

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Собечко Ірини Борисівни** «Термодинамічні властивості оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх розчинів» поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, 102 - хімія (Природничі науки)

Актуальність теми дисертаційної роботи

Гетероциклічні оксигеновмісні та нітрогеновмісні сполуки на основі фурану мають широкий спектр фармакологічних властивостей, однак вони є токсичними. Похідні арилфуранів є менш токсичними і вони також мають застосування у лікарській практиці для лікування нейродегенеративних та генетичних захворювань та інших хвороб. На даний час термодинамічні властивості похідних фурану не вивчені. Тому експериментальне дослідження та аналіз термодинамічних параметрів цих сполук та їхніх розчинів є **актуальним** завданням. Термодинамічні властивості досліджуваних речовин дають змогу розраховувати енергетичні параметри молекул та оптимізувати процеси синтезу, очищення та використання цих фізіологічно активних речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, планами

Робота виконана на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України. Тема дисертації відповідає одному з напрямів наукових досліджень кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії «Визначення термодинамічних характеристик нових речовин та кінетичних параметрів процесів». Важливою частиною роботи є вивчення розчинів фуранових та арилфуранових сполук.

Наукова новизна одержаних результатів, теоретична і практична значимість дисертації

Вперше при виконанні роботи визначено ентальпії згорання та утворення у конденсованому стані 39 фуранових, арилфуранових та 1,2,3,4-тетра гідропіримідинових сполук Інтегральним методом Кнудсена

визначено ентальпій сублімації та ентальпій утворення сполук фуранового та арилфуранового ряду у газовій фазі. В роботі визначено ентальпій плавлення та випаровування досліджуваних речовин. Теоретичне осмислення отриманих результатів, дозволило автору запропонувати рівняння розрахунку різних термодинамічних параметрів. Одержані результати термодинамічних характеристик досліджуваних сполук доповняють довідникові матеріали з властивостей фуранових та арилфуранових сполук. Запропоновані рівняння можна успішно використовувати для визначення термодинамічних параметрів без використання складних схем розрахунків. Адитивні схеми Бенсона та Лебедева-Мірошніченка доповнено новими фрагментами та поправками для розрахунку ентальпій випаровування та утворення досліджуваних сполук у газовому стані. Результати досліджень можуть бути використані при навчанні студентів та аспірантів на заняттях з курсів «Фізична хімія», «Хімічна термодинаміка».

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій у дисертації

При виконанні експериментальної частини дисертаційної роботи автор використовував сучасні методи фізико-хімічного дослідження. Для перевірки ступеня чистоти та ідентифікації досліджуваних сполук застосовували ЯМР спектроскопію та рідинну хроматографію. Визначення теплот спалювання речовин у твердому стані проводили на модифікованому калориметрі В-08-МА. Ефузійний метод Кнудсена застосовували для вивчення температурних залежностей тисків насиченої пари та визначення ентальпій пароутворення досліджуваних речовин. Частину термодинамічних параметрів визначали на дериватографі Q-1500D системи Paulik-Paulik-Erdey. Отримані експериментальні дані проходили стандартну математичну обробку методом найменши квадратів. Тому одержані дані є **достовірними**. Висновки до дисертаційної роботи коректні і обґрунтовані.

Огляд змісту дисертації

Дисертація складається з вступу та п'яти розділів, висновків та списку літературних посилань (327 найменувань). Крім того, робота містить додатки. Обсяг дисертаційної роботи 293 сторінки з 72 таблицями та 58 рисунками. Обсяг додатків 161 сторінки (19 таблиць).

У вступі наведено обґрунтування теми дослідження, мету та завдання дослідження, дано характеристику методів дослідження та наукову новизну отриманих результатів.

У першому розділі наведено літературний огляд стану термодинамічних досліджень оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук. Аналіз літературних даних вказує, що термодинамічні властивості гетероциклічних сполук та їхніх розчинів в наукових джерелах не описані.

Другий розділ присвячений характеристиці досліджуваних та допоміжних речовин, які використовували в роботі. Цей розділ містить характеристику калориметра спалювання, ефузійну установку Кнудсена та дериватограф Q-1500 системи Paulik-Paulik-Erdey.

У третьому розділі представлено результати експериментального визначення термодинамічних властивостей індивідуальних досліджуваних речовин. В цій частині роботи визначено енергій згоряння та ентальпій утворення досліджуваних гетероциклічних сполук у конденсованому стані. У цьому розділі визначено ентальпій сублімації інтегральним ефузійним методом Кнудсена. Крім того, в цій частині роботи визначено ентальпії випаровування та плавлення з застосуванням термограві-метричного та диференційно-термічного аналізу, які проводили на дериватографі Q-1500.

Четвертий розділ присвячений аналізу та теоретичному розрахунку термодинамічних параметрів досліджуваних речовин та здійснено перерахунок ентальпій фазових переходів для 298 К. Автор показав можливість адитивного методу розрахунку для визначення термодинамічних характеристик досліджуваних речовин.

У п'ятому розділі наведені дослідження термодинамічних властивостей розчинів досліджуваних речовин у різних органічних розчинниках. Встановлений зв'язок розчинності з температурою плавлення досліджуваних речовин.

Висновки до дисертаційної роботи містять 9 положень, які підсумовують основні положення дисертаційної роботи.

Список літературних посилань до дисертаційної роботи складає 326 найменувань на вітчизняні та закордонні наукові публікації.

В цілому робота написана грамотно і коректно суттєвих помилок та неточностей немає.

До дисертаційної роботи можна зробити зауваження:

1. На нашу думку, в другому розділі дисертаційної роботи опис методик калориметричні та дериватографічних сильно досліджень 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. Поряд з сильно токсичним акрилонітрилом автори використовують бензен, пропанол та ацетон.
3. Досліджуваних сполуках А-1 – А-8 та К-2, К-11, К-12 містяться реакційноздатні групи: альдегідні та акрилової кислоти, які є нестабільні і в присутності кисню повітря та невисоких температур можуть перетворюватись в карбонові кислоти або полімеризуватись. В дисертаційній відсутні дані про те як зберігалися ці речовини і чи не спостерігалось їхнього неконтрольованого перетворення в ході проведення експериментальних досліджень.
4. Твердження автора про те, що «точне розв'язування рівняння Шрьодінгера можливе лише для молекул H_2 та H_2^+ » (стор 138) з посиланням на монографію № 182 списку літератури з 1978 року некоректне. На даний час розроблені багато квантово-хімічних програм, які здатні розраховувати

термодинамічні параметри з точністю, яка відповідає експериментальним даним.

5. У таблиці 4.3.6. автор подає ентропії диполь-дипольних взаємодій та водневих зв'язків у досліджуваних сполуках. Судячи з структури досліджених сполук, у молекулах можуть утворюватись як внутрішньо-молекулярні так і міжмолекулярних водневі зв'язки та може реалізовуватись утворення димерів за типом водневого зв'язку. Про які зв'язки іде мова? Які групи молекул утворюють такі зв'язки?

6. Автор пов'язує вплив діелектричної проникності (ϵ) та дипольного моменту (μ) та акцепторного A_N та донорного D_N числа на числове значення ентальпій змішування, на нашу думку, коректніше використовувати функцію Кірквуда $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, яка характеризує полярність реакційного середовища та функцію показника заломлення $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$, яка відповідає за здатність розчинника до поляризації. Крім того, необхідно враховувати параметри розчинника, які відповідають за специфічну сольватацію досліджуваних речовин – основність (B) та електрофільність (E).

7. У таблиці 5.7 наведено рівняння лінійної залежності логарифма мольної частки розчиненої речовини від оберненої температури плавлення досліджуваних сполук. У цій таблиці наведено коефіцієнти кореляції R, які в більшості рівні або більші 0,95, що відповідає задовільній кореляції. Однак у деяких випадку альдегідів та амідів в пропанові-2 числове значення R є нижчим, що вказує на відсутність кореляції. Це факт потребує пояснення.

Відзначені недоліки не впливають на загальну оцінку роботи і не знижують наукової цінності отриманих автором результатів. Робота виконана на високому експериментальному та теоретичному рівні. Постановка задачі наукового дослідження добре вмотивована, обробка одержаних експериментальних результатів проведена коректно. Об'єктивність і достовірність наукових висновків та положень підтверджується застосуванням сучасних методів дослідження та узгодженням результатів незалежних досліджень. Основні наукові

результати, отримані під час виконання досить повно висвітлена у опублікованих наукових працях, а зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

На основі викладеного вважаю, що дисертаційна робота **Собечко Ірини Борисівни** «*Термодинамічні властивості оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх розчинів*» є завершеним фундаментальним дослідженням у галузі фізичної хімії а отримані при її виконанні нові науково обґрунтовані результати вирішують важливу наукову проблему щодо знаходження термодинамічних параметрів фізіологічно активних сполук фуранового, арилфуранового та та 1,2,3,4-тетрагілропіримидиново рядів.

Дисертаційна робота за актуальністю теми, науковою новизною, обсягом експериментального матеріалу, глибиною його опрацювання та обґрунтованістю висновків повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12 і 13 «Порядку присудження наукових ступенів» затверджених постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із подальшими змінами №656 від 19.08.2015, 1159. від 30.12.2015, №567 від 27.07. 2016 та №943 від 20.11.2019 року, а також вимогам Міністерства освіти та науки України до докторських дисертацій, а її автор, **Собечко Ірина Борисівна** заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук із спеціальності 02.00.04 - фізична хімія (102 Хімія. Природничі науки)

Офіційний опонент,
Професор кафедри фізичної та
колоїдної хімії Львівського
Національного університету імені
І. Франка

Дутка В.С.

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

Вчений секретар
Львівського національного
Університету імені Івана Франка



О.С. Грабовецька