей теплового расширения и протекания процессов термораспада;

- **раскрыты** зависимости фрактальных размерностей и характеристических температур Дебая витаминов группы В от их кристаллического строения;

- **изучены** зависимости химической устойчивости и теплофизических свойств (теплового расширения, температур распада) витаминов группы В от их состава, кристаллического строения и температуры;

- **проведена модернизация** алгоритма физико-химического исследования биологически активных веществ;

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что:**

- **разработаны и внедрены** термодинамические модели описания технологических и биохимических процессов;

- **определены** перспективы практического использования значений полученных термодинамических параметров при исследовании процессов, протекающих при участии исследуемых образцов;

- **создана** система практических рекомендаций по комплексному изучению физико-химических свойств биологически активных веществ и их эффективному применению;

- **представлены** предложения по использованию полученных значений термодинамических функций для технологических расчетов.

**Оценка достоверности результатов исследований выявила:**

- **для экспериментальных работ** данные получены на сертифицированном оборудовании, включающем прецизионный вакуумный адиабатический калориметр, калориметр сгорания, дифференциальный сканирующий калориметр, рентгеновский порошковый дифрактометр и кварцевые микровесы, что позволило получить воспроизводимые результаты;

- **теория** построена на известных проверяемых фактах и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по химической термодинамике;

- **идея базируется** на анализе и обобщении литературных данных, посвященных изучению физико-химических свойств биологически активных веществ;

- **использованы** данные отечественной и зарубежной литературы о кристаллической структуре исследуемой группы соединений, их структурных, термических и термодинамических свойствах;

- **установлено**, что представленные в диссертационной работе результаты дополняют немногочисленные литературные данные и находятся в хорошем согласии с ними;

- **использовано** современное оборудование (вакуумный адиабатический калориметр, калориметр сгорания, дифференциальный сканирующий калориметр, порошковый дифрактометр, кварцевые микровесы), а также методики сбора и обработки полученных экспериментальных результатов;

**Личный вклад соискателя состоит в** непосредственном участии на всех этапах процесса: при постановке цели и задач, планировании и выполнении научных экспериментов, обработке, обсуждении и интерпретации полученных экспериментальных данных, формулировке заключений и выводов по полученным результатам, апробации результатов исследования на конференциях различного уровня и подготовке публикаций по выполненной работе.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства**, что подтверждается наличием обоснованного и целенаправленного плана



исследований, формулировки цели работы и выводов на основании полученных результатов.

На заседании 5 июня 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Шипиловой А.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук (по специальности 02.00.04 – физическая химия), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 21, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя

диссертационного совета Д 212.166.08

д.х.н., профессор

Крылов Валентин Алексеевич

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.166.08

к.х.н.

Буланов Евгений Николаевич

05 июня 2018 г.

