

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 Маршалеку Андрію Сергійовичу на підставі прилюдного захисту дисертації "Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках" у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія 14 лютого 2018 року, протокол № 7/3.

Маршалек Андрій Сергійович 1991 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2013 році Національний університет "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України за спеціальністю «Хімічні технології високомолекулярних сполук».

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

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

Дисертація виконана у Національному університеті "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: Дібрівний Володимир Миколайович, доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії інституту хімії та хімічних технологій Національного університету "Львівська політехніка" МОН України.

Здобувач має 12 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 4 статті в наукових фахових виданнях України, 2 статті у закордонних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. A. Marshalek, I. Sobechko, Yu. Horak, V. Dibrivnyi Thermodynamic Properties of Solubility for Nitrophenyl Derivatives of Furfural Oxime in Organic Solvents // Modern Organic Chemistry Research. №3. – V. 2. – 2017. P. 81–91.

2. V. Dibrivnyi, I. Sobechko, M. Puniak, Yu. Horak, M. Obushak, Yu. Van-Chin-Syan, A.Marshalek, N. Velychkivska, Thermodynamic properties of 5(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde isomers // Chemistry Central Journal. – 2015. – 9:67. DOI 10.1186/s13065-015- 0144-x.

3. А.С. Маршалек, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, В.В. Кочубей, В.М. Дібрівний Термодинамічні параметри розчинення оксимів 5-нітрофеніл фурфуролів в етилацетаті // Вопросы химии и химической технологии. Т. 1(110). – 2017. – С. 18–22.

Офіційні опоненти:

- доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, **Судацова Валентина Савеліївна дала позитивний відгук із зауваженнями:**

1. В дисертаційній роботі не наведено повної дериваторами 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 неточно використано термін “інкремент” (стор. 87). В різних місцях дисертаційної роботи термін “інкремент” вживається не за своїм основним змістом (фрагмент). 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 ряду нітрогеновмісних речовин автором встановлено і розраховано вперше, але у висновках це не відмічено.

5. В дисертаційній роботі замість “молярна маса” речовин вживається “молекулярна”, що є не загальноприйнятим; в тексті пишеться “рисунок”, “таблиця” повністю, а потрібно скорочено; “теоретичні розрахунки (прогнози)” виконувались за напівемпіричними рівняннями (моделями), тому не доцільно в цих випадках вживати “теоретичні”, табл. 3.13 (с. 83) не підписана, тощо.

- доктор хімічних наук, доцент, старший науковий співробітник відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М.Литвиненка НАН України, **Медведєвських Юрій Григорович** дав **позитивний відгук із зауваженнями:**

1. З точки зору експериментальної похибки вимірювання найбільш проблематичним є термогравіметричний метод аналізу, який використовується для оцінки теплот плавлення $\Delta H_{пл}$ і випаровування $\Delta H_{вип}$ досліджуваних речовин. Хоча теплота плавлення може бути визначена досить точно за площею ендотермічного піку на кривій ДТА, похибка в визначенні теплот випаровування не відповідає поняттю «прецизійних вимірювань», по-перше, через наявність багатьох факторів, що впливають на швидкість випаровування V , по-друге, можливої похибки використання рівняння Арреніуса в формі $\ln V = A - B/T$, яке передбачає оцінку V при заданій температурі. Оскільки швидкість випаровування V не є лінійною функцією T і дуже слабо від неї залежить, усереднення значення V навіть у вузькому діапазоні температур може вносити істотну похибку в оцінку теплоти випаровування. Підтвердженням цьому служать дані табл. 3.12 і 3.15, в яких наведені виміряні теплоти сублімації $\Delta H_{субл}$, випаровування $\Delta H_{исп}$ і плавлення $\Delta H_{пл}$. Згідно термодинаміки має виконуватися співвідношення $\Delta H_{субл} = \Delta H_{пл} + \Delta H_{вип}$. Аналіз даних табл 3.12 і 3.15 показує, що ліва і права частини цього співвідношення близькі з більш-менш прийнятною похибкою $\Delta \pm (5 \div 10)$ кДж/моль для речовин ОО, МО, ПО, К (в позначеннях роботи), але для речовин О і ОК розбіжність становить ~ 23 і 80 кДж/моль. Настільки велика різниця теплоти сублімації від

суми теплот плавлення і випаровування вказує на можливість істотної похибки в оцінці теплоти випаровування в термогравіметричному методі.

Тут же в якості недоліку відзначимо, що автор не піддав контролю взаємоузгодженість отриманих значень $\Delta H_{\text{субл}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{вип}}$.

2. При перерахунку теплот фазових переходів із середньої температури на стандартну 298,15К автор для оцінки теплоємностей фаз використовував адитивний метод типу методу Бенсона. У табл. 3.14 наведені значення теплоємності рідкої і твердої фаз досліджуваних речовин. Однак вирази (3.14) і (3.15) для перерахунку теплот випаровування і сублімації не відповідають даним табл. 3.14.

3. При аналізі залежності тиску насиченої пари над твердою фазою автор використовує інтегральну форму рівняння Клайперона-Клаузіуса в формі $\ln P = A - B/T$ (1), визначаючи $B = \Delta H_{\text{субл}}/R$, а сталу інтегрування $A = \Delta H_{\text{субл}}/R + \ln P^0$, де $P^0 = 100$ кПа. Тут є одразу три помилки.

А) наявність доданку $\ln P^0$ означає, що при інтегруванні диференціального рівняння Клайперона-Клаузіуса $d \ln P = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$ зліва взято визначений інтеграл (від P^0 до P), а праворуч - невизначений, що в загальному випадку неприпустимо.

В) Значення $P^0 = 100$ кПа вказує на стандартний зовнішній тиск. Але в рівнянні Клайперона-Клаузіуса P це тиск насиченої пари. Отже, прирівнювання $P = P^0$ можливо при такій температурі сублімації $T^0_{\text{субл}}$ або температурі кипіння, при якій тиск насиченої пари дорівнює зовнішньому. У цьому випадку замість (1) потрібно писати

$$\ln \frac{P}{P^0} = B \left(\frac{1}{T^0_{\text{субл}}} - \frac{1}{T} \right) \text{ или } \frac{B}{T^0_{\text{субл}}} - \frac{B}{T}$$

Звідси випливає, що розрахована зміна ентропії при сублімації відноситься до температури $T^0_{\text{субл}}$, яка невідома, а не до середньої температури дослідів. Представлені в табл. 3.9 значення $\Delta S_{\text{субл}}$ відносяться саме до $T^0_{\text{субл}}$.

С) Якщо залишити інтегральне рівняння Клайперона-Клаузіуса в невизначеній формі (1), то стала інтегрування A визначена при $1/T = 0$ або $T = \infty$. Отже, в

цьому випадку розрахункове значення $\Delta S/R$ відносяться до $T=\infty$, а не до будь-якої.

4. У подібній формі (1) автор записує рівняння Шредера при аналізі розчинності досліджуваних речовин в різних розчинниках як функції температури: $\ln x = A-B/T$ і стверджуючи, що $A=\Delta S/R$. Насправді, $A=\Delta S/R$ при $T=\infty$. Без вказування температури, до якої відносяться розрахункові значення ΔS , представлені в табл. 3.9 і 3.11, є термодинамічною помилкою.

Відзначимо також, що при аналізі розчинності як функції температури автор не вказує, яку теплоту розчинення він визначає: диференціальну чи інтегральну. Але в обох випадках є ймовірність залежності ΔH від концентрації x розчиненої речовини. У роботі це не враховується. Не оцінено також вплив розміру частинок речовини, що розчиняється.

5. При теоретичному аналізі стандартних теплот утворення в газоподібному стані автор використовував адитивну схему Бенсона з інкрементами по окремих атомах з урахуванням їхнього найближчого оточення. Зіставлення експериментальних і розрахункових значень $\Delta_f H^0_{298.15K}$ в табл. 3.16 показало, що розбіжність між ними лише в двох випадках менша 10 кДж/моль; в інших шести випадках від 30 до 90 кДж/моль. Автор «спрогнозував», що ці розбіжності пов'язані з наявністю додаткових напружень, викликаних поворотом площі бічного ланцюга щодо площі фуранового циклу, його взаємодією з нітрогрупою в орто-положенні, а також взаємодією бензольного і фурацінового циклів. Енергії цих «спрогнозованих» взаємодій оцінені автором, але наскільки їм можна довіряти не перевірено ні при інтерпретації, ні при екстраполяції.

6. Для оцінки термічних параметрів сольватації $\Delta H_{\text{сольв}}$ і $\Delta S_{\text{сольв}}$ при розчиненні досліджуваних речовин в різних розчинниках автор запропонував співвідношення, які цілком можна прийняти як умови:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{субл}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

$$\Delta S_{\text{розч}} = \Delta S_{\text{субл}} + \Delta S_{\text{сольв}}$$

Оскільки, як уже було зазначено в зауваженні 3, розрахункові значення $\Delta S_{\text{субл}}$ в табл. 3.9 відносяться до температури $T^0_{\text{субл}}$, перерахунок цих значень на середню температуру дослідів при розчиненні за рівн. 3.27 є невірним, тому представлені в табл. 3.30 значення $\Delta S_{\text{сольв}}$ і $\Delta G_{\text{сольв}}$ помилкові.

7. Робота в цілому написана грамотно, літературною мовою. Однак іноді з'являється вираження, які можна назвати «красивостями», тобто такими, в яких зміст виразу втрачається за його очевидною красою. наприклад: «Розчинники з високою полярністю не були обрані для досліджень через те, що у більшості випадків їхні властивості погано корелюють в межах різних закономірностей».

«Взаємодії в системі розчинник-розчинена речовина від початку процесу і до його завершення можуть бути розглянуті як кислотно-основні (донорно-акцепторні)»

«... необхідно мати величину зміни теплоємності системи під час процесу розчинення».

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:

1. Наукова новизна отриманих результатів (стор. 2) сформульована, як лише констатація факту одержання результатів і фактично не відображає їх новизну. Значно виразніше наукова новизна сформульована у висновках з роботи.
2. Було би доцільно в табл.1 (автореферат) навести крім скорочених, також повні назви досліджених органічних сполук.

2. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора кафедри фізичної хімії Білоруського державного університету
Блохіна Андрія Вікторовича

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Наведені в таблицях 3 і 4 (стор. 6-7) ентальпії та ентропії фазових переходів є стандартними величинами (відсутні відповідні позначення).
2. Наведене в таблиці 4 для ОК значення ентальпії плавлення є, скоріше за все, помилковим, оскільки приблизно в 3 рази менше величини, яка може бути одержана з його ентальпій сублімації та випаровування при 298.15К (таблиці 5 і 6).
3. В таблиці 1 (стор. 4) варто було навести повні систематичні назви сполук.
4. З тексту автореферату (стор. 4) не зрозуміло, які числові значення оцінки ступеня чистоти використаних зразків.

*3. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук **Роганова Генадія Миколайовича***

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Виділяються відносно великі відмінності між величинами ентальпій утворення при 298.15К досліджених сполук в газовій фазі (табл. 5 автореферату), одержаних експериментально, і розрахованих методом групових внесків Бенсона. На жаль, в авторефераті не вказано, чи враховувались в розрахунку за Бенсоном параметри-поправки на наявність в структурі молекул розглянутих сполук локальних циклічних систем, що зазвичай збільшує точність напівемпіричних оцінок властивостей.

*4. Відгук за підписом доктора технічних наук, завідувача кафедри хімії Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу **Полутренко Мирослави Степанівни***

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. В таблиці 1 (стор. 4) крім скорочених позначень досліджуваних речовин доцільно було б привести їх назви.
2. Наведені рисунки в авторефераті бажано було б зробити чіткішими і читабельними.
3. В табл. 8 назви сполук доцільно було привести за номенклатурою IUPAC.

4. Висновки необхідно було узгодити із задачами досліджень.

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:

1. Наведені в таблиці 5 автореферату ентальпії утворення сполук у газоподібному стані показали наявність значних відмінностей між результатами експериментальних значень та розрахованих за адитивною схемою Бенсона. В окремих випадках різниця становить 48% і більше (відносно експериментальних даних). Як впливає з таблиці 5, розраховані за методом Бенсона ентальпії утворення для трьох нітрофенільних похідних 2-фурилоксиму мають однакові значення (56.7 кДж/моль); аналогічно для трьох нітрофенільних похідних фуранакрилової кислоти отримані однакові значення ентальпій утворення (-286.5 кДж/моль). Очевидно, що застосування методу Бенсона є не зовсім коректним для сполук, що містять сполучений бензольний і фурановий цикл, нітрогрупу в бензеновому циклі у різному розташуванні до фуранового циклу, а також бічні ланцюги в фурановому циклі.

2. В авторефераті не наведено обґрунтування вибору розчинників для вивчення впливу природи розчинника на термодинамічні параметри сольватації досліджених сполук. У таблиці 8 наведені термодинамічні параметри сольватації шести сполук у чотирьох розчинниках. Розраховані для досліджених речовин значення енергій Гіббса процесів сольватації для кожної сполуки у чотирьох розчинниках дуже близькі між собою (різниця не перевищує довірчий інтервал для наведених значень). Крім того, бензен має найнижче значення діелектричної проникності (2.27), отже хімічна спорідненість для процесу сольватації в ньому β -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти має бути найбільшою, що не узгоджується з отриманими даними. Тому

складно зробити висновок про зв'язок між енергією Гіббса процесу сольватації та діелектричною проникністю розчинників.

*6. Відгук за підписом доктора хімічних наук, головного наукового співробітника Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М.Литвиненка НАН України **Опейди Йосипа Олексійовича***

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. З автореферату (текст та висновок 4) не зрозуміло, чому різницю між експериментально одержаними ентальпіями утворення та теоретично розрахованими віднесено до напружень у молекулах досліджених сполук, а не враховуються також зміни оберальної складової ентальпії утворення при загальмуванні обертання бічного ланцюга в оксимі фурфуролу та фуранакрилових кислот, бензенового та фуранового циклів.

*7. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора, завідувача кафедри технології органічних речовин та фармацевтичних препаратів ДНВЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” **Харченко Олександра Васильовича***

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. В авторефераті не вказана ступінь чистоти використаних розчинників. Ця величина може суттєвим чином впливати на термодинамічні властивості

2. З тексту автореферату не зрозуміло, чи автор використовував метод ДТА для визначення ентальпій пароутворення досліджених сполук разом з ефузійним. Комбіновані дослідження ентальпійних характеристик пароутворення могли б підвищити ступінь довіри до одержаних результатів.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

- 1. Аксіментьєва О.І.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень:

2. Обушак М.Д., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; без зауважень.

3. Решетняк О.М., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Звичайно, є певні нюанси, які хотілось би, щоб сьогоднішній здобувач у майбутньому доопрацював. Про що, власне, йде мова? По-перше, для певних речовин у певних розчинниках, цілком імовірним є утворення асоціатів. При чому, якщо звернути увагу на діапазон зміни відносної діелектричної проникності обраних розчинників, то він є досить великим. У випадку розчинників з низькою діелектричною проникністю імовірність утворення димерів та інших асоціатів є дуже високою. Цілком імовірно, що це буде впливати на величини термодинамічних параметрів, які отримав автор. Якщо подивитись на деякі графіки, то у них лише три точки. Якщо врахувати таку імовірність або доробити ще декілька експериментальних точок, то можна було б уточнити характер залежності параметрів сольватації від фізичних властивостей розчинника.

Також, хотілося б звернути увагу на використання квантово-хімічних розрахунків. Я вже не раз говорив, що квантово-хімічні розрахунки це добре, але майже завжди ми ними оперуємо лише на рівні газової фази. Ми не використовуємо програм, які враховують вплив розчинників. А це, знову ж таки, дуже суттєво впливає на результати і на інтерпретацію експериментальних даних.

4. Лакиза С.М., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Хочу сказати, що висновки, у більшій мірі констатують те, що зроблено, а не ті наукові висновки щодо одержаних результатів. На жаль, це болячка усіх наших шановних здобувачів. Місцями це прослідковується, але на цьому необхідно більше акцентувати. Також, на жаль, мушу констатувати, що

дисертант не дружить із комами. Перед словом «а» завжди ставиться кома – запиши.

5. Яремко З.М., професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Під час аналізу схеми Бенсона здобувач використовує величини інкрементів з даної схеми, але потім додає свої, які доповнюють цю схему. То, чи це свідчить про недовіру до значень, які є в цій схемі? Якщо так, то у такому випадку чи доцільно її взагалі використовувати?

та присутні на захисті фахівці:

- 1. Опейда Й.О.**, провідний науковий співробітник Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М.Литвиненка НАН України, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична 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 **Маршалека Андрія Сергійовича** на тему: " Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках", подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.*

Дисертаційна робота **Маршалека Андрія Сергійовича** присвячена визначенню та аналізу термодинамічних властивостей нітрозаміщених 5-феніл-

фуранових сполук та їх розчинів. Одержані результати сприятимуть оптимізації технологічних процесів синтезу очищення та застосування похідних оксиму фурфуролу як медичних препаратів з широким спектром призначення, а також як продукти агрохімії. Для арилфуранових похідних акрилової кислоти термодинамічні параметри дають можливість обрати оптимальні шляхи промислового синтезу, очистки та встановлення теплових ефектів при синтезі полімерних матеріалів, а також сполук з антимікробними властивостями.

Особливе значення експериментально одержані термодинамічні величини мають як критерії надійності квантово-хімічних і адитивних методів розрахунку характеристик молекул досліджених речовин.

Тема дисертації Маршалека Андрія Сергійовича 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 експериментальними методами визначені фундаментальні термодинамічні властивості (ентальпії утворення, сублімації, плавлення, та випаровування) та встановлені температурні залежності тиску насиченої пари оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти та їх нітрофенільних похідних, а також термодинамічні характеристики їх розчинності, необхідні при розробці наукових засад їх синтезу, очищення та застосування.

Вперше розраховані ентальпії випаровування та утворення в газоподібному стані всіх досліджених сполук за напівемпіричними розрахунковими схемами Бенсона та Лебедева-Мірошніченка дозволили визначити невідомі раніше групові внески в адитивну схему Бенсона ($\Delta_f H_{298.15}(\text{Ni}-(\text{OH})) = -17,2$ кДж/моль) та Лебедева-Мірошніченка ($\Delta_f H_{298.15}(\text{Cd}-(\text{Cd})(\text{NOH})(\text{H})) = 37,93$ кДж/моль).

Порівнянням експериментально одержаних ентальпій утворення з теоретично розрахованими визначені величини внесків ентальпій напружень у молекулах досліджених сполук в адитивну схему Бенсона, що враховують:

- поворот бічного ланцюга – 28,2 та 53,0 кДж/моль для оксиму фурфуролу та фуранакрилових кислот, відповідно;
- взаємодію бензенового та фуранового циклів – 6,4 кДж/моль;
- взаємодію нітрогрупи та фуранового циклу в орто-положенні арильного замісника – 40,3 кДж/моль).

Для всіх термодинамічно досліджених на теперішній час дизаміщених нітропохідних бензену встановлені рівняння зв'язку між ентальпіями орто-мета та орто-пара ізомеризації.

Для розчинів нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук

- експериментально визначені термодинамічні параметри сольватації, проведений аналіз впливу природи розчинника на енергетичні параметри цього процесу та встановлена наявність компенсаційного ефекту;
- виявлена більша хімічна спорідненість нітрофенільних похідних оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти до розчинників з низьким акцепторним числом, що дозволяє оптимізувати процес вибору розчинників.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність та обґрунтованість одержаних результатів базується на:

- комплексному дослідженні ступеня індивідуальності використаних зразків (елементний аналіз, спектроскопія, рідинна хроматографія високого тиску, газорідинна хроматографія, дериватографія), яке підтвердило придатність використаних речовин для прецизійних термодинамічних вимірювань;
- надійних експериментальних даних, що отримані з використанням таких фізико-хімічних методів дослідження, як бомбова калориметрія спалювання, ефузійний метод Кнудсена, диференціальний термічний аналіз, гравіметричний аналіз розчинності, ЯМР спектроскопія, високоефективна рідинна хроматографія;

- використанні еталонних зразків бензойної кислоти, адипінової кислоти, біфенілу, саліцилової кислоти та нітрату срібла для калібрування експериментальних установок;
- статистичному опрацюванні експериментальних даних та порівнянні отриманих результатів з надійними даними літератури.

Матеріали дисертаційної роботи відображені у 6 друкованих наукових працях (з них 4 статті – у наукових фахових виданнях України, дві з них у журналі «Вопросы химии и химической технологии», який входить до наукометричної бази даних SCOPUS; ще 2 статті опубліковані у міжнародних виданнях, які також входять до наукометричних баз даних (ISI, SCOPUS)), а також представлені у матеріалах тез 6 вітчизняних та зарубіжних науково-практичних конференцій та симпозіумів.

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання:

Наведені в роботі термодинамічні властивості індивідуальних сполук можуть бути використані як термодинамічна основа для оптимізації енергетичних витрат при отриманні і очищенні досліджених нітрозаміщених фуранових сполук, а також нових сполук названого ряду, а доповнені автором адитивні схеми – для розрахунку ентальпійних властивостей ще не досліджених сполук арилфуранового ряду.

Термодинамічні властивості розчинів досліджених сполук дозволяють оптимізувати процес вибору розчинників для реакцій за їх участю.

Дослідження також мають теоретичне значення, оскільки дають змогу з'ясувати будову досліджених речовин і механізми реакцій, що протікають за їх участю.

Одержані результати роботи вже використовуються у лекційному курсі та під час виконання лабораторних робіт при викладанні дисциплін «Хімічна термодинаміка» та «Хімічна термодинаміка розчинів» для аспірантів 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 **Маршалека Андрія Сергійовича «Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках»** 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, визначення та обчислення термодинамічних параметрів нітрофенільних похідних оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти, які необхідні для прогнозування їх властивостей, що 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, **Маршалеk Андрій Сергійович**, заслуговує присудження наукового ступеня 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)