

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Коса Романа Володимировича «Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанакрилових кислот та їхніх розчинів», яку представлено на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Термодинамічні характеристики індивідуальних сполук та їх розчинів є важливими параметрами у розробці, оптимізації та прогнозуванні хіміко-технологічних процесів, що пов'язані з фазовими або хімічними перетвореннями. Використання підходів термодинамічного аналізу дає можливість для розробки оптимальних шляхів промислового синтезу та очистки речовин.

Дисертація Коса Романа Володимировича присвячена фундаментальним термохімічним дослідженням похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата та їх розчинів. Похідні фуранакрилової кислоти знаходять застосування у фармакології при синтезі біологічно активних сполук, які проявляють антибактеріальну, протисудомну, протипухлинну, туберкулоцидну дію. Використання етил- α -ціанакрилатів в медицині пов'язано із створенням на їхній основі лікарських засобів пролонгованої дії, а етиловий естер 2-ціанакрилової кислоти є ходовим мономером, під час полімеризації якого у розчині лікарського препарату відбувається сорбція молекул лікарської речовини в матриці полімерних нанорозмірних частинок.

Так, як на сьогоднішній день термохімія естерів фуранакрилової кислоти та її похідних досліджена недостатньо, то необхідність вивчення термодинамічних властивостей похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату є одним із важливих та актуальних завдань. **Актуальність** досліджень також доповнюється потребами теорії, а саме поясненням специфіки будови, природи хімічного зв'язку, а також практичними вимогами –

розробкою оптимальних хіміко-технологічних режимів синтезу і очистки етилових естерів фуранакрилової кислоти.

Рецензована робота є **актуальною** у науковому і практичному плані, враховуючи перспективність застосування синтезованих похідних фуранакрилової кислоти (зокрема, похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеоната), є необхідність термохімічних досліджень; одержаний автором масив даних по ентальпіях згорання, утворення, сублімації і випаровування складних органічних речовин, а також проведений ним термодинамічний аналіз цих величин дає можливість обрати оптимальні шляхи промислового синтезу та очистки даного класу сполук, а також сприятиме вивченню реакційної здатності і встановленню механізмів перебігу хімічних процесів з їхньою участю.

Дисертаційну роботу **виконано** на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету "Львівська політехніка" згідно науковому напрямку кафедри "Дослідження термодинамічних характеристик речовин та молекулярно-кінетичних параметрів процесів", а також в межах наукового напрямку підрозділу НДЛ-44: "Розроблення фізико-хімічних основ процесів одержання, очищення та використання біологічно-активних сполук".

Достовірність одержаних у дисертації результатів ґрунтується на коректному застосуванні відомих теоретичних основ фізичної хімії і термодинаміки; на використанні надійних експериментальних методів дослідження властивостей речовин; на взаємній узгодженості одержаних експериментальних значень фізико-хімічних величин; на методах обробки результатів вимірювань та широкій апробації роботи.

Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та п'яти додатків. Основний зміст роботи викладений на 110 сторінках друкованого тексту та містить 44 таблиць і 20 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 174 сторіноки. Список літератури містить 131 найменування, які в основному відображають наявну на даний момент інформацію по проблемах, що розглядаються у дисертації.

В анотації українською та англійською мовами наведені основні експериментально отримані та обчислені результати роботи. Також приведено список опублікованих за темою дисертації наукових праць здобувача.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, її мету, окреслені завдання, зазначені наукова новизна, сформульовані положення, які виносяться на захист.

У літературному огляді (**розділ 1**), який охоплює 68 літературних джерел, включаючи патенти, авторські свідоцтва та статті за достатньо великий період приведено обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження. Дисертант ґрунтовно проаналізував літературні дані по дослідженнях в області термохімії похідних естерів фуранакрилової кислоти та вибрав найбільш ефективні методи їхнього вивчення.

У **другому** розділі дисертації описані вихідні речовини, методики проведення експериментів і аналізу.

Третій розділ містить експериментальні дані по дослідженню термодинамічних властивостей вибраних дисертантом речовин, калориметричне визначення ентальпій згорання та утворення, визначення ентальпії сублімації, диференційно-термічний аналіз.

У **четвертому** розділі подано результати визначення дисертантом температурної залежності розчинності досліджених сполук в органічних розчинниках.

П'ятий розділ присвячений аналізу одержаних термохімічних величин для досліджених автором речовин та містить результати адитивно-групового методу розрахунку ентальпій їхнього утворення. Автором обговорено вплив будови похідних етилових естерів фуранакрилової кислоти на властивості їхніх розчинів.

Наукова новизна дисертаційної роботи Р.В. Коса полягає у наступному:

- Вперше для семи заміщених етилових естерів 3-(2-фурил)-2-ціанакрилової кислоти визначено їх ентальпії згорання та утворення, випаровування, плавлення і сублімації. Визначено та проаналізовано

температурну залежність їхньої розчинності у ацетонітрилі, бензені, етилацетаті, пропан-2-олі, пропан-2-оні та тетрагідрофурані.

- Вперше проаналізована можливість застосування адитивних схем для розрахунку ентальпій утворення в газоподібному стані похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату. На підставі експериментальних даних розраховані відсутні в адитивній схемі Бенсона величини двох групових внесків, характерних для досліджуваного класу сполук, а саме: $C_d - (CN)$ (C_d)(CO) та $C_d - (C_d)(O)(C_b)$.
- Виявлено, що етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти) має додаткове внутрішнє напруження, що дорівнює - 26 кДж/моль, пов'язане з близьким розташуванням двох електронегативних центрів (Оксиген фуранового кільця та Оксиген нітрогрупи).
- Встановлено, що розчинність досліджених естерів зменшується зі зростанням полярності розчинників, та зі збільшенням молекулярної маси естерів.
- Визначено, що розчинність етилового естеру 2-ціано-3-[4-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти) випадає з загальних закономірностей, що ймовірно пов'язано з меншою енергією міжмолекулярних зв'язків в цій речовині, що підтверджується її аномально низькою порівняно з іншими дослідженими естерами ентальпією сублімації

Практичне значення роботи полягає у тому, що наведені в роботі термодинамічні характеристики індивідуальних сполук та доповнені автором існуючі адитивні схеми можуть бути використані для:

– розрахунків ентальпійних характеристик ще не досліджених сполук акрилового ряду.

– як термодинамічна база для оптимізації існуючих та розробки нових технологій отримання і очистки естерів ціанакрилових кислот, а також цілеспрямованого синтезу нових сполук із заданими властивостями.

Деякі результати роботи використовуються у викладанні дисципліни для спеціальності 102 "Хімія" та впроваджено у навчальний та науковий процес кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного університету "Львівська політехніка".

Систематичне вивчення фізико-хімічних характеристик досліджених сполук було здійснено методами бомбової калориметрії спалювання, ефузійним методом Кнудсена, диференційно-термічним аналізом та гравіметричним дослідженням розчинності. Дослідження структури естерів здійснено методами ЯМР спектроскопії та хроматографії. Застосований комплекс взаємодоповнюючих методів дослідження дозволив дисертанту одержати **достовірні експериментальні результати** та зробити **обґрунтовані наукові висновки**.

Дисертаційну роботу Р.В. Коса добре оформлено, стиль викладення матеріалу ясний, ілюстрації виконано на належному рівні.

Автореферат, сім наукових статей, опублікованих в авторитетних періодичних виданнях, та тези дев'яти доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях повністю відображують основний зміст роботи.

По роботі є наступні **зауваження**:

1. В таблиці 1.9 дисертації одиниці вимірювання ентальпії, енергії Гібса та ентропії розчинення повинні бути Дж/моль та Дж/моль·К, а не Дж·моль і Дж·моль·К.

2. На стор.33 (п. 2.1.2) використано невдале речення «зважують 6-7 см бавовняної нитки, якою обв'язують таблетований зразок, платиновий тигель (в якому розташований зразок та платиновий тигель)». На стор.34 сказано «щоб уникнути водяних парів на внутрішній поверхні оболонки температуру в ній ...». Але ж внутрішня поверхня оболонки знаходиться в воді.

3. На стор.36 написано «естери згоряли лише з невеликими залишками сажі на платиновій чашці». Чи не вплинуло це на дуже високу точність визначення ентальпії згоряння приведену в дисертації?

4. Поправки на теплообмін та зростання температури у формулах (2.2) та (2.6) мають різні позначення. У формулі (2.7) для визначення маси адсорбованого карбон діоксиду приведені об'єми різноважок V_{p1} і V_{p2} . Що вони означають?

5. В додатку Б (табл.Б.1) маса зразків бензойної кислоти визначена з точністю до 6-го знаку після коми, а на сторінці 40 згідно паспортних даних вміст основного компоненту зразка К-1 визначається з точністю до 4-го знаку після коми.

6. Як була визначена маса оксиду вуглецю $1 \cdot 10^{-6}$ г в продуктах згоряння (стор.41).

7. У формулах (2.12) та (3.1) доданок який визначає кількість енергії, що виділяється при згорянні сажі має різний знак. Рівняння (3.10) – температурна залежність коефіцієнта теплообміну, а не теплопровідності.

8. В табл.3.3 в останній колонці замість одиниць вимірювання ентальпії випаровування наведено абсолютне значення ентальпії випаровування VI експериментального зразка.

9. У формулі (3.13) ентальпія плавлення повинна визначатись як добуток ентропії плавлення на температуру плавлення.

10. У висновках до розділу 3 доцільно було б вказати на ймовірну причину розбіжності результатів по визначенню ентальпій плавлення, випаровування, сублімації за рівняннями (3.15-3.17) та за методом Чікоса та Агрі.

11. В табл. Г.1(додаток Г) наведені похибки визначення середніх ентальпій випаровування естерів фуранакрилової кислоти. Як вони визначались?

Зроблені зауваження не носять принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку рецензованої роботи. По об'єму, рівню проведених досліджень і обговорення одержаних результатів робота Коса Р.В. безумовно заслуговує високої оцінки, відповідає паспорту спеціальності фізична хімія – 02.00.04 за напрямками досліджень:

- Хімічна термодинаміка й фазові рівноваги в хімічних системах.
- Хімічний зв'язок, міжмолекулярна взаємодія, теорія розчинів.
- Взаємозв'язок хімічної будови речовин з їх реакційною здатністю.
- Вважаю, що дисертаційна робота Коса Романа Володимировича

«Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанакрилових кислот та їх розчинів» за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затверджених постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 (із змінами) щодо кандидатських дисертацій. Вона містить нові обґрунтовані результати, які є суттєвими для розвитку фізичної хімії та суміжних з нею наук, а її автор Кос Роман Володимирович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент -

старший науковий співробітник

Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

доктор хімічних наук, с.н.с.

М.П. Горбачук

19 вересня 2017 року

Підпис д.х.н., с.н.с. Горбачука М.П. засвідчую:

Вчений секретар Інституту проблем матеріалознавства

ім. І.М. Францевича НАН України

кандидат фізико-математичних наук



В.В. Картузов