

“УТВЕРЖДАЮ”

И.о. директора ФГБУН

Институт общей и неорганической

химии им. Н.С. Курнакова РАН

член-корр. РАН

В.К. Иванов

«22» *сентября* 2021 г.



О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу Лякаева Дениса Владимировича
«Термодинамика органических производных пентавалентной сурьмы»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Информация о термодинамических свойствах химических соединений представляет значительный интерес, поскольку она позволяет оценить не только возможность реакций получения, но и возможность взаимодействий при контакте с другими веществами, что весьма важно при создании технологий новых материалов и оценки их стабильности в различных условиях. Соединения сурьмы представляют интерес в качестве катализаторов, в том числе фотокатализаторов деградации полимерных материалов, материалов солнечных батарей. Значительный интерес к соединениям сурьмы проявляется в связи с их биологической активностью, фармакологическими и противомикробными свойствами.

Активно разрабатываемый в последнее время подход оценки размерности топологии кристаллических решеток на основании модели фрактала позволяет провести оценку наличия в структуре соединения выраженных фрагментов (гетеродесмичности) из данных по температурной зависимости теплоемкости. Например, ранее были выявлены цепочечные и плоскостные структуры в ряде органических и неорганических соединений. Эти данные могут служить подтверждением информации, полученной другими методами и объяснить необычное поведение теплоемкости в области низких температур.

Основными целями диссертационной работы Д.В. Лякаева являлись (1) измерение изобарной теплоемкости шести охарактеризованных соединений пентавалентной сурьмы с общей формулой Ph_3SbX_2 , (2) выявление аномалий теплоемкости, связанных с возможными фазовыми превращениями как в твердом состоянии, так и при плавлении кристаллических образцов и определение их термодинамических параметров, (3) установление топологических особенностей кристаллической структуры изученных соединений путем анализа теплоемкости с использованием модели фрактала, (4) экспериментальное

определение энергии сгорания семи комплексных соединений сурьмы (V) в кристаллическом состоянии и расчет стандартных термохимических характеристик образования соединений в кристаллическом состоянии при 298.15 К и (5) физико-химическая интерпретация впервые определенных ключевых термодинамических величин и установление качественных и количественных зависимостей термодинамических величин от состава и структуры соединений.

Рукопись диссертации Д.В. Лякаева состоит введения, трех глав, выводов, списка цитированных источников из 144 наименований и приложения, в котором представлены таблицы экспериментальных значений теплоемкости шести изученных соединений. Общий объем рукописи – 185 страниц. Она включает 44 рисунка и 42 таблицы (36 в тексте и 6 в приложении). Диссертационная работа написана хорошим языком, она свидетельствует о владении диссертантом имеющейся литературы по методам получения и анализа органических соединений сурьмы, методам измерения теплоемкости и энергии сгорания, математической обработки полученных результатов, теорий и моделей для описания теплоемкости соединений с выраженными особенностями структуры.

Первая глава диссертации состоит из двух частей. Первая часть представляет собой обзор литературных источников по физико-химическим свойствам и перспективам применения органических соединений сурьмы. Во второй части рассмотрены имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах органических комплексов сурьмы. Проанализированные статьи касались, в частности, температурных зависимостей теплоемкости сурьмы (III) и (V), изученных калориметрическими методами (адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии). Исследования были выполнены для соединений трифенил сурьмы с общей формулой Ph_3SbX_2 , где X – органический заместитель.

Кроме того, в обзоре приведены сведения о результатах измерения энергии сгорания соединений триметилсурьмы, триэтилсурьмы и трифенилсурьмы и расчетных величин термодинамических характеристик энтальпий образования этих соединений. Значительный интерес представляют, также, приведенные сведения о давлении насыщенного пара и параметров фазовых превращений для триметилсурьмы, *трет*-бутилдиметилсурьмы, триэтилсурьмы и трифенилсурьмы.

При этом диссертант отметил, что данных по физико-химическим свойствам недостаточно и проведение им исследований в рамках диссертационной работы внесет значительный вклад в информацию о свойствах органических соединений сурьмы и позволит проводить термодинамические и технологические расчеты более обосновано. В

заклучении первой главы диссертантом сформулированы основные цели исследования, выбраны пути и методики решения поставленных задач.

Во **второй главе** диссертации описаны конструкции использованных при определении термодинамических свойств калориметрических установок. Для изучения теплоемкости в области низких температур диссертантом использована автоматизированная калориметрическая установка БКТ-3, которая позволяет проводить измерения от гелиевых температур до 360 К с высокой точностью. При измерениях была использована методика, опубликованная в литературных источниках. Для подтверждения прецизионности получаемых величин теплоемкости были выполнены измерения теплоемкости стандартных веществ, которые показали хорошее согласие с рекомендованными значениями. Для измерения температур выше 300 К был использован дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix* фирмы Netzsch. Теплоемкость изучаемых веществ была рассчитана по методике, рекомендованной фирмой-изготовителем. Качество работы прибора было проверено измерением стандартного вещества. Для измерения энергии сгорания диссертант использовал калориметр В-08. Автор подробно описал в диссертации конструкцию прибора и методику проведения калибровки и эксперимента. Температурный диапазон существования изученных соединений был определен в помощью измерения массы в термомикровесах Netzsch TG 209 F1 *Iris* в атмосфере инертного газа. В данной главе, также, приведены методика обработки экспериментальных данных по теплоемкости, мультифрактальной обработки полученных величин для определения фрактальной размерности и характеристических температур. В заключение приведены данные по характеристикам образцов, синтезированных в другой научной организации, приведено строение молекул и температурные зависимости потери массы образцов.

В **третьей главе** приведены результаты по измерению теплоемкости и энергии сгорания. Обсуждены особенности, обнаруженные на зависимостях $C_p(T)$ для всех шести органических соединений сурьмы (V), связанные с протеканием фазовых превращений, определены термодинамические параметры этих превращений. Для образца дибензоата трифенилсурьмы диссертант обнаружил, что при охлаждении расплава образца, полученного нагреванием выше температуры плавления (около 450 К), обратный переход в кристаллическое состояние не произошел. Образец оставался в переохлажденном состоянии вплоть до 300 К, а при последующем нагревании фиксировался переход типа «glass transition».

При анализе полученных данных по низкотемпературной теплоемкости были использованы модели Дебая и Эйнштейна, а также подход с использованием модели фрактала. Фрактальный подход позволяет оценить размерность кристаллической решетки

исходя из данных по фрактальной размерности, рассчитанной из калориметрических данных. Из значений фрактальной размерности диссертантом высказано предположение о цепочно-плоскостной топологии структуры для всех изученных соединений и оценена жесткость молекулярных каркасов по рассчитанным значениям характеристических температур по модели Дебая.

Для шести изученных органических соединений пентавалентной сурьмы впервые получен массив стандартных термодинамических функций $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T) - H^0(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до (408-515) К. Определены энергии сгорания семи соединений, с использованием которых рассчитаны стандартные термохимические характеристики их образования.

Сравнительный анализ значений термодинамических величин изученных веществ при температуре 298 К показал, что их зависимость от молекулярных масс может быть приблизительно описана с помощью линейной зависимости, что дает возможность прогнозирования свойств неизученных ранее соединений.

Суммируя, можно заключить, что в диссертационной работе Лякаева Д.В. создан комплекс надежных термодинамических данных, позволяющих выполнить модельные расчеты для оценки вероятности протекания реакций получения ряда органических соединений пентавалентной сурьмы, а также возможности их взаимодействия при контакте с другими веществами, что весьма важно при создании технологий новых материалов и оценки их стабильности. Полученные данные позволяют прогнозировать термодинамические характеристики неизученных ранее соединений сурьмы (V).

Диссертантом выполнено оригинальное, законченное научное исследование. Оно отличается современным экспериментальным и теоретическим уровнем. Работа производит хорошее, целостное впечатление. Автор провел грамотную обработку экспериментальных величин. Основные результаты опубликованы в российских и зарубежных журналах, входящих в Web of Science Core Collection, и обсуждены на Всероссийских и Международных конференциях. Заключение и выводы, сделанные автором по работе, достаточно обоснованы. Принципиальные замечания к данной работе отсутствуют, однако к содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

- 1) При описании образцов органических соединений пентавалентной сурьмы было бы желательно уделить большее внимание степени их кристалличности, поскольку для одного из изученных соединений показана возможность стеклообразования.
- 2) Изучение термического разложения следовало провести в более широком температурном диапазоне, поскольку, судя по приведенным в диссертации

зависимостям $m/m_0(T)$, при 600 К процесс термоллиза не завершился. Значение остаточной массы позволило бы оценить состав продукта разложения.

- 3) Для более точного определения температуры начала термического разложения следовало привести не зависимости массы образца от температуры ТГ, а более чувствительную функцию производной, ДТГ.
- 4) Не вполне понятно, почему диссертант использовал при расчете решеточной теплоемкости дипропионата трифенилсурьмы функцию Дебая, применимую для трехмерных кристаллических решеток, вместо D-мерной теплоемкости, рассчитанной по модели фрактала. Понятно, что при достаточно высоких температурах значения по обеим моделям достаточно близки и это не скажется на общем выводе, однако с точки зрения более корректного описания есть разница.
- 5) Вывод 7 кажется излишне категоричным, поскольку коэффициент достоверности аппроксимации (R^2) для ряда термодинамических величин составляет около 0.92 (см., например, рис.6 и 7 Автореферата). Скорее, можно было говорить о тенденции, а не об установлении линейной зависимости. Полученная в ходе анализа информация может быть использована для прогнозирования величин для неизученных соединений, однако это будут только оценочные значения. К этому же выводу сделать замечание о том, что при выявлении этой корреляции не вполне ясна роль структурного фактора.
- 6) Судя по приведенной в диссертации информации, у образца дибензоата трифенилсурьмы при нагревании происходила потеря массы (2%) в интервале 420-450 К (рис.22). Это существенно и следовало указать, что для измерения теплоемкости использовали образец, в котором изменения массы не происходило.
- 7) В рукописи встречаются неудачные выражения. Например, имея в виду кривые теплоемкости, полученные методом сравнения в калориметре ДСК диссертант написал «ДСК кривые». Дело в том, что обычно так пишут при описании кривых теплового потока, полученных дифференциальной сканирующей калориметрией.

Однако приведенные замечания не снижают общего высокого уровня диссертационной работы Д.В. Лякаева. Материал диссертации изложен в 9 статьях в журналах, включенных в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий» ВАК, и 9 тезисах докладов на международных и российских конференциях. Автореферат полно отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть эффективно использованы в банках термодинамических данных для модельных расчетов процессов с участием соединений сурьмы в научных организациях и высших учебных заведениях: Институте органической

химии им. Н.Д. Зелинского, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (химический и физический факультеты), Санкт-Петербургском государственном университете, Казанском (Приволжском) федеральном университете и других ВУЗах. Научные результаты работы являются достоверными и новыми.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертационная работа Д.В. Лякаева 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».

В диссертации решена актуальная задача, имеющая существенное значение для получения физико-химических свойств и применения органических соединений сурьмы, а именно: получены температурные зависимости термодинамических свойств шести производных пятивалентной сурьмы, для семи соединений определены энтальпии сгорания.

Доклад по диссертационной работе Лякаева Д.В. заслушан и обсужден на совместном коллоквиуме Лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН с участием сотрудников Лаборатории химической термодинамики Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Лаборатории химической термодинамики НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, проведенного в режиме видеоконференции, протокол № 1 от 12 января 2021 г.

Заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН
доктор химических наук
E-mail: gavrigh@igic.ras.ru

Тел.: +7(495)9525782

Контактная информация:

11991, Москва, Ленинский проспект, 31

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Тел.: +7(495)9520787, e-mail: info@igic.ras.ru

Гавричев К.С.
(Гавричев Константин Сергеевич)

Подпись
удостоверено
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН