

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Косу Роману Володимировичу на підставі прилюдного захисту дисертації "Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанакрилових кислот та їх розчинів" у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія 4 жовтня 2016 року, протокол № 6/3.

Кос Роман Володимирович 1991 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2013 році Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за спеціальністю «Хімія».

У 2016 році закінчив аспірантуру Національного університету "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Працює на посаді інженера кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету "Львівська політехніка" МОН України з січня 2017 р. до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Національного університету "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: Сергєєв Валентин Вікторович, доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" МОН України.

Здобувач має 16 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 5 статей в наукових фахових виданнях, 1 статтю у іншому виданні України, 1 стаття у закордонному виданні, яке включене до міжнародних наукометричних баз, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. R.V. Kos, I.B. Sobechko, V.V. Kochubey, A.R. Vahula, V.V.Sergeev. Solubility of ethyl ester of 2-cyano-3- [5-(4-methylphenyl)-2-furan] acrylic acid in organic

solvents // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841. – с.14-20.

2. Р.В. Кос, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, В.В. Сергеев, Л.В. Гошко. Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – Вип. 2. – Т. 111. – с. 15-20.

3. R. Kos, I. Sobechko, Yu. Horak, V. Sergeev, V. Dibrivnyi. Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate derivatives // Modern Organic Chemistry Research. – 2017. – Vol. 2. – Num. 2. – pp. 74-80. – DOI:10.22606/mocr.2017.22006

Офіційні опоненти:

- доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України (м. Київ) **Горбачук Микола Петрович, дав позитивний відгук із зауваженнями:**

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 ентальпій 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?

- доктор хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії професор кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка **Дутка Володимир Степанович**, **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. На нашу думку, в другому розділі дисертаційної роботи опис методик калориметричних досліджень сильно деталізований та переобтяжений. Оскільки дані методики наведені в посібниках та підручниках, то цю частину можна було би скоротити.
2. В роботі відсутні чіткі критерії за якими автор відбирав органічні розчинники для дослідження. Крім того в таблицях 2.1 та 2.3 молекулярні маси досліджуваних речовин та органічних розчинників вказані з точністю до

третього знака після коми, а для деяких параметрів не вказано їхніх розмірностей.

3. Виходячи з структури досліджуваних етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанакрилових кислот, такі сполуки мають володіти високою реакційною здатністю та нестабільністю. В дисертаційній роботі немає даних про те як зберігалися ці речовини і чи не спостерігалось їхнього неконтрольованого перетворення в ході проведення експериментальних досліджень.

4. На стор. 100-101 дисертаційної роботи автор стверджує, що за допомогою відомої квантово-хімічної програми HyperChem було визначено оптимальну будову молекули етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти. Однак не вказано яким методом проведена оптимізація, якими розрахунковими методами користувався дисертант напівемпіричними чи *ab initio*? Крім того, вважаючи на порівняно невелику кількість атомів в молекулі досліджуваної речовини, можна теоретично отримати теплоти утворення, дипольний момент, потенціал іонізації та інші параметри.

5. Автор в підписах до рис. 5.2 та 5.3 та на рис. 8 та 9 автореферату стверджує, що діелектрична проникність та молекулярна рефракція залежить від ентропії змішування, що на нашу думку некоректно.

6. Автор пов'язує вплив діелектричної проникності та молекулярної рефракції на числове значення ентальпії змішування, на нашу думку, коректніше замість ϵ та R_m використовувати функцію Кірквуда $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, яка характеризує полярність реакційного середовища та функцію показника заломлення $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$.

7. Список використаних джерел в дисертаційній роботі в цілому оформлено згідно вимог, однак посилання №№ 94, 116 – 118, 130 оформлені некоректно.

На дисертацію та автореферат надійшли відгуки:

1. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора, завідувача кафедри поліграфічного матеріалознавства і хімії Української академії друкарства **Шибанова Володимира Вікторовича**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- З тексту автореферату незрозуміло за якими критеріями автор підбирав розчинники.
- Незрозумілою є назва таблиці 9 “розчинність досліджуваних сполук у мольних частках”?

2. Відгук за підписом доктора біологічних наук, кандидата хімічних наук, професора, завідувача відділом аналітичної біотехнології Інституту біології клітини НАН України **Гончара Михайла Васильовича** та кандидата хімічних наук, молодшого наукового співробітника відділу аналітичної біотехнології Інституту біології клітини НАН України **Стасюк Наталії Євгенівни**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- У другому розділі, де описано методики проведення експериментальних досліджень, методи синтезу, очистки, ідентифікації та характеристик досліджуваних речовин недоцільною є інформація про встановлення природи домішок.
- Невідповідність становить те, що у новизні дисертаційної роботи є фраза “експериментально отримано ентальпії утворення в конденсованому стані”, а в п’ятому розділі дисертант описує і пояснює вже результати ентальпій утворення в газоподібному стані.

3. Відгук за підписом доктора технічних наук, професора кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, заслуженого діяча науки і техніки України **Глікiна Марата Ароновича**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- Наприкінці роботи було б доречним навести, яким чином отримані характеристики допоможуть поширити зв'язок між науковими дослідженнями та практичним застосуванням.

*4. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича **Лявинець Олександра Семеновича***

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- У таблиці 1 (с.3) назви естерів наведено не однотипно.
- З автореферату не зрозуміло, чим керувався дисертант при виборі розчинників.
- Можливо вартувало проаналізувати вплив розчинників з погляду їх електронодонорних або електроноакцепторних властивостей, а не тільки за полярністю.
- У авторефераті на с. 13 вказано, що сполука I має гіршу розчинність у бензені, ніж інші естери. Однак дані табл. 9 свідчать про протилежне.

*5. Відгук за підписом доктора технічних наук, професора кафедри теорії металургійних процесів і хімії Національної металургійної академії України **Камкіної Людмили Володимирівни** та кандидата хімічних наук, доцента кафедри теорії металургійних процесів і хімії Національної металургійної академії України **Щеглової Ірини Сергіївни***

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- Порівняння ентальпій утворення похідних фуранакрилових кислот – експериментально отриманих та розрахованих за адитивною схемою Бенсона – виявило значне відхилення у результатах для етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-

нітро-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти. Автор пояснив цей факт наявністю напруження в молекулі цього естеру внаслідок близького розташування і взаємного відштовхування атомів Оксигену нітро-групи та фуранового циклу. Але в авторефереті не зазначено, яким методом було визначено саме таке взаємне розташування означених атомів Оксигену і визначено відстань між ними у 2 Å. Пояснення автора щодо напруження в молекулі не виглядає переконливим, тому що в газоподібному стані, для якого проводили розрахунки, одинарний б-зв'язок між атомами Карбону бензенового і фуранового циклів є рухомими, і більш вірогідним є розташування атомів Оксигену нітро-групи і фуранового циклу по різні боки фуранового циклу. Отже, і відстань між атомами Оксигену має бути значно більшою. У такому випадку слід шукати інше пояснення наявності відхилень між експериментально визначеними та розрахованими даними для ентальпії утворення цього естеру.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

- 1. Д.х.н. проф. Обушак.М.Д.:** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Звичайно, тут є моменти, які можна було б покращити, зокрема ті, за якими я ставив запитання. Можна було б глибше розібратися з тим взаємозв'язком будови досліджуваних сполук, врахувавши електронні ефекти, зокрема, положення нітрогрупи у бензольному ядрі, тому, що нітро група – сильний акцептор і дійсно, її вплив в орто- і пара- положеннях були відмінними.

- 2. Д.х.н. проф. Солтис М.М.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Хотілося б побажати, щоб більш ґрунтовно було проведено аналіз відхилення від адитивності цієї міжмолекулярної взаємодії. Було сказано, що в принципі міжмолекулярна взаємодія пов'язана з диспресійною взаємодією, проте треба було більш повно навести дипольні моменти, діелектричний стан, тощо.

3. Д.х.н. проф. Аксіментьєва О.І. доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

В авторефераті зазначено, що були використані методи ЯМР та ТГ і я вже і минулого разу казала, що дуже нам бракує картинок. Якби хоч трошки пару ілюстрацій, мені здається, вони б значно прикрасили автореферат.

4. Д.х.н. проф. Решетняк О.М доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Були проведені квантово-хімічні розрахунки і результати, скажімо так, з експериментом не дуже грають. Була не зовсім узгодженість, що ці результати в роботу не попали. Але з іншого боку, такий підхід, який був повністю реалізований, тобто квантово-хімічні розрахунки, таку роботу звичайно, що б збагатили. Я думаю, що в майбутньому, все ж таки, від квантово-хімічних розрахунків Роман Володимирович не відійде. Єдине, що треба, підібрати той метод, який буде, адекватний для розрахунку термохімічних даних і провести якраз оцей аналіз з точки зору конформаційного аналізу, з точки зору якраз можливих інших форм чи сполук, відповідно з іншою конфігурацією. У такій комбінації експеримента з суто теоретичним підходом дасть змогу ще більше розширити набір інкриментів для теоретичного розрахунку термохімічних параметрів.

5. Д.х.н. проф. Дібрівний В.М. доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

6. Д.х.н. проф. Лакиза С.М. доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Перше загальне зауваження дисертанту: він не товаришує з комами, це таке дрібне зауваження, тому ми вчимося все життя. Але хотів би повернутися до висновків. Висновків підготував всього п'ять. Це або ознака геніальності або навпаки. Я думаю, що це ознака перша. Тобто мені подобається, коли висновків небагато, вони концентровані. Інформація подана чітко. Але не погоджусь з якістю окремих висновків. По-перше, перший висновок, то не є висновок. Як

вже не один раз казав, то є констатація того, що було зроблено. Висновок робиться на основі того, що зроблено. Тому перший висновок є невдалий, і його треба було викидати. Другий висновок дуже цікавий. Значить, в цьому висновку розірвана логіка викладення матеріалу, я зачитую: «Проаналізована можливість застосування адитивних схем» крапка і далі йде розрив: «На підставі експериментальних даних розраховані відсутні в адитивній схемі Бенсона». Значить читач повинен здогадатися, що все-таки проаналізовано можливість. Значить, можна застосовувати, розумієте тут є розрив. Третє речення на місці. Значить, на мою думку замість проаналізовано треба написати: встановлено можливість застосування у висновку.

7. Д.х.н. проф. Яремко З.М. доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

8. Д.х.н. проф. Каличак Я.М. доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 14 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 8 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 14 членів ради,

«Проти» – немає,

недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

*спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу **Коса Романа Володимировича** на тему: "Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанакрилових кислот та їх розчинів", подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.*

Дисертаційна робота **Коса Романа Володимировича**, присвячена дослідженню термодинамічних характеристик похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату та їх розчинів дозволить, вирішити питання, пов'язані з будовою сполук, механізмами реакцій, розробкою оптимальних технологічних режимів тощо. Особливе значення має знання усього комплексу термодинамічних констант, оскільки вони є критеріями надійності квантово-хімічних і адитивних методів розрахунку характеристик молекул. Термодинамічний аналіз дає можливість обрати оптимальні шляхи промислового синтезу та очистки речовин і відіграє важливу роль при дослідженні реакційної здатності сполук, встановленні теплових ефектів та механізму перебігу процесів.

Тема дисертації Коса Романа Володимировича відповідає науковому напрямку кафедри фізичної та колоїдної хімії Інституту хімії та хімічної технології Національного університету "Львівська політехніка": "Дослідження термодинамічних характеристик речовин та молекулярно-кінетичних параметрів процесів" і науковому напрямку підрозділу НДЛ-44: "Розроблення фізико-хімічних основ процесів одержання, очищення та використання біологічно-активних сполук".

Основні наукові результати, які здобувач отримав особисто:

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.

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 структура етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти) має додаткове внутрішнє напруження, 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. Це підтверджується її аномально низькою, порівняно з іншими дослідженими естерами, ентальпією сублімації

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання. Опрацювання даних проведено за допомогою сучасних комп'ютерних програм, що забезпечує їхню достовірність та надійність. Значна кількість отриманих результатів одержані чи підтвержені різними фізико-хімічними методами. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів. Результати опубліковано у наукових фахових журналах, а також апробовано на конференціях різного рівня

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання:

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

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота **Коса Романа Володимировича «Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанакрилових кислот та їх розчинів»** є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв'язують актуальне науково-технічне завдання – створення експериментального підґрунтя для розробки наукових засад процесів, визначені та обчислені термодинамічні параметри похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, необхідні для прогнозування їх властивостей. Ця робота має важливе значення для фізичної хімії, а також для медичної та фармацевтичної хімії.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія та вимогам п. 9, 11, 12 “*Порядку присудження наукових ступенів*”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, із змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, а також відповідає вимогам МОН України до кандидатських

дисертацій, а її автор, **Кос Роман Володимирович**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

На підставі результатів таємного голосування та прийнятого висновку спеціалізована вчена рада присуджує **Косу Роману Володимировичу** науковий ступінь кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Головуючий на засіданні

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,

професор, д.х.н.

Каличак Я. М.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

професор, д.х.н.

Яремко З. М.

М.П.

«___» _____ 2017 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. засвідчую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доц.

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «___» _____ 20__ року.

Видано диплом _____

(серія, номер)

Начальник відділу

(прізвище, ініціали)