

ВІДГУК

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

Дисертаційна робота Р.В. Коса «Термодинамічні властивості етилових естерів 3 – (5 – арил – 2 – фурил)- 2 – ціанакрилових кислот та їх розчинів» є продовженням досліджень, які на протязі багатьох років ведуться на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка».

Похідні фуранакрилової кислоти часто застосовують в органічному синтезі для одержання біологічно активних сполук. Серед продуктів, отриманих на основі таких сполук є речовини які проявляють антибактеріальну протипухлинну, протисудомну та туберкулозостатичну активність. Для ефективного використання похідних фуранакрилової кислоти необхідно володіти термодинамічними параметрами такого класу сполук. Термодинамічні характеристики етилових естерів фуранакрилових кислот та їхніх розчинів необхідні для розробки, знаходження оптимальних умов синтезу та прогнозування технологічних процесів, оптимізації умов одержання розробки методів промислового синтезу препаратів, які можна отримати на основі таких сполук. В літературі відсутні дані з термодинамічних властивостей етилових естерів 3 – (5 – арил – 2 – фурил)- 2 – ціанакрилових кислот та їх розчинів, тому постановка такого дослідження є необхідною і корисною. Саме тому дослідження, якому присвячена дисертаційна робота Коса Романа Володимировича, є **актуальним**, має як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота викладена на 173 сторінках. Основний зміст дисертації викладений на 110 сторінках, який містить 44 таблиці, 20 рисунків. Робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури з 131 найменувань. Дисертаційна робота містить 5 додатків.

У **Анотації/Summary** українською та англійською мовою стисло висвітлено мету роботи, її основні результати та висновки, зроблені на їхній основі, наведено ключові слова, які описують зміст роботи, та подано список публікацій здобувача за матеріалами дисертації.

У вступі наведені аргументи, які обґрунтовують актуальність дисертації, визначено мету та завдання роботи, вказана наукова новизна та практична цінність результатів дослідження. У вступі подано інформацію про апробацію роботи та приведений список публікацій за матеріалами дисертаційної роботи.

У першому розділі автором проведений огляд наукових публікацій, присвячених дослідженню термодинамічних параметрів естерів фуранакрилової кислоти. Крім того, дисертант наводить результати робіт з визначення термодинамічних властивостей речовин, які містять функціональні групи, характерні для досліджуваних сполук. На основі проведеного огляду літератури, автор роботи зробив висновок, що термодинамічні властивості естерів

фуранакрилової кислоти та її розчинів досліджені недостатньо, а дані які наведені в літературі часто непереконливі та неповні. Оскільки досліджувані в дисертаційній роботі мають важливе технологічне значення, то отримання надійних термодинамічних параметрів цих є логічним висновком з літературного огляду.

Другий розділ обсягом 12 стор. містить методики проведення експериментальних досліджень, способи синтезу та очищення досліджуваних речовин. Автор використав у своєму дослідженні класичні методи калориметрії, визначення залежності тиску насиченої пари ефузійним методом Кнудсена, термогравіметричних метод, що дало йому змогу зробити обґрунтовані **достовірні** висновки.

У третьому розділі дисертаційної роботи автор приводить результати власних експериментальних досліджень з калориметричного визначення ентальпій згоряння та утворення досліджуваних речовин, дослідження тиску насиченої пари, та розраховані ентальпії сублімації. Використання дериватографічного аналізу дозволило розрахувати теплоти плавлення та ентальпій випаровування.

Четвертий розділ дослідження присвячений визначенню температурної залежності розчинності сполук в різних органічних розчинниках. Частиною цього розділу є експериментальні дані з визначення ентропій та ентальпій змішування.

У п'ятому розділі автором проведено теоретичний розгляд отриманих експериментальних результатів за різними розрахунковими схемами.

Крім того, в кінці роботи сформульовано основні висновки дисертації, які містять 5 пунктів.

Список літературних посилань налічує 131 позицію з вітчизняних та міжнародних наукових видань.

Основні положення дисертаційної роботи Коса Р.В., **наукова новизна достовірність її результатів** достатньо обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну** можна відзначити:

а). вперше для ряду етилових естерів фуранакрилових кислот експериментально визначені термодинамічні параметри, а саме: ентальпії згоряння, ентальпії утворення в конденсованому стані, ентальпії випаровування, ентальпії розчинення та температурні залежності тиску насиченої пари та розчинності досліджуваних речовин.

б). вперше досліджено можливість використання існуючих адитивних схем для теоретичного розрахунку термодинамічних параметрів етилових естерів фуранакрилових кислот.

в). здійснено доповнення адитивної схеми Бенсона груповими внесками, характерними для досліджуваного класу сполук.

г). вперше встановлено вплив будови досліджуваних естерів фуранакрилових кислот на їхню розчинність та термодинамічні параметри розчинення.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень та математична обробка отриманих даних проведена на належному науковому рівні. Оформлення дисертаційної роботи відповідає новим вимогам.

Зміст автореферату достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи. Результати пройшли належну апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових форумах, що відображено у 16-и публікаціях дисертанта, із них 7 статей у фахових та закордонних виданнях та 9-и виступах на наукових конференціях.

Щодо змісту дисертаційної роботи Коса Р.В. можна зробити такі зауваження та побажання:

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 дещо 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 розмінностей.
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 ентальпій 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 основі вищесказаного можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота “Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2ціанакрилових кислот та їх розчинів” **відповідає** вимогам пп. 9 та 11–14 «**Порядку присудження наукових ступенів**», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року, № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року.
2. Дисертаційна робота **відповідає** Паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.
3. Кількість та якість наукових праць Коса Р.В., опублікованих за результатами дисертаційної роботи, **відповідає** Наказу № 1112 МОНмолодьспорту України від 17 жовтня 2012 року «**Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук**» із змінами, внесеними згідно з Наказами МОНмолодьспорту України № 1380 від 3 грудня 2012 року та № 365 від 21 березня 2013 року.
4. Здобувач Кос Роман Володимирович **заслуговує присудження** наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

19 вересня 2017 року.

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук, професор кафедри
фізичної та колоїдної хімії Львівського
національного Університету
імені Івана Франка

 В.С. Дутка

Підпис доктора хімічних наук, професора В.С. Дутки підтверджую:

Вчений секретар
Львівського національного
Університету імені Івана Франка





О.С. Грабовецька