

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Собечко Ірини Борисівни «Термодинамічні властивості оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх розчинів», подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – фізична хімія

Розглянувши дисертаційну роботу Собечко І.Б. у відповідності до Порядку присудження наукових ступенів, відзначаю наступне.

### **Актуальність теми дисертації.**

Вивчення термодинамічних параметрів хімічних реакції має важливе значення для розвитку фундаментальних теорій реакцій та ефективної технологічної практики. Для розуміння перебігу хімічних реакцій, а також фізичних процесів, що відбуваються в окремих фазах, зокрема у розчинах, необхідні термодинамічні характеристики окремих сполук. Протягом останніх десятиліть саме такі дослідження привертають до себе все більшу увагу. Нині підвищились вимоги до якості технологій, де вимагається виконання принципів «зеленої хімії». Тому дослідження в цій області знаходяться в центрі уваги фундаментальної науки. Кількість робіт присвячених вивченню термодинамічних властивостей різних за структурою органічних та неорганічних сполук залишається дуже великою. Так за даними Google Scholar лише за 2020 рік зафіксовано 19300 таких робіт. Необхідність пошуку способів оцінки термодинамічних властивостей сполук за їх структурою викликала потребу в поглибленому вивченні окремих класів зокрема оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук.

Важливо відмітити актуальність вибраного для дослідження класу органічних сполук. Біомаса – єдиний поновлюваний ресурс, який може задовольнити наші потреби у виробництві палива, хімікатів та матеріалів. То ж широко ведуться роботи зі створення галузі, здатної забезпечити ефективну каталітичну конверсію рослинної сировини в корисні хімікати та палива. Концепція для досягнення цих цілей передбачає шлях до продуктів з біомаси через платформні молекули, як ключові вихідні матеріали, на яких можна зосередити подальші зусилля досліджень. Ці сполуки за останні десять років завоювали велику увагу в технологічних та наукових дослідженнях. Міністерство енергетики США (USDOE) виокремило 12 найбільш важливих платформних молекул, серед яких 5-гідроксиметилфурфураль (HMF) та фурфураль, для перетворення у високоцінні хімічні речовини. Наприклад, HMF

можна перетворити на 2,5-диметилфуран, 2,5-диформилфуран, та 2,5-фурандикарбонова кислота. Фурфураль – на фурфуриловий спирт, тетрагідрофуран, 2-метилтетрагідрофуран, малеїновий ангідрид, та 1,5-пентандіол. Для отримання платформних сполук зокрема похідних фурану (наприклад, НМФ), реалізуються різні стратегії термохімічних каталітичних реакцій. Отже, існує потреба у створенні інноваційних, екологічно чистих та економічно вигідних технологій, щоб цього досягнути. Розробка методів оцінки термодинамічних характеристик речовин, реактантів та продуктів цих процесів, є важливим завданням. Експериментальне вимірювання термодинамічних властивостей цього класу речовин є необхідним кроком для досягнення поставленої мети.

Відтак, тема роботи знаходиться в руслі актуальних напрямків розвитку фізичної хімії, вона є актуальною та важливою як у теоретичному, так і в практичному плані.

**Зв'язок роботи з планами дослідних робіт наукових установ.** Дисертаційна робота є частиною планових науково-дослідних робіт кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії “Визначення термодинамічних характеристик нових речовин та кінетичних параметрів процесів”.

**Предметом дослідження** в дисертаційній роботі є ентальпії утворення у конденсованому і газоподібному станах, ентальпії фазових переходів функціоналізованих похідних фурану, арилфурану та 1,2,3,4-тетрагідропіримідинів, зміни ентальпії, ентропії та енергії Гіббса в процесі розчинення сполук в органічних розчинниках.

Дослідження впливу різних факторів на кінетику та термодинаміку досліджуваних реакцій та встановлення закономірностей такого впливу необхідні для знаходження оптимальних умов їх отримання та застосування на практиці з огляду на підвищені вимоги до відповідності хімічних процесів таким протирічливим критеріям як висока економічна ефективність та вимоги «зеленої хімії».

**Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків сформульованих у дисертації, їх достовірність.**

У роботі використано продуктивні в цій області досліджень фізико-хімічні методи: ЯМР та рідинної хроматографії високого тиску для ідентифікації та підтвердження чистоти сполук; бомбова калориметрія

спалювання для визначення ентальпій спалювання та утворення речовин; ефузійний метод Кнудсена для дослідження температурних залежностей тисків насиченої пари та визначення ентальпій пароутворення; диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз для визначення ентальпій плавлення та пароутворення; гравіметричний метод для дослідження розчинності та визначення змін ентальпій, ентропій та енергій Гіббса в процесах розчинення; напівемпіричні методи для розрахунку термодинамічних характеристик сполук.

Кваліфіковане і коректне застосування апробованих методів, математична обробка експериментальних даних, внутрішня узгодженість одержаних результатів між собою та з відомими в літературі даними свідчить про достовірність одержаних автором результатів. Водночас порівняння даних взаємодоповнюючих методів дослідження та їх поєднання з результатами проведених розрахунків дають підстави стверджувати, що сформульовані на основі цих результатів наукові положення, висновки є обґрунтованими, узгоджуються з існуючими теоретичними положеннями і є достовірними.

### **Серед нових одержаних результатів відмітимо наступні.**

Отримано термодинамічні характеристики для органічних сполук фуранового ряду, що активно вивчаються у зв'язку з перспективами створення нових "зелених" технологій отримання палива та цінних продуктів з великою доданою вартістю на основі використання відновлювальної сировини., зокрема визначено ентальпії утворення 39-и фуранових, арилфуранових та 1,2,3,4-тетрагідропіримідинових сполук, визначені ентальпії сублімації та ентальпії утворення 31-єї сполуки фуранового та арилфуранового ряду; визначено ентальпії плавлення та випаровування 36-и сполук та термодинамічні параметри розчинення 30-ох речовин в органічних розчинниках.

Запропоновано ряд рівнянь для аналітичного розрахунку змін теплоємності під час процесів сублімації та випаровування; ентальпії плавлення за молекулярною масою речовини та її температурою плавлення; значень ентальпій плавлення з температури плавлення при різних температурах.

Розширено сферу застосування для передбачення значень термодинамічних характеристик речовин класичного методу Бенсона та адитивного методу Лебедева – Мирошніченка на сполуки фуранового ряду, визначено 18 нових групових внесків.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Отримані термодинамічні характеристики індивідуальних сполук доповняють довідникові дані щодо термодинамічних властивостей фуранових та арилфуранових сполук.

Результати експериментальних досліджень сприятимуть оптимізації хімічних та технологічних процесів за участі досліджених сполук та прогнозуванню під час синтезу їх похідних із заданими властивостями.

Запропоновані рівняння дадуть змогу оцінювати величини термодинамічних властивостей, необхідних для розробки нових технологій без застосування складних схем розрахунків.

Результати дисертації використовуються в навчальному процесі, університету «Львівська політехніка» на заняттях з дисциплін «Фізична хімія» та «Хімічна термодинаміка» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та аспірантів спеціальності «102-Хімія» ІХХТ.

Отримані результати дозволили автору сформулювати ряд нових положень, які можуть бути застосовані на практиці для пошуку структур з необхідними термодинамічними властивостями чи в оптимізації технологічних процесів, пов'язаних з досліджуваними класами органічних речовин.

### **Зауваження.**

Стор.139. Автори розраховували термодинамічні параметри фуран-2-оксиму (O-1) використавши програму Gaussian-09, метод DFT-B3LYP з базисним набором 6-311G++(3pd,3df). З тексту дисертації не видно як вибирались характеристики методу і чи зміна його характеристик не покращить результатів обчислення, чи оптимізувалася геометрія молекули, чи вибрався найбільш вигідний конформер. Різниця у 74,3 кДж/моль між експериментальним значенням ентальпії утворення та розрахунковим дали авторам підставу негативно оцінити можливість цього варіанта методу, разом з тим вже при застосуванні напівемпіричного метода РМЗ ця різниця на порядок менша і становить 7,3 кДж/моль. Однак слід підкреслити, що лише маючи експериментальні дані для навчального набору з досліджених сполук певного класу можна вибрати найбільш точний квантово-хімічний метод для обчислення термодинамічних властивостей цього класу органічних сполук.

Стосовно адитивних схем опису термодинамічних властивостей. При їх безперечній важливості, на нашу думку, варто співставити отримані теоретичні результати з підходами, розробленими в останні роки:

– Meier, R. J. Group Contribution Revisited: The Enthalpy of Formation of Organic Compounds with “Chemical Accuracy”. Chem Engineering, 2021. 5(2), 24. P. 2-21;

- Argoub, K., et all. Estimation and uncertainty analysis of standard enthalpy of formation in the liquid state by third-order-group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 2020. 520, P. 1-50.
- Yalamanchi, K. K., et all. Machine learning to predict standard enthalpy of formation of hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019. 123(38), P. 8305-8313.

Стор. 174. За даними диференційно-термічного аналізу було встановлено, що деякі із досліджуваних кислот у процесі плавлення зазнають впливу термоокисної деструкції. Не зрозуміло, що мається на увазі під термоокисною деструкцією і якщо окисником тут є кисень, то чи не можна її уникнути, проводячи процес в інертному газі.

Вимагає ширшого пояснення, чому для розрахунку ентальпій плавлення взято питомі значення ентропії плавлення (розділ 4.4.2), коли для обчислення термодинамічних параметрів звичайно беруться молярні величини.

#### **Зауваження стосовно оформлення**

Не позначені на графіках точки, що дозволило б віднести їх до конкретної величини.

#### **Є на наш погляд кілька невдалих висловів.**

Стор. 91. *Калориметрична посудина, калориметрична місткість, кришка калориметричної посудини.*

Стор.127. *Статистично надійні значення  $T_{fus}$*

Стор.139. *Базовими налаштуваннями 6-311G++(3pd,3df), треба – базисний набір.*

Стор.226. Як показують розрахунки, за вибраними адитивними методами та їх порівняння з експериментально визначеними величинами, жоден з методів не забезпечує 100 % *відтворюваності* результатів. Незрозуміло, що автор має на увазі під 100% відтворюваністю, адже такої просто не можна досягнути при строгих вимогах до точності кожного вимірювання.

#### **Висновок про відповідність дисертації вимогам.**

Наведений у дисертації матеріал свідчить, що дисертантом виконано велику за обсягом експериментальну роботу, отримано нові результати в області термодинаміки мало вивченого, важливого класу органічних сполук, зроблено теоретичні узагальнення типу структура – термодинамічна характеристика речовини чи її розчину.

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, основні результати якої опубліковані в 60 наукових роботах. Усі розділи роботи достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи. Результати інших дослідників, які

обговорюються у роботі, мають відповідні посилання на джерело інформації.

Вважаю, що дисертаційна робота «Термодинамічні властивості оксигено-та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх розчинів» за актуальністю, науковим рівнем, новизною одержаних результатів відповідає всім вимогам, які пред'являють до докторських дисертацій, зокрема п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із подальшими змінами, а її автор – Собечко Ірина Борисівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія.

Головний науковий співробітник відділу хімії окислювальних процесів  
Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України

д. х. н., професор

Й. О. Опейда



Підпис д. х. н., професора Й. О. Опейди засвідчую  
Учений секретар Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України,

к. х. н., ст. досл.

Л. І. Базиляк