

ВІДГУК

офіційного опонента **Медведевських Юрія Григоровича** на дисертаційну роботу **Маршалека Андрія Сергійовича** на тему: **"Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках"**, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю **02.00.04 – фізична хімія**

Актуальність досліджень

Дисертація Маршалека Андрія Сергійовича присвячена дослідженням термодинамічних властивостей оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти, їхніх нітрофенільних похідних, а також розчинів даних сполук в органічних розчинниках.

Фенільні похідні оксиму фурфуролу застосовуються в якості проміжних сполук в синтезі медичних препаратів з широким спектром дії, в якості мінеральних добрив, і як проміжні сполуки синтезу дизаміщених похідних фурану. Арилфуранові похідні акрилової кислоти знайшли широке застосування в синтезі полімерних матеріалів та в синтезі сполук з антимікробними властивостями.

Одержані автором величини ентальпій згорання, утворення, сублімації та випаровування досліджених складних речовин та їх розчинів, а також проведений термодинамічний аналіз можуть бути використані при визначенні оптимальних шляхів промислового синтезу та очистки даного класу сполук, а також сприятимуть вивченню реакційної здатності та встановленню механізмів перебігу хімічних процесів за їхньої участі. Крім того, аналіз властивостей позиційних ізомерів дизаміщених похідних бензолу показує, що зміна положення функціональної групи в ароматичному кільці часто суттєво змінює прикладні властивості речовин, в той час як зміна їх ентальпійних властивостей часто менша точності визначення самих властивостей. Крім того, виконане дослідження також доповнює потреби теорії, а саме, пояснює ряд аспектів специфіки будови досліджених сполук і природи їх хімічних зв'язків. Тому, дана рецензована робота є актуальною як у науковому, так і у практичному плані.

Дисертаційна робота виконана 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 та хімічної термодинаміки; на використанні надійних експериментальних методів дослідження властивостей речовин; на методах обробки результатів вимірювань та широкій апробації роботи.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків, сформульованих у дисертації.

У роботі використані традиційні для термодинаміки органічних сполук хімічні та фізико-хімічні методи досліджень. Нові сполуки ідентифіковані та охарактеризовані за даними елементного і функціонального хімічного аналізу, спектроскопії, криоскопії. Ступінь їх індивідуальності підтверджена методами рідинної хроматографії високого тиску та газорідинної хроматографії. Термодинамічні вимірювання проведені комбінуванням методів калориметрії спалювання та ефузійного методу з використанням еталонних зразків, статистичною обробкою отриманих результатів та їх співставленням з літературними даними. Слід відзначити ретельність при проведенні вимірювань та статистичній обробці отриманих експериментальних даних.

Особливо слід відмітити, що у випадку роботи з оксимами, де стандартні методики спалювання давали систематичні похибки, автор проаналізував можливі причини їх виникнення та удосконалив методику спалювання, що дало можливість досягнути найбільшої можливої точності результатів. Використані методи дозволили одержувати кількісні дані з високою точністю, необхідною для вирішення поставлених у роботі задач.

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки та рекомендації обґрунтовані отриманими експериментальними даними, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними.

Ступінь новизни одержаних наукових результатів.

В результаті проведення експериментальних досліджень і теоретичних узагальнень отриманих даних автором одержано ряд нових важливих науково обґрунтованих результатів.

Перш за все, автором розроблена методика спалювання гетероциклічних похідних оксимів, яка дозволила з високою точністю визначати їх ентальпії утворення в кристалічному стані, що важко зробити іншими методами.

Шляхом визначення нових інкрементів розширена можливість застосування адитивних схем Бенсона та Лебедєва-Мірошніченка для нітрогенвмісних сполук з арилфурановим фрагментом.

Новим теоретичним здобутком роботи є врахування величин 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). Ці величини визначені порівнянням експериментально одержаних ентальпій утворення досліджених сполук в газоподібному стані з теоретично розрахованими.

Для розчинів досліджених речовин вперше експериментально визначені термодинамічні параметри сольватації, проведений аналіз впливу природи розчинника на термодинамічні 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.

Теоретичне значення результатів дослідження.

Експериментально одержані та розраховані термодинамічні параметри є науковою основою для кількісного передбачення властивостей ще несинтезованих сполук.

Одержані характеристики є цінним довідниковим матеріалом з термодинамічних властивостей індивідуальних сполук та їх розчинів.

Практичне значення результатів дослідження.

Досліджені автором термодинамічні характеристики можуть служити для пошуку оптимальних шляхів використання нітрогенвмісних гетероциклічних сполук у хімічних технологіях, а також сприяти виявленню нових областей їх застосування.

В навчальному процесі отримані величини можна використовувати для термодинамічних розрахунків в курсі "Фізична хімія" та для розрахунків теплових балансів технологічних процесів.

Зауваження щодо дисертації та автореферату:

1. З точки зору експериментальної похибки вимірювання найбільш проблематичним є термогравіметричний метод аналізу, який використовується для оцінювання теплот плавлення $\Delta H_{пл}$ та 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, можливу похибку використання рівняння Арреніуса у формі $\ln V = A - B/T$, яке передбачає оцінювання V за заданої температури. Оскільки швидкість випаровування V не є лінійною функцією T і дуже сильно від неї залежить, усереднення значення V навіть у вузькому діапазоні температур може вносити істотну похибку в оцінювання теплоти випаровування. Підтвердженням цьому служать дані табл. 3.12 та 3.15, в яких наведені виміряні теплоти сублімації $\Delta H_{субл}$, випаровування $\Delta H_{вип}$ та плавлення $\Delta H_{пл}$. Згідно термодинаміки має виконуватися співвідношення $\Delta H_{субл} = \Delta H_{пл} + \Delta H_{вип}$. Аналіз даних таблиць 3.12 та 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 позначках роботи), але для речовин О та ОК розбіжність становить ~ 23 і 80 кДж/моль. Така велика різниця теплоти сублімації від суми теплот плавлення і випаровування вказує на імовірність суттєвої похибки при оцінюванні теплоти випаровування в термогравіметричному методі.

Також як недолік відзначимо, що автор не проконтролював взаємоузгодженість отриманих значень $\Delta H_{субл}$, $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{вип}$.

2. При перерахунку теплот фазових переходів із середньої температури на стандартну 298,15 К автор для оцінювання теплоємностей фаз використовував адитивний метод типу методу Бенсона. У таблиці 3.14 наведені значення теплоємностей 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 Клапейрона-Клаузіуса в вигляді

$$\ln P = A - B/T \quad (1),$$

де B визначається $B = \Delta H_{\text{субл}}/R$, а стала інтегрування – $A = \Delta S_{\text{субл}}/R + \ln P^0$, де $P^0 = 100$ кПа. Тут знаходимо одразу три помилки.

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

б) Значення $P^0 = 100$ кПа вказує на стандартний зовнішній тиск. Але у рівнянні Клапейрона-Клаузіуса P - це тиск насиченої пари. Отже, прирівнювання $P = P^0$ можливо за такої температури сублімації $T^0_{\text{субл}}$ або температури кипіння, за якої 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 зміна ентропії, розрахована при сублімації, відноситься до температури $T^0_{\text{субл}}$, яка невідома, а не до середньої температури досліду. Представлені в табл. 3.9 значення $\Delta S_{\text{субл}}$ відносяться саме до $T^0_{\text{субл}}$.

с) Якщо залишити інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса у невизначеній формі (1), то стала інтегрування A визначена за умови $1/T = 0$ або $T = \infty$. Отже, в цьому випадку розрахункове значення $\Delta S/R$ відносяться до $T = \infty$, а не до будь-якої.

4. У формі, подібній (1), автор записує рівняння Шредера при аналізі розчинності досліджуваних речовин в різних розчинниках як функції температури: $\ln x = A - B/T$, стверджуючи, що $A = \Delta S/R$. Насправді, $A = \Delta S/R$ за

умови $T = \infty$. Представлення розрахункових значень ΔS (табл. 3.9 і 3.11) без вказування температури, до якої вони відносяться, 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. Для оцінювання термічних параметрів сольватації $\Delta H_{\text{сольв}}$ та $\Delta S_{\text{сольв}}$ при розчиненні досліджуваних речовин у різних розчинниках автор запропонував співвідношення, які цілком можна прийняти за умовні:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{розч}} &= \Delta H_{\text{субл}} + \Delta H_{\text{сольв}} \\ \Delta S_{\text{розч}} &= \Delta S_{\text{субл}} + \Delta S_{\text{сольв}}\end{aligned}$$

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

6. 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 та розрахункових значень $\Delta H_f^0_{298.15\text{K}}$ в таблиці 3.16 показало, що розбіжність між ними лише в двох випадках менша 10 кДж/моль; в інших шести випадках розбіжність складає 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 та фуранового циклів. Енергії цих «спрогнозованих» взаємодій оцінені автором, але наскільки їм можна довіряти не перевірено ані при інтерполяції, ані при екстраполяції.

7. Робота в цілому написана грамотною, літературною мовою. Однак іноді зустрічаються вирази, які можна назвати «красивостями», тобто такими, в яких зміст виразу втрачається за його удаваною 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».

Однак, зазначені вище недоліки не зменшують наукової цінності роботи, яка є завершеним і цілісним дослідженням.

Повнота викладу основних результатів дисертації.

Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та п'яти додатків. Основний зміст роботи викладений на 112 сторінках друкованого тексту та містить 38 таблиць і 22 рисунки. Загальний обсяг роботи складає 159 сторінок. Список літератури містить 154 найменування, які в основному відображають наявну на даний момент інформацію по проблемах, що розглядаються у дисертації.

Всі розділи роботи достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Рекомендації щодо використання результатів дисертації.

Отримані дисертантом термодинамічні характеристики нітрогенвмісних гетероциклічних сполук можуть бути використані при розробці промислових технологій їх одержання і застосування. Результати дослідження можуть бути впроваджені у навчальний процес при викладанні професійно-орієнтованих дисциплін для студентів вищих навчальних закладів хіміко-технологічного профілю.

Загальний висновок про дисертацію.

Наведений в дисертації матеріал свідчить, що дисертантом виконано достатню за обсягом добре сплановану експериментальну роботу, в результаті якої отримано нові важливі дані. Дисертаційна робота є цінним з теоретичної

та практичної точки зору дослідженням в галузі хімічної термодинаміки елементвмісних гетероциклічних сполук. Отримані дані та їх узагальнення забезпечують розв'язання значної теоретичної та прикладної проблеми — створення сучасних технологій процесів з використанням елементвмісних гетероциклічних сполук.

Робота відповідає 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 **Маршалек Андрій Сергійович** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент

доктор хімічних наук, доцент,
старший науковий співробітник

Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л. М.Литвиненка НАН України

Медведевських Ю.Г.

Підпис д.х.н., доцента Медведевських Ю.Г. засвідчую згідно оригіналу

Учений секретар

Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л. М.Литвиненка НАН України, ас. х. н.



– Базиляк Л.І.