

**Отзыв официального оппонента на диссертационную работу  
Лякаева Дениса Владимировича «Термодинамика органических  
производных пятивалентной сурьмы», представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – физическая химия (химические науки)**

На данный момент существует огромное количество металлоорганических соединений с различными свойствами. Среди них можно выделить соединения сурьмы, которые особенно широко применяются для лечения опухолей, лейшманиоза. В некоторых случаях данные соединения даже эффективнее, чем цитопластин, доксорубицин или тамоксифен, которые используются в химиотерапии при лечении онкологических заболеваний. Металлоорганические соединения сурьмы имеют перспективу применения в качестве биоцидов, фунгицидов, лекарственных препаратов, антиоксидантов, добавок к маслам, реагентов и катализаторов тонкого органического синтеза.

Таким образом, получение новых комплексов пятивалентной сурьмы и исследование их физико-химических свойств являются важными и актуальными задачами. В частности, сведения об относительной термодинамической стабильности необходимы для совершенствования методов синтеза и предсказания свойств новых соединений и материалов на основе производных Sb(V) и для теплофизических расчетов процессов с их участием. В связи с этим, тему диссертационной работы Лякаева Д.В. следует признать актуальной.

Лякаев Д.В. выполнил систематическое экспериментальное исследование термодинамических свойств семи органических производных Sb(V).

Диссертационная работа представлена на 185 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка используемых литературных источников и приложения.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору физико-химических свойств и возможностей применения органических комплексов сурьмы в различных областях науки и техники; в ней также приведены данные о термодинамических свойствах ранее изученных органических комплексов пятивалентной сурьмы.

Вторая глава состоит из описания используемой калориметрической аппаратуры, методов обработки полученных экспериментальных данных и характеристик исследуемых образцов.

В третьей части представлены результаты термодинамического изучения сурьмаорганических комплексов: температурные зависимости теплоемкостей шести органических производных пятивалентной сурьмы с общей формулой  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$  (где X – $\text{OC(O)Ph}$ , – $\text{OC(O)C}_2\text{H}_5$ , – $\text{OC(O)CCPh}$ , – $\text{OC(O)C}_{10}\text{H}_{15}$ , – $\text{Ph}$ ), комплекс стандартных термодинамических функций и термохимические характеристики образования веществ. Все соединения исследовались впервые.

Измеренные теплоемкости приведены в таблицах, а также представлены в виде полиномов, зависящих от температуры (коэффициенты полиномов также представлены в таблицах). Для всех изученных соединений описаны выявленные фазовые превращения, рассчитаны термодинамические функции во всем интервале температур. Теплоемкости при низких температурах описывались с помощью закона кубов Дебая. Определялись характеристическая температура и фрактальная размерность  $D$ .

Для семи органических производных пятивалентной сурьмы экспериментально определены энергии сгорания и впоследствии рассчитаны энталпии сгорания и образования. Результаты экспериментов приведены в таблицах по тексту диссертации.

Материал излагается по единому плану для всех соединений. Диссертационная работа хорошо структурирована для понимания читателем. В последнем параграфе третьей главы проведено обсуждение и анализ

полученных данных, определены зависимости термодинамических свойств от состава и структуры изученных соединений, выявлено влияние природы заместителя при атоме сурьмы на физико-химические свойства комплексов. В частности, получен ряд относительной жесткости структур сравниваемых соединений; выявлены линейные зависимости термодинамических функций при  $T = 298.15$  К, и термодинамических параметров образования при той же температуре в ряду пентафенилсурьма - монокарбоксилат тетрафенилсурьмы - дикарбоксилат трифенилсурьмы от молярной массы соединений, что дает возможность прогнозировать термодинамические свойства соединений с аналогичными заместителями.

Обработка и обсуждение результатов проведены грамотно. Высокий профессиональный уровень лаборатории, где выполнялись измерения, дает гарантию достоверности полученных данных.

В целом работа производит хорошее впечатление.

По работе имеются замечания:

1. Диссертант обсуждает термическую устойчивость изученных органических производных пятивалентной сурьмы. При этом для каждого соединения приводятся кривые ТГ-анализа. Однако следует более тщательно подходить к определению температуры начала разложения. Следовало бы также привести дифференциальные дТГ – кривые, указать возможные продукты разложения.
2. При мультифрактальной обработке низкотемпературной теплоемкости диссертант утверждает, что величины  $C_p$  и  $C_v$  неразличимы при  $T < 50$  К. Как было установлено значение температуры 50 К?
3. В работе указывается содержание примесей в изученных образцах (суммарное содержание не превышало 0.5 мол. %). Исходя из известных диссиденту методик синтеза образцов, нельзя ли предположить возможные примеси и оценить их вклад в теплоемкость и энергию сгорания?

4. Для одного из изученных соединений (для дипропионата трифенилсурьмы) полученные значения низкотемпературной изобарной теплоемкости  $C_p^0$  были использованы для расчета изохорной теплоемкости  $C_v$  и её вкладов. Почему аналогичные расчеты не были проведены для других изученных соединений?
5. В экспериментах по определению энергии сгорания исследованных соединений твердые продукты сгорания подвергались рентгенофазовому анализу с целью установления энергетических поправок, обусловленных неполным окислением вещества в калориметрической бомбе. В качестве иллюстративного примера стоило бы привести результаты рентгенофазового анализа для различных серий опытов.

Вышеперечисленные замечания, однако, не снижают научной значимости и практической важности результатов, полученных диссертантом, и в целом не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертация Лякаева Д.В. является результатом сложного, объемного по количеству полученных данных, целенаправленного исследования и представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки); 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»).

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа Лякаева Дениса Владимировича «Термодинамика органических производных пятивалентной сурьмы» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке

присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Лякаев Денис Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

Зав. кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета (г. Казань), к.х.н., доцент по специальности 02.00.04-Физическая химия



Варфоломеев Михаил Алексеевич

«11» февраля 2021 г.

Подпись Варфоломеева М.А. заверяю

Контактная информация:

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.4/5, кафедра разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов; mikhail.varfolomeev@kpfu.ru

