

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Собечко Ірини Борисівни “Термодинамічні властивості оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх розчинів”, представленої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія»

Актуальність роботи

Термодинамічні властивості різних класів речовин, фаз, розчинів мають важливе значення для вибору оптимальних умов їх синтезу, науково обґрунтованого одержання фаз та систем, виведення закономірностей, на основі яких можна розрахувати і прогнозувати аналогічні характеристики недосліджених об'єктів. Все це має значення для вирішення нагальних проблем народного господарства і різних технологій виробництв.

Для розв'язання ряду практично важливих завдань перспективним є термодинамічний метод, що не потребує знань параметрів і природи сил, що їх викликають. Знання термодинамічних властивостей речовин і фаз систем дозволяє визначати напрям перебігу різних процесів, уточнювати діаграми стану, оцінювати якість створюваних теорій розчинів і розширювати уявлення про їх природу, енергію взаємодії в них, тощо. За допомогою одержаних цим методом характеристик речовин стає можливим науково обґрунтований вибір оптимальних режимів ряду технологічних процесів:

Термодинамічні властивості речовин різних класів важливі для розробки оптимальних умов їх отримання, визначення напрямів перебігу процесів, в яких вони беруть участь, тощо. Тому тема дисертаційної роботи актуальна, а одержані різними методами термодинамічні дані для ряду оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх розчинів представляють як практичне, так і наукове значення.

Гетероциклічні речовини є дуже поширеними у природі і беруть участь у різних природних процесах, проявляють широкий спектр біологічної активності, що зумовлює їх використання у фармацевтичній промисловості як компонентів лікарських засобів, а також гербіцидів, пестицидів, та кормових добавок у тваринництві. Це все потребує пошуку і синтезу нових органічних сполук різних класів із заданими властивостями. Незважаючи на значну кількість синтезованих речовин, дослідження їх фізико-хімічних властивостей, основними із яких є термодинамічні, проводиться повільно. Тому їх визначення і пошук оптимальних, зокрема, аналітичних методів розрахунку термодинамічних властивостей є одним з нагальних завдань. Особливої актуальності набувають такі дослідження в наш час, коли необхідно швидко розробляти методи синтезу нових ефективних лікарських препаратів для ефективної боротьби з різними важкими хворобами.

Щоб створити базу для синтезу складних органічних сполук, автор поставив за мету своєї роботи — з допомогою комплексу сучасних експериментальних та розрахункових методів визначити термодинамічні властивості індивідуальних функціоналізованих похідних фуранів, арилфуранів та 1,2,3,4,-

тетрагідропіримідинів і їх розчинів у органічних розчинниках, а також всебічно проаналізувати їх. Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати такі завдання: дослідити ентальпії спалювання сполук методом бомбової калориметрії; ефузійним методом Кнудсена визначити температурну залежність тиску насиченої пари досліджуваних речовин; диференційно-термічним та термогравіметричним методами аналізу визначити ентальпії фазових переходів; гравіметричним методом визначити температурну залежність розчинності вибраного класу сполук у органічних розчинниках; провести аналіз можливості застосування адитивних методів розрахунку для визначення термодинамічних властивостей індивідуальних речовин; використати відомі методи розрахунку для визначення термодинамічних та енергетичних властивостей молекул. проаналізувати вплив будови речовин і складу досліджених розчинів на їх термодинамічні властивості. Щоб виявити, як впливає природа вивчених органічних речовин і розчинників на ентальпію і ентропію розчинення, автору довелося встановити природу енергії взаємодії між розчиненою речовиною і розчинником, а на основі даних про розчинність компонентів, побудувати значну кількість залежностей, використовуючи власні і літературні дані. На основі отриманих результатів автор вивів узагальнену залежність, з допомогою якої можна розраховувати розчинність органічних речовин з їх температурами плавлення.

Дослідження методом калориметрії, ефузії, дериватографії ентальпій утворення сполук і їх фазових перетворень, а гравіметрії термодинамічних функцій змішування розчинів є актуальними завданнями хімії взагалі і фізичної хімії, зокрема, як теоретичної основи фізико-хімічного аналізу і суміжних галузей знань, а також дуже важливими для розвитку уявлень про їх природу.

Про актуальність теми дисертації також свідчить і те, що вона відповідає науковим напрямкам робіт, які проводяться на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України. “Визначення термодинамічних характеристик нових речовин та кінетичних параметрів процесів” за рахунок коштів державного бюджету.

Застосовуючи надійні фізико-хімічні підходи та комплекс сучасних фізичних методів дослідження, статистичну обробку результатів та використовуючи різні моделі, автор виконав, в першу чергу, велику за обсягом експериментальну роботу, підпорядковану досягненню поставленої мети. Узагальнення отриманих даних на основі понять, теорій і законів фізичної хімії, дало змогу сформулювати обґрунтовані висновки і положення, які і складають наукову цінність дисертації.

Наукова новизна вперше отриманих результатів.

- Використовуючи метод бомбової калориметрії визначено ентальпії утворення в конденсованому стані 39-и фуранових, арилфуранових та 1,2,3,4-тетрагідропіримідинових сполук;
Досліджено температурні залежності тиску насиченої пари над поверхнею 33-ох речовин у твердому стані інтегральним ефузійним методом Кнудсена, за

якими визначені ентальпії сублімації та ентальпії утворення 31-єї сполуки фуранового та арилфуранового ряду в газовій фазі;

Визначено ентальпії плавлення та випаровування 36-и досліджених сполук дериватографічним методом аналізу;

Досліджено термодинамічні параметри розчинення 30-ох речовин у п'яти вибраних органічних розчинниках;

Розраховано термодинамічні властивості сполук за напівемпіричними моделями і схемами, здійснено їх порівняння з експериментальними значеннями та проаналізовано отримані розбіжності;

Запропоновано рівняння для аналітичного розрахунку

1. змін теплоємності під час процесів сублімації та випаровування;
2. ентальпії плавлення за молярною масою речовини та її температурою плавлення;
3. для перерахунку ентальпій плавлення з $T_{пл.}$ до будь-якої іншої температури;
4. оцінювання розчинності речовин у органічних фазах за температурою плавлення речовини;
5. розраховано по 18 невідомих групових внесків до адитивних методів Бенсона та Лебедева – Мірошніченка;
6. обчислено зміни ентальпій, ентропій та енергій Гіббса змішування вивчених сполук в органічних розчинниках та оцінено вплив розчинника та розчиненої речовини на вищезгадані величини.

Достовірність отриманих даних забезпечена використанням сучасного атестованого, перевіреного обладнання та надійних методик проведення експериментів. Ці дані пройшли перевірку шляхом їх порівняння з літературними і їх використанням в термодинамічному моделюванні з наступним співставленням результатів моделювання з великим масивом різнорідних експериментальних даних. Достовірність, обґрунтованість наукових положень та висновків, зроблених у роботі, базується на аналізі великого масиву даних і не викликає заперечень. Достовірність отриманих експериментальних даних та висновків забезпечена проведенням великої кількості експериментів із застосуванням класичних методик і використанням сучасних статистичних методів їх обробки. Для проведення моделювання і розрахунків термодинамічних даних сполук та їх розчинів використано відомі надійні методи. В дисертаційній роботі все зроблено дуже ретельно і грамотно.

Наукове і практичне значення отриманих результатів.

Отримані термодинамічні характеристики індивідуальних сполук поповнять довідникові джерела термодинамічних властивостей фуранових та арилфуранових сполук.

Результати експериментальних досліджень сприятимуть оптимізації хімічних та технологічних процесів за участю досліджених сполук, спрощенню синтезу їх похідних із заданими властивостями та прогнозуванню термодинамічних даних не вивчених на даний час сполук.

Запропоновані рівняння дадуть змогу оцінювати конкретні термодинамічні властивості необхідних органічних сполук без застосування складних схем розрахунків, відомих з літератури.

Результати дисертації використовуються в навчальному процесі кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» –в лекційних матеріалах, лабораторних та практичних заняттях

Аналіз змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти основних розділів, висновків, списку використаних джерел (327) та шести додатків. Обсяг дисертації – 293 сторінки (72 таблиці та 58 рисунків). Обсяг додатків – 161 сторінок (19 таблиць).

Вступ достатньо добре висвітлює актуальність теми, зв'язок роботи з науковими темами, мету і задачі дослідження, об'єкт, предмет та методи дослідження, наукову новизну отриманих результатів і їх практичну цінність, особистий внесок здобувача та інші питання

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено огляду літератури, в яких наведено термодинамічні властивості оксиген- і нітрогенвмісних сполук та позиційних ізомерів. Критичний аналіз цих даних показав, що термодинамічні властивості цих сполук недостатньо добре вивчено, а бінарні системи оксиген-(нітрогенвмісна) сполука - органічна фаза зовсім не досліджено.

В розділі два описано методи синтезу речовин, вибраних для дослідження в даній дисертаційній роботі. Їх ідентифікація і будова визначені методом ЯМР, а чистоту встановлено хроматографічним методом високого тиску. На основі цих вимірювань підтверджена можливість їх використання для прецизійних термодинамічних вимірювань.

Для визначення ряду термохімічних параметрів – внутрішніх енергій та ентальпій утворення вибраних органічних речовин використано метод бомбової калориметрії спалювання, який є найбільш точним для досягнення цієї мети. Для встановлення ентальпій сублімації цих речовин на основі температурних залежностей тиску їх насиченої пари застосовано інтегральний ефузійний метод Кнудсена. Хоча ці дані мають більшу похибку, ніж попередні, але вони є важливими для пояснення і прогнозування теплових ефектів фазових переходів.

Ентальпії фазових перетворень (плавлення, випаровування), визначено дериватографічним методом із швидкістю нагрівання сполук 2,5 К/хв.

В третьому розділі представлено результати досліджень термодинамічних характеристик майже 40 вибраних органічних сполук. За результатами досліджень методом бомбової калориметрії встановлено внутрішні енергії згоряння ΔU_C всіх сполук, із яких розраховано їх ентальпії згоряння та утворення. Енергетичний еквівалент калориметричної системи визначено із даних, отриманих при калібруванні калориметричної бомби високо чистими бензойною, та ще двома кислотами (адипіновою та саліциловою кислотами). При розрахунках сумарної енергії згоряння використано значення енергії, яка виділяється при

згорянні бавовняної нитки, терилевої ампули, догорянні сажі і утворенні розчину нітратної кислоти. Із цих значень оцінювали стандартну енергію згоряння кожної вивченої сполуки, враховуючи поправку Уошберна. Далі обчислено ентальпії згоряння всіх досліджених речовин, використовуючи поправки на роботу розширення газів, утворених при реакціях вибраних речовин з киснем. Для цього були записані рівняння реакцій згоряння кожної сполуки в кисні.

В зв'язку з тим, що ентальпії утворення речовин наводяться в довідниках і базах фізико-хімічних даних, вони автором були перераховані на стандартні умови. Достовірність цих характеристик підтверджується високою повнотою згоряння вивчених сполук (~100%) і це свідчить про правильність вибраної методики.

Другий набір термодинамічних даних автором отримано інтегральним ефузійним методом Кнудсена, який дозволяє надійно вивчити тиски насиченої пари речовин з низькими їх значеннями. Застосувавши лінійну форму рівняння Клаузіуса-Клайперона, Собечко І.Б. оцінено зміни ентальпій та ентропій процесів сублімації всіх вивчених сполук. Встановлено, що ентальпії сублімації для вивчених речовин змінюються в межах від 100 до 213 кДж/моль. Це вказує на різну енергію міжмолекулярної взаємодії в цих речовинах.

Автором суттєво розширена інформація про природу розглянутих сполук шляхом застосування дериватографічного методу аналізу. Встановлено, що деякі сполуки розкладаються під час плавлення. Для інших сполук при нагріванні їх із швидкістю 2.5 К/хв записано ДТА- і ТГ-криві. Із площ піків на ДТА – кривих і швидкостей зміни маси взірця із ТГ – кривих обчислено їх ентальпії плавлення та випаровування при певних температурах. Ці дані про ентальпії фазових перетворень всіх речовин були перераховані на стандартну температуру за рівнянням Кірхгофа, використовуючи зміни їх теплоємностей. Значення ΔC_p речовин оцінили за адитивним законом і за подібністю змін питомих теплоємностей при фазових перетвореннях для різних класів органічних речовин в середніх температурних інтервалах. В межах точності визначення ΔC_p дані цих обчислень співпали, тому дану методику розрахунків можна використовувати для інших органічних сполук, близьких за фізико-хімічними властивостями.

В дисертаційній роботі, використовуючи ці значення ΔC_p і $\Delta_f H$ в газоподібному стані, розраховано стандартні ентальпії сублімації досліджених сполук, що є важливо для розширення їх застосування.

В четвертому розділі проаналізовано квантово-хімічні обчислення термодинамічних властивостей органічних речовин. Показано, що розраховані квантово-хімічним методом ентальпії згоряння і утворення органічних сполук відрізняються суттєво від експериментально визначених. Це означає, що поки що ці методи недоцільно використовувати для прогнозування достовірних термодинамічних властивостей сполук кисневих- і нітрогенвмісних похідних.

Наряду з цим, обчислені ентальпії утворення сполук в газоподібному стані за адитивною схемою Бенсона, а ентальпії випаровування сполук – за схемою Лебедева-Мірошніченка показали непогане узгодження з експериментальними термодинамічними даними. Автор надав перевагу цим

методикам ще й тому, що останні містять найбільшу базу групових внесків та враховують склад першої координаційної сфери. Все це дозволило Собечко І.Б. отримати велику кількість нових, важливих для вирішення нагальних проблем сьогодення.

Крім того, наведено результати прогнозувань, розрахунків за адитивними схемами Бенсона, Лебедева-Мірошніченка і іншими, а також за власними термодинамічними залежностями.

Автору із ентальпій утворення(випаровування) ряду газоподібних речовин вдалось в результаті розрахувати по 18 групових внесків в адитивні схеми Бенсона, Лебедева-Мірошніченка, що суттєво розширило їх межі застосування, а в ряді випадків привело до їх спрощення. Встановлено, що експериментальні та обчислені ентальпії утворення і випаровування досліджених речовин в межах похибок їх визначення співпадають. З цього зроблено висновок, що адитивні схеми дозволяють прогнозувати термодинамічні характеристики для інших членів гомологічних рядів.

В дисертаційній роботі пояснено різницю між експериментально встановленими і розрахованими $\Delta_f H$ сполук в газоподібному стані наявністю внутрішньомолекулярних напружень, енергію яких вираховано поки що наближено, через невелику кількість речовин, для яких встановлено дослідним шляхом ентальпії утворення.

В розділі п'ять виконано ще одну серію досліджень по визначенню розчинностей ряду органічних сполук в різних органічних фазах методом гравіметрії з перемішуванням як при підвищенні, так і при зниженні температури в інтервалі 270- 330 К. Петель гістерезису в цих дослідах не виявлено, що вказує на встановлення рівноваги при розчиненні всіх вибраних для дослідження речовин в пропан-2-олі, ацетонітрилі, етилацетаті, пропан-2-оні, бензені. Ці розчинники відрізняються властивостями, щоб краще прослідкувати їх вплив на особливості утворення розчинів і зміну їх термодинамічних властивостей.

За рівнянням Шредера для гранично розведених розчинів оцінені ентальпії і і ентропії розчинення для всіх вивчених оксисен- і нітрогенвмісних похідних фурану і арилфурану, із яких розраховані $\Delta_{solv} G$ та інші термодинамічні параметри сольватації. Показано, що для всіх вивчених бінарних систем сполука-органічна фаза спостерігається компенсаційний ефект, тому що майже всі одержані дані в межах експериментальних похибок укладаються на одну прямолінійну залежність $\Delta_{solv} H = f(\Delta_{solv} S)$. Це вказує на подібний механізм сольватації для досліджених розчинів.

По дисертаційній роботі є такі зауваження і побажання:

1. В дисертаційній роботі вперше досліджено термодинамічні властивості близько 40 органічних сполук різними методами, але в науковій новизні і в самій роботі приділено більше уваги розрахункам. Доцільно було більш широко провести аналіз експериментальних результатів, які, впершу чергу, поповнять бази термодинамічних даних будуть використовуватись як хіміками, так і науковцями суміжних галузей знань.

2. Енергія Гіббса утворення сполук, фаз систем є найбільш широко використовуваною термодинамічною функцією в фізичній хімії, напр., для визначення напрямку самочинного перебігу реакцій, як простих, так і складних. Тому бажано було оцінити не тільки енергію змішування Гіббса для розчинів, але й для досліджених речовин. Це значно розширило б межі застосування встановлених автором термодинамічних даних.
3. Узгодженість між обчисленими і експериментальними даними краще ілюструвати не у вигляді абсолютної різниці, а як відносну похибку у відсотках, що дозволяло б краще оцінити коректність виведених рівнянь і використовуваних моделей.
4. В дисертаційній роботі (стор. 255) відмічається, що при вивченні розчинів визначали диференційні ентальпії і ентропії розчинення, Але у формулах їх записано як інтегральні ентальпії і ентропії розчинення або змішування (без ризику зверху).
5. На рис. 3.8 (стор. 136) наведено дериватограми двох речовин, які після плавлення на повітрі розкладаються. По ТГ-кривих можна було ще встановити, які речовини при цьому утворюються. Крім того, можна було провести декілька дослідів в атмосфері інертного газу і встановити відмінності і подібності в ДТА- і ТГ-кривих в обох випадках.
6. В дисертаційній роботі не обґрунтовано, чому швидкість нагрівання речовин при дериватографічних дослідженнях сполук постійна і рівна 2.5 К/хв.
7. В назві розділу 4 “Аналіз і теоретичний розрахунок.....” розрахунки виконували за напівемпіричними рівняннями і моделями, тому не доцільно в цих випадках вживати “теоретичний розрахунок.....”.
8. В дисертаційній роботі замість “молярна маса” речовин, ”ентальпії і ентропії змішування” (стор. 276) вживається “молекулярна”, ”зміна ентальпії і ентропії змішування”, що є не загальноприйнятим;; в тексті пишеться “рисунок”, “таблиця” повністю, а потрібно скорочено; замість “негативний заряд” потрібно вживати “від’ємний заряд” (стор. 263), замість “початкових речовин” точніше “вихідних речовин” (стор. 263, 264), тощо. На стор.282, 286 замість X_2 вжито N_2 .

Дані зауваження і побажання не носять принципового характеру і не впливають на загальний високий рівень дисертаційної роботи, яка виконана з використанням великої кількості експериментальних методів і містить дуже великий обсяг нових, важливих термодинамічних даних речовин.

Одержані в дисертаційній роботі величини добре узгоджуються між собою, а їх інтерпретація проведена на базі сучасних уявлень фізичної хімії та суміжних областей науки.

Результати представлені в дисертації повною мірою висвітлені у 40 наукових працях. Робота добре апробована на наукових конференціях різного рівня, на яких зроблено 20 доповідей.

Все це дає змогу вважати, що дисертаційна робота Собечко Ірини Борисівни відповідає високому науковому рівню та оформлена згідно існуючих вимог

Висновки про наукову роботу в цілому

Дана дисертаційна робота представляє собою закінчене наукове дослідження, яке відповідає паспорту спеціальності дисертації 02.00.04 – фізична хімія. Автореферат відповідає змісту дисертаційної роботи, відображає всі основні її положення. Дана дисертаційна робота робить фундаментальний внесок у розвиток сучасної фізичної хімії. Основний обсяг експериментальних робіт і вирішальний науковий внесок зроблено самим дисертантом. Дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р., № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020, а дисертант – СОБЕЧКО ІРИНА БОРИСІВНА – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
провідний науковий співробітник
відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
д.х.н., проф.

 В. С. Судавцова

10 серпня 2021 р.

Підпис д.х.н. В. С. Судавцової ЗАСВІДЧУЮ
Учений секретар Інституту
канд. фіз.-мат. наук





В. В. Картузов