

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Лякаева Дениса Владимировича «Термодинамика органических производных пятивалентной сурьмы» по специальности 02.00.04. - физическая химия.

Работа Д.В. Лякаева посвящена исследованию термохимических характеристик органических производных пятивалентной сурьмы. Работа является частью обширных систематических исследований термодинамических свойств веществ, которые проводятся на кафедре физической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Подобные фундаментальные исследования создают базу количественных данных, которые необходимы для построения и развития теорий, описывающих прочность химической связей и энергетическую стабильность химических соединений. Органические производные Sb(V) представляют и определенный практический интерес как катализаторы, лекарственные препараты. Есть отдельные сообщения о возможности использования соединений сурьмы в солнечных батареях и для фиксации CO_2 . Фиксация азота может служить примером явления, для описания которого нужны термодинамические параметры участвующих в процессе соединений.

Тему диссертационной работы Лякаева следует признать содержательной и вполне актуальной.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (144 ссылки) и приложения (таблицы полученных термодинамических величин). Общий объем составляет 185 страниц, из которых 16 страниц отданы приложению.

Первая глава - это литературный обзор, где перечислены различные практические применения соединений Sb(V) , а затем подробно разобраны

работы, посвященные изучению термодинамических свойств производных сурьмы. Таких работ мало. Большинство из них выполнено коллегами диссертанта в лаборатории Химического факультета Нижегородского Университета. Обзор написан грамотно и свидетельствует о хорошем профессиональном уровне диссертанта.

Во второй главе описаны использованные приборы, методики измерения и обработки результатов. Подробно охарактеризованы образцы, на которых проводились опыты. Замечу, что мне было не совсем понятно, кто делал химический анализ и РСА препаратов, синтетики или диссертант? В любом случае, ясно, что образцы – высокого качества, и с ними имеет смысл проводить прецизионные измерения. Диссертант сделал термогравиметрию образцов, и в ряде случаев обнаружил потерю массы при достаточно низких температурах. Эти данные понадобились в дальнейшем для интерпретации результатов термодинамических измерений.

Третья глава посвящена описанию экспериментального исследования, выполненного автором. Это самая важная часть диссертации. По ней я оцениваю качество работы и квалификацию её автора. Лякаев провел весьма обширное и трудоемкое исследование. Измерения теплоемкости сделаны для шести органических производных Sb(V) . Это комбинированное исследования, в котором от 5 до 340 К используется адиабатический калориметр, а при температурах 320-480 К диссертант переходил на ДСК. Интервалы измерений на двух приборах пересекались. Это служит дополнительной проверкой достоверности полученных цифр. На кривых зависимости теплоемкостей от температуры автор не обнаружил фазовых переходов типа тв. $\rightarrow$ тв. В трех случаях нагревание приводило к нормальному плавлению, и были определены термодинамические характеристики этого процесса. В двух случаях плавление сопровождалось разложением, что автор подтвердил в своих ТГ экспериментах (см. выше). Наконец, в одном случае, $(\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2)$, при охлаждении

наблюдалось стеклование, и кривая теплоемкости требовала дополнительного обсуждения. Диссертант во всем разобрался, и его интерпретация экспериментальной кривой выглядит убедительно. Весь массив экспериментальных данных по теплоемкостям собран в Приложении.

Вторая часть эксперимента – это измерение теплот сгорания. Здесь получены соответствующие величины для семи органических производных сурьмы. Каждая теплота измерялась по 6-8 раз. Результаты измерений теплот сгорания приведены в Таблицах в главе 3. Оценивая весь диссертационный эксперимент, должен сказать, что он выполнен тщательно, с профессиональной «термохимической» аккуратностью. Измерения подобного качества сегодня встречаются нечасто.

Обработка экспериментальных данных по теплоемкости и энтальпиям сгорания выполнена грамотно. Это позволило рассчитать для всех исследованных соединений стандартные термодинамические величины $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, - ($G^\circ(T)-H^\circ$) в интервале температур 5-450 К и термодинамические характеристики образования для семи производных при 298К. Диссертант обработал низкотемпературную часть кривой теплоемкости в рамках т.н. «мультифрактальной модели» и определил для всех исследованных соединений параметр D. Подобная обработка характерна для лаборатории, где проводилось исследование. В нашем случае D практически одинаков для всех изученных производных сурьмы.

По диссертации у меня есть два замечания и несколько вопросов.

1) Первое замечание связано с определением энтальпий сгорания.

В диссертации проведено определение энтальпий сгорания семи органических производных пентавалентной сурьмы. Полученные экспериментальные данные собраны в одинаковых таблицах

16,19,22,25,26,29,32. Однако, смысл приведенных в таблицах параметров не всегда понятен. Что такое, например, $q(\text{Sb}_2\text{O}_4)$ или $q(\text{сажа})$, выраженные в Дж? Подобные величины есть в каждой таблице. Необходимо было дать под таблицами нужные пояснения.

При проведении измерений энтальпий сгорания выяснилось, что конечным продуктами реакции в каждом случае являются два оксида сурьмы Sb_2O_4 и Sb_2O_5 или Sb_2O_4 и Sb_2O_3 . Это обстоятельство приводит к определенным осложнениям при расчете энтальпий сгорания и энтальпий образования. По-моему, экспериментальные данные и результаты промежуточных расчетов для этих случаев в диссертации приведены недостаточно полно:

а) Соотношение между количеством образовавшихся оксидов сурьмы определялось методом РФА. В диссертации экспериментальных рентгенограмм нет.

б) Каким конкретно способом по рентгенограммам определялось соотношение количеств, например, Sb_2O_4 и Sb_2O_3 ? Какова погрешность данной методики? Теплота сгорания каждой производной определялась по шесть-восемь раз (см. таблицы) Думаю, разумно было бы для каждого опыта указать соотношение $\text{Sb}_2\text{O}_4/\text{Sb}_2\text{O}_5$ или $\text{Sb}_2\text{O}_4/\text{Sb}_2\text{O}_3$. Трудно поверить, что соотношение 85% и 15% (цифры приведены в тексте диссертации) было одинаковым во всех опытах при сжигании разных производных.

в) В литературном обзоре или в экспериментальной части следовало бы привести значения энтальпий образования Sb_2O_5 ; Sb_2O_4 и Sb_2O_3 , которые использовались в работе, не через ссылку, а непосредственно в тексте. Указанные недостатки затрудняют оценку точности приведенных измерений.

2) Второе замечание связано с разделом 3.7 и выводами 7 и 8 диссертации.

В выводе 7 утверждается, что в работе «установлен линейный характер зависимостей термодинамических функций органических производных сурьмы (V) от их состава». На самом деле в 3.7 есть графики линейной зависимости от молекулярной массы исследуемых соединений. Но масса – это не состав?

Вывод 8 говорит о том, что была «проведена физико-химическая интерпретация полученных результатов и выявлены качественные и количественные зависимости термодинамических свойств от состава и структуры соединений, позволяющие прогнозировать свойства экспериментально неизученных соединений данного ряда». В работе есть (раздел 3.7) определенные качественные соображения, но количественных зависимостей и возможности прогнозировать какие-то свойства, я не нашел.

Сделанные замечания не повлияли на мою в целом положительную оценку представляемой работы.

Диссертантом выполнено значительное по объему содержательное экспериментальное исследование. Основным достижением работы являются уникальные данные по теплоемкости шести и энтальпиям сгорания семи органических производных сурьмы. Высокий профессиональный уровень лаборатории, где выполнялась работа, дает гарантию достоверности полученных данных.

Работа произвела на меня хорошее впечатление.

По моему мнению рассматриваемая диссертационная работа по объему и содержанию удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности

02.00.04, «физическая химия». Диссертант, Лякаев Денис Владимирович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04, «Физическая химия». Автореферат и 18 публикаций (9 статей в журналах из перечня ВАК) полно отражают содержание работы.

Доктор химических наук (специальность 02.00.04)
профессор, профессор кафедры физической химии
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Коробов Михаил Валерьевич



« 10 » февраля 2021 г.

Подпись Коробова М.В. заверяю

Контактная информация:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Тел.: 8 (495) 939-15-78. E-mail: korobov@phys.chem.msu.ru.

