

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Маршалека Андрія Сергійовича
“Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових
сполук та їх розчинності в органічних розчинниках”

представленої

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії)
за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія» (102 – Хімія).

Термодинамічні властивості різних класів речовин, фаз, розчинів мають важливе значення для вибору оптимальних умов їх синтезу, науково обгрунтованого одержання фаз та систем, виведення закономірностей, на основі яких можна розрахувати і прогнозувати аналогічні характеристики недосліджених об’єктів. Все це має значення для вирішення нагальних проблем народного господарства і різних технологій виробництв. Тому тема дисертаційної роботи, є актуальною, а встановлені в ній нові результати мають як практичне, так і наукове значення.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено огляду літератури, в яких наведено термодинамічні властивості нітрогенвмісних сполук. Критичний аналіз цих даних показав, що термодинамічні властивості цих сполук недостатньо добре вивчено, а бінапні системи нітрогенвмісні сполуки—органічна фаза зовсім не дослідженні.

В розділі два описано методи синтезу речовин, вибраних для дослідження в даній дисертаційній роботі. Їх ідентифікація і будова визначені методом ЯМР, а чистоту встановлено хроматографічним методом високого тиску. На основі цих вимірювань підтверджена можливість їх використання для прецизійних термодинамічних вимірювань.

Для визначення ряду термохімічних параметрів—енергій та ентальпій утворення вибраних органічних речовин використано метод бомбової калориметрії спалювання, який є найбільш точним для досягнення цієї мети. Для встановлення ентальпій сублімації цих речовин застосовано інтегральний ефузійний метод Кнудсена на основі температурних залежностей тиску їхт насиченої пари. Хоча ці дані мають більшу похибку, ніж попередні (20—30%), але вони є важливими для пояснення і прогнозування фазових переходів тверде тіло—газ,.

Ентальпії фазових перетворень (плавлення, випаровування), визначено дериватографічним методом із швидкістю нагрівання сполук 2,5 К/хв.

Автором вперше отримано розчинність вибраних речовин в органічних розчинниках в температурному інтервалі 302—322К. Із цих даних за рівнянням Шредера розраховано ентальпії та ентропії розчинення досліджених речовин.

Третій розділ є найбільшим, тому що в ньому представлено результати досліджень вибраних органічних сполук та великої кількості розчинів за їх участю. Крім того, наведено результати прогнозувань, розрахунків за методами Бенсона, Лебедева-Мірошніченка, квантово-хімічними, за адитивними схемами та відомими термодинамічними залежностями

(законами). З нашої точки зору, дисертаційна робота краще сприймалась би, якби даний розділ був представлений як два або, навіть, три.

За результатами досліджень методом бомбової калориметрії встановлено енергії згоряння ΔU_C всіх сполук, із яких розраховано їх ентальпії згоряння та утворення в твердому стані. Енергетичний еквівалент калориметричної системи визначено із даних, отриманих при калібруванні калориметричної бомби високочистою бензойною та ще двома кислотами. При розрахунках сумарної енергії згоряння використано значення енергії, яка виділяється при згорянні бавовняної нитки, териленової ампули, догорянні сажі і утворенні розчину нітратної кислоти. Із цих значень оцінювали стандартну енергію згоряння кожної вивченої сполуки, враховуючи поправку Уошберна. Далі обчислено ентальпії згоряння всіх досліджених речовин, використовуючи поправки на роботу розширення газів, утворених при реакціях вибраних речовин з киснем. Для цього були записані рівняння реакцій згоряння кожної сполуки.

В зв'язку з тим, що ентальпії утворення речовин наводяться в довідниках і базах фізико-хімічних даних, вони автором були перераховані на стандартні умови. Достовірність цих характеристик підтверджується високою повнотою згоряння вивчених сполук (~100%) і це свідчить про правильність вибраної методики.

Другий набір термодинамічних даних автором отримано інтегральним ефузійним методом Кнудсена, який дозволяє надійно вивчити тиски насиченої пари речовин з низькими їх значеннями (P_K). Застосувавши лінійну форму рівняння Клаузіуса-Клайперона, Маршалеком А.С. оцінено зміни ентальпій та ентропій процесів сублімації всіх вивчених сполук. Встановлено, що ентальпії сублімації для таких речовин як О, ОО, МО, ПО, К змінюються в межах від -100 до -114, а для ОК, МК, ПК — від -194 до -213 кДж/моль. Це вказує на різну енергію міжмолекулярної взаємодії в цих сполуках.

Автором суттєво розширена інформація про природу розглянутих сполук шляхом застосування дериватографічного методу аналізу. Встановлено, що сполуки МК і ПК розкладаються під час плавлення. Для інших сполук при нагріванні їх із швидкістю 2.5 К/хв записано ДТА- і ТГ-криві. Із площ піків на ДТА – кривих і швидкості зміни маси взірця із ТГ – кривих обчислено ентальпії плавлення та випаровування при певних температурах. Ці дані про ентальпії фазових перетворень всіх речовин були перераховані на стандартну температуру за рівнянням Кірхгофа, використовуючи зміни їх теплоємностей. Значення ΔC_p речовин оцінили за адитивним законом і за подібністю змін питомих теплоємностей фазових перетворень для різних класів органічних речовин в середніх температурних інтервалах. В межах точності визначення ΔC_p дані цих обчислень співпали, тому дану методику розрахунків можна використовувати для інших органічних сполук, близьких за фізико-хімічними властивостями.

В дисертаційній роботі, використовуючи ці значення ΔC_p і $\Delta_f H$ в газоподібному стані, розраховано стандартні ентальпії сублімації

досліджених сполук. Наряду з цим, обчислено ентальпії утворення сполук в газоподібному стані за адитивною схемою Бенсона, а ентальпії випаровування сполук – за схемою Лебедева-Мірошніченка.

Автори надали перевагу цим методикам, тому що останні містять найбільшу базу групових внесків та враховують склад першої координаційної сфери. Автору вдалось в результаті розрахувати внесок оксимної групи для фурил-2-оксиму і встановити, що експериментальні та обчислені ентальпії випаровування досліджених речовин в межах похибок їх визначення співпадають. З цього зроблено висновок про адитивність $\Delta_{\text{vap}}H$ і можливість прогнозування цих характеристик для інших членів даного гомологічного ряду. Із ентальпій утворення ряду газоподібних оксимів по схемі Бенсона вперше оцінено груповий внесок для $-N_i-(OH)$, рівний -17.2 кДж/моль.

В дисертаційній роботі пояснено різницю між експериментально встановленими і розрахованими $\Delta_f H$ сполук в газоподібному стані наявністю трьох внутрішньомолекулярних напружень, енергію яких вираховано поки що наближено, через невелику кількість речовин, для яких встановлено дослідним шляхом ентальпії утворення.

Важливими є квантово-хімічні обчислення властивостей фурил-2-оксиму, а також речовин, що беруть участь у реакціях його горіння з допомогою двох методів DFT та G4. Встановлено, що розраховані ентальпії згоряння даних сполук відрізняються суттєво від експериментально визначених. Це означає, що поки що ці методи недоцільно використовувати для прогнозування достовірних термодинамічних властивостей нітрогенвмісних похідних.

Ще одну серію досліджень виконано по визначенню розчинностей всіх сполук в різних органічних розчинниках методом гравіметрії з перемішуванням як при підвищенні, так і при зниженні температури. Петель гістерезису в цих дослідах не виявлено, що вказує на встановлення рівноваги при розчиненні всіх вибраних для дослідження речовин.

За рівнянням Шредера оцінені ентальпії і ентропії розчинення для всіх вивчених нітрогенвмісних похідних фураноксиму і акрилової кислоти, із яких розраховані $\Delta_{\text{solv}}G$ та інші термодинамічні параметри сольватації. Показано, що для всіх вивчених систем сполука-органічна фаза спостерігається компенсаційний ефект, а також всі одержані дані укладаються на одну залежність $\Delta_{\text{solv}}H = f(\Delta_{\text{solv}}S)$, крім результатів для β -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти. Це вказує на інший механізм сольватації останньої, ніж для інших нітрофенільних похідних.

По дисертаційній роботі є такі зауваження і побажання:

1. В дисертаційній роботі не наведено повної дериватограми з ДТГ- та Т-кривими. Цю первинну інформацію теж бажано знати. Чому швидкість нагрівання при дериватографічних дослідженнях сполук постійна?

2. В табл. 3.3 (стор. 68) є колонка з літературними даними без посилання на конкретні публікації, а в табл. 3.17 не точно використано термін “інкремент” (стор. 87). В різних місцях дисертаційної роботи термін “інкремент” вживається не за своїм основним змістом. При посиланні на табл. 3.14 (с. 83) вказується, що в ній наведено зміни теплоємностей речовин, а фактично – це значення їх теплоємностей.
3. Для калібрування калориметра, крім бензойної кислоти, використано інші кислоти, які названі не загально вживаним терміном “вторинний еталон”. Чому? Краще було написати “додаткові еталони”.
4. Термодинамічні характеристики всіх досліджених нітрогенвмісних речовин автором встановлено і розраховано вперше, але у висновках це не відмічено.
5. В дисертаційній роботі є деякі неточні терміни і описки: замість “молярна маса” речовин вживається “молекулярна”, що є не загально прийнятим; в тексті пишеться “рисунок”, “таблиця” повністю, а потрібно скорочено; “теоретичні розрахунки (прогнози)” виконувались, в основному, за напівемпіричними рівняннями (моделями), тому не доцільно в цих випадках вживати “теоретичні”; табл. 3.13 (с. 83) не підписана, тощо.

Дані зауваження і побажання не носять принципового характеру і не впливають на загальний високий рівень дисертаційної роботи, яка виконана з використанням великої кількості експериментальних методів і містить дуже великий обсяг нових, надійних і важливих термодинамічних даних. Крім того, наведені зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Маршалєка А.С. “Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках”

є науковим дослідженням, виконаним на високому експериментальному і теоретичному рівні Отримані автором результати є суттєвим внеском в розвиток фізико-хімічних основ технологій, пов’язаних із фармацевтичними та інших спорідненими виробництвами з використанням нітрогенвмісних гетероциклічних сполук.

Дисертація і автореферат написані грамотно, професійною мовою, старанно відредаговані та оформлені.

Автореферат та публікації за темою дисертації повною мірою розкривають її зміст.

Представлена дисертаційна робота “Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках” повністю відповідає спеціальності 02.00.04 — фізична хімія (102 – Хімія). За теоретичною новизною та практичною цінністю вона повністю відповідає діючим вимогам п. 9, 11, 12 “Порядку присудження

наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, зі 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 Маршалек Андрій Сергійович заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія 102 – Хімія)..

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, професор,
провідний науковий співробітник
відділу фізичної хімії неорганічних
матеріалів Інституту проблем
матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України

В.С. Судавцова

Підпис д.х.н. проф. Судавцової В. С. завіряю:
Вчений секретар ІІМ НАНУ
канд. фіз.-мат. наук



В. В. Картузов