

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 02.03.2021 г., протокол заседания № 3

О присуждении Лякаеву Денису Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук. **Диссертация** «Термодинамика органических производных пятивалентной сурьмы», **в виде рукописи**, по специальности **02.00.04 – физическая химия (химические науки)** принята к защите 14 декабря 2020 года, протокол № 23, 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 науки и высшего образования РФ (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ Министерства образования и науки РФ № 105/нк от 11.04.2012).

**Соискатель** Лякаев Денис Владимирович, 1994 года рождения, в 2015 г. с отличием окончил бакалавриат по направлению подготовки 04.03.01 Химия, в 2017 г. с отличием окончил магистратуру по направлению подготовки 04.04.01 Химия ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период с 2017 по 2021 гг. осваивает программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре очной формы обучения ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

**Диссертация** выполнена на кафедре физической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

**Научный руководитель** - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Маркин Алексей Владимирович.

**Официальные оппоненты:**

**Коробов Михаил Валериевич**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва).

**Варфоломеев Михаил Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета (г. Казань)

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук (г. Москва) в своем положительном отзыве, составленном и подписанном заведующим лабораторией термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН, доктором химических наук Гавричевым Константином Сергеевичем, **указала**, что диссертация Лякаева Д.В. «Термодинамика органических производных пятивалентной сурьмы» по своей актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости, достоверности результатов и уровню исполнения полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» в пунктах «1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ и 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» и отвечает требованиям к кандидатским диссертациям в положении «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020) "О порядке присуждения ученых степеней", а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия» (химические науки).

Соискатель имеет **18** научных работ, в том числе **9** статей (6.07 печатных листа) в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования, **9** тезисов (0.68 печатных листа) докладов международных и всероссийских конференций. В работах представлены результаты термодинамического исследования сурьмаорганических комплексов типа  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$ . **Недостоверные сведения о списке трудов, опубликованных соискателем ученой степени, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Лякаева Д.В. отсутствуют.**

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Термохимические свойства *bis*-фенилпропиолата трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC(O)CCPh})_2$  // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 192–196.
2. Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamics of triphenylantimony *bis*-phenylpropionate // Thermochimica Acta. 2020. V. 690. P. 1–10.
3. **Лякаев Д.В.**, Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Шарутин В.В., Шарутина О.К. Термохимические свойства дибензоата трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC(O)Ph})_2$  // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1333–1336.

4. Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamics of tetraphenylantimony benzoate  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)Ph}$  // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2019. V. 131. P. 322–329.
5. Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamic properties of tetraphenylantimony 1-adamantanecarboxylate // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 133. P. 1143–1148.
6. Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N., Sharutin V.V., Sharutina O.K. Thermodynamic properties of triphenylantimony dipropionate  $\text{Ph}_3\text{Sb(OC(O)C}_2\text{H}_5)_2$  over the range from  $T \rightarrow 0$  to 430 K // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. V. 106. P. 303–308.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы:**

1. Отзыв доктора химических наук, доцента, профессора кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова **Успенской Ирины Александровны**. Отзыв на автореферат положительный.

**В качестве замечания указано:**

При анализе полученных результатов автором установлен линейный характер зависимости термодинамических функций органических производных сурьмы (V) от их молярной массы. Судя по графикам рис. 5-7, для нескольких веществ отклонение экспериментальных значений от прямолинейной зависимости превышает заявленную погрешность эксперимента, поэтому установленные корреляции могут быть использованы только для достаточно грубой оценки термодинамических свойств. В то же время, автором получен представительный массив данных, которые в совокупности с имеющимися литературными значениями органических инкрементов позволяют предложить достаточно точный способ оценки термодинамических свойств органических производных пятивалентной сурьмы  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$ , учитывающий также и отличия в структурах этих соединений.

2. Отзыв доктора химических наук, заведующего лабораторией макромолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.

Несмеянова Российской Академии наук **Шифриной Зинаиды Борисовны**.

Отзыв на автореферат положительный, замечаний и вопросов не содержит.

3. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физической химии Белорусского государственного университета Блохина Андрея Викторовича. Отзыв на автореферат положительный.

**В качестве замечаний указано:**

- 1) Из текста автореферата не понятно, какое соединение сурьмы было принято за стандартное при определении энергии сгорания образцов и каким образом контролировалось его образование в калориметрических опытах.
- 2) В таблице 3 (стр.16) не приведены погрешности стандартных термодинамических функций исследованных образцов, в тексте автореферата этот вопрос не обсуждается; - в пункте 7 «Выводов» (стр. 20) следовало бы отметить линейных характер зависимости термодинамических функций соединений от их молярной массы, а не «от их состава».

4. Отзыв доктора химических наук, профессора кафедры физической химии Университета гор. Ростока **Веревкина Сергея Петровича**. Отзыв на автореферат положительный.

**В качестве замечания указано:**

В автореферате следовало бы привести сопоставление данных, полученных методами квантовой химии, с экспериментальными, которое ярко подчеркнет и подкрепит необходимость последних на текущих уровнях развития методов первых, особенно в вопросе исследования таких сложных и нестандартных для компьютерных вычислений элементоорганических соединений пятивалентной сурьмы.

5. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН **Зелениной Людмилы Николаевны**. Отзыв положительный.

**В качестве замечаний указано:**

- 1) Согласно описанию установки БКТ-3 температурный интервал измерения теплоемкости начинается от 6 К, однако, экспериментальные значения для  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC(O)C}_2\text{H}_5)$  приводятся от 5 К. Как этого удалось добиться?
- 2) На стр.9 автореферата описаны **Термомикровесы TG 209 F1 Iris**, которые «были использованы для изучения термической стабильности веществ». Но результаты этого исследования в автореферате не приведены, хотя было бы интересно узнать, согласуются ли они с калориметрическими результатами.
- 3) В Таблице 1 приведены характеристики плавления изученных соединений и из текста автореферата ясно, что энтропии плавления рассчитаны по второму началу термодинамики, т.е. как  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ/T_{\text{fus}}$ . Однако все значения энтропий (кроме  $\text{Ph}_4\text{SbOC(O)Ph}$ ) отличаются на 0.1–0.2 Дж/(К моль) от расчета по второму началу. Кроме того, погрешности для энтропий выглядят достаточно странно: они должны складываться ( $\sqrt{(\delta_T^2 + \delta_H^2)}$ ) из погрешностей по  $T_{\text{fus}}$  ( $\delta_T = 0.5$  К) и  $H_{\text{fus}}$  ( $\delta_H = 0.2$ –0.3 кДж/моль), но они имеют разброс 0.5–2.1 Дж/(К моль).
- 4) Из семи изученных соединений стеклообразное состояние получено только для  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC(O)Ph})_2$ . С чем это связано?

6. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН **Тюрина Александра Владимировича**. Отзыв на автореферат положительный.

**В качестве замечания указано:**

В автореферате следовало бы объяснить линейный характер изотерм зависимостей теплоемкости, абсолютной энтропии, изменения энтальпии и др. от молярной массы, которые позволяют прогнозировать стандартные термохимические характеристики соединений ряда пятивалентной сурьмы.

7. Отзыв кандидата химических наук Федерального государственного унитарного предприятия «Российский Федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной

**физики» Жоговой Киры Борисовны.** Отзыв на автореферат положительный, замечаний и вопросов не содержит.

Поступившие отзывы положительные, их авторы отмечают, что диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции).

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** их высоким профессионализмом и компетентностью в соответствующих отраслях науки, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации современных публикаций в рецензируемых журналах.

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

**разработана** экспериментальная методика определения температурных зависимостей теплоемкостей органических производных пятивалентной сурьмы ряда  $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$ , где X – карбоксилатный заместитель;

**предложены** качественные и полукачественные зависимости термодинамических характеристик соединений от их состава и структуры;

**доказана** перспективность использования полученных термодинамических величин и зависимостей для прогнозирования свойств новых актуальных органических производных пятивалентной сурьмы и оптимизации технологических процессов с их участием;

новых понятий и терминов не **введено**.

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

**доказана** применимость классических методов химической термодинамики к исследованию органических производных пятивалентной сурьмы;

**применительно к проблематике диссертации результативно** (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использован** комплекс современных прецизионных калориметрических

методов исследования, таких как адиабатическая вакуумная калориметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, калориметрия сгорания;

**изложены** положения, раскрывающие причины закономерного изменения термодинамических свойств производных сурьмы (V) в зависимости от их состава и структуры;

**раскрыты** причины характера поведения температурных зависимостей теплоемкости для изученного ряда соединений;

**изучены** факторы, определяющие зависимость термодинамических свойств органических производных сурьмы (V) от их молярной массы;

**проведена модернизация** существующих математических моделей обработки экспериментальных данных о теплоемкости в широком интервале температур.

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

**разработаны** экспериментальные калориметрические методики определения термодинамических характеристик органических производных пятивалентной сурьмы;

**внедрены** результаты исследований в курсы лекций для студентов, специализирующихся по кафедре физической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского;

**определенны** перспективы использования значений термодинамических функций и их зависимостей от состава изученных соединений;

**создана** надежная база данных по термодинамическим и термохимическим свойствам органических производных сурьмы (V) в широком диапазоне температур;

**представлены** рекомендации и предложения по использованию комплекса термодинамических данных для технологических расчетов, при планировании и проведении научных разработок синтеза, при исследовании свойств перспективных материалов на основе органических производных сурьмы (V).

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**  
**воспроизводимость** полученных экспериментальных данных;  
**использованы** современные физико-химические методы исследования состава, структуры и свойств соединений;

**теория** построена на достоверных, проверяемых экспериментальных фактах и логично укладывается в рамки общемировых тенденций развития современной физико-химии металлоорганических соединений;

**идея базируется** на анализе и обобщении литературных данных и на накопленном к настоящему времени в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского опыте работы в области химической термодинамики металлоорганических соединений;

**использован** оригинальный метод научно-обоснованного подбора объектов исследования, позволивший установить практически важные зависимости типа «свойство – состав»;

**определено**, что полученные экспериментальные результаты согласуются между собой;

**установлено**, что полученные автором результаты систематизируют, дополняют и расширяют сведения, имеющиеся в научной литературе.

**использованы** современные калориметрические методы определения термодинамических характеристик исследованных веществ и проведена обработка результатов с учетом состава соединений.

**Личный вклад соискателя** состоит в постановке задач, изучении литературных данных по обозначенной проблеме, непосредственном участии и личном проведении экспериментов, анализе полученных результатов, их обобщении и формулировке выводов; также автор принимал личное участие в апробации результатов на конференциях различного уровня и подготовке публикаций по итогам выполненной работы.

**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 02 марта 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Лякаеву Д.В. ученую степень кандидата химических наук, так как диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 02.00.04 – физическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 16, против присуждения ученой степени – 0, воздержавшихся – 0.

Председатель диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор

Князев Александр  
Владимирович

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Буланов Евгений  
Николаевич

02 марта 2021 г.



*Князев*  
*Буланов*