

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

СВЯТЕНКО Людмили Костянтинівни «Реакційна здатність нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Квантово-хімічне моделювання», представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Дисертаційна робота Святенко Л.В. присвячена вивченню механізмів та кінетики хімічних перетворень нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів квантово-хімічними методами (в наближенні DFT). Предмет дослідження – реакції окиснення, відновлення, лужний гідроліз, фотохімічний розклад, реакція із синглетним киснем, сорбція субстратів на поверхні твердої фази (наприклад, діоксид кремнію чи гумус), що дозволить розробити ефективну стратегію для вилучення цих сполук із довкілля. Робота не є суто теоретичною, дані квантово-хімічних розрахунків порівнюються із наявними в літературі та власними експериментальними даними. Однак навіть теоретичні дані вже дозволяють вилучити із розгляду реакційні шляхи чи окремі стадії, якщо в результаті квантово-хімічних розрахунків вдається довести для відповідних хімічних перетворень їх термодинамічну не вигідність чи високі бар'єри активації.

Актуальність роботи.

Нітросполуки є традиційними забруднювачами зовнішнього середовища, вони токсичні і можуть викликати серйозні захворювання. Тому дослідження оптимальних умов та шляхів перетворень нітропохідних у безпечні або менш токсичні хімічні речовини є, безумовно, актуальним завданням. Теоретичні розрахунки в роботі тісно пов'язані з експериментом, виконаним на сучасному рівні – з використанням рідинної хроматографії та мас-спектрометрії.

Мета і задачі дослідження. Основна мета роботи сформульована чітко і цілком відповідає отриманим основним результатам та зробленим висновкам. Вона полягає у знаходженні теоретичної моделі, придатної для відтворення *in*

silico процесів розкладу нітросполук, включаючи такі, що можуть спонтанно відбуватися в навколишньому середовищі. Знання механізмів цих процесів та факторів, які їх прискорюють, сприятиме більш швидкому та ефективному вилученню цих небезпечних забруднювачів із довкілля. З цією метою а) запропоновані відносно прості теоретичні моделі, придатні для вивчення хімічних процесів розкладу нітросполук; б) змодельована здатність останніх до деградації шляхом різних хімічних перетворень; в) показані можливість реалізації багатостадійних процесів розкладу органічних нітропохідних з різною структурою та реакційною здатністю, оскільки їх хімічна та біологічна деградації можуть включати багато розгалужень на різних стадіях процесу.

Робота виконана на сучасному рівні, а застосовані методи є новітніми, отже **наукова новизна одержаних результатів** не викликає сумніву. Результати роботи опубліковані у вітчизняних (сім) та провідних міжнародних наукових журналах, що входять до баз даних Scopus та Web of Science (п'ятнадцять публікацій), в тому числі, в таких високореєтингових журналах, як *J. Phys. Chem. A*, *Int. J. Comput. Chem.*, *Chemosphere* та *Envir. Sci. Technol.* Крім того, робота пройшла серйозну апробацію на кількох міжнародних наукових конференціях. Це свідчить про високий науковий рівень виконання дисертаційної роботи Святенко Л.В.

Практичне значення одержаних результатів. Нітросполуки традиційно використовуються як високоенергетичні (вибухові) речовини. На момент початку даного дослідження утилізація боєприпасів на основі органічних нітросполук, що зберігалися ще з часів СРСР, була досить актуальною проблемою. На жаль, ситуація змінилася корінним чином з початком неоголошеної агресії Росії проти нашої країни. Однак, в умовах війни небезпека забруднення ґрунтів та питної води нітросполуками тільки зростає. В зв'язку з цим, дисертаційна робота Святенко Л.В. є важливим теоретичним доробком та першим кроком, необхідним для подолання негативних наслідків для екології та забруднення довкілля.

Структура та загальна характеристика дисертаційної роботи.

Основна частина дисертаційної роботи викладена на 365 стор., вона

складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, переліку літературних джерел, що містить 411 найменувань, у тому числі публікації, датовані 2020 роком, та Додатків. Робота включає 144 рисунки, 18 схем та 86 таблиць. **Перший розділ** – це літературний огляд, що включає аналіз відомих публікацій, присвячених відновленню та окисненню нітросполук. Літературний огляд є сучасним, інформативним і відповідає меті і завданням, висвітленим у головній частині дисертації. **Розділ 2** є спробою підібрати теоретичну модель, яка була би придатною для теоретичного дослідження реакцій за участю нітросполук. Опонент, однак, мусить відзначити, що тип сполук та реакцій, що розглядається у цьому розділі, суттєво відрізняється від об'єктів-нітропохідних в подальших розділах 3-6. **Розділ 3** присвячений відновленню нітросполук, як у розчині, так і на поверхні кварцу. В **Розділі 4** розглядаються реакції окиснення, а в **Розділі 5** – лужного гідролізу ароматичних нітропохідних та циклічних нітрамінів. Дещо несподівано для опонента, **Розділ 6** знову присвячений процесам окиснення. Чи не логічнішим було би цей матеріал об'єднати із **Розділом 4?**

Крім цього, слід відмітити наявність в роботі недоліків та зробити ряд зауважень:

1. На с. 64 для сполуки RDX наводиться розчинність у воді 56.3 мг/л, а далі в цьому ж абзаці сказано, що «приблизно 12% RDX з початковою концентрацією 956 мг/л (!) деградує в морській воді за 112 днів».
2. На с. 99 дисертантка стверджує, що «деформація циклу виключає утворення чотирьох структур із транс-конфігурацією щодо з'єднання циклів», хоч транс-сполучення п'ятичленних циклів широко зустрічається в природі та в органічному синтезі, і ці бі- та поліциклічні системи зовсім не є настільки напруженими.
3. В основній частині роботи в різних розділах зустрічаються обговорення результатів із майже ідентичними фрагментами тексту, що справляє погане враження. Можливо, слід було б перенести такі обговорення в один підрозділ із узагальненням.
4. Слова «вільна енергія Гіббса» і т.п. по відношенню до хімічних реакцій варто

було б вживати у поєднанні зі словами «значення» чи «величина». І зовсім уже дивно звучить «*на поверхні вільної енергії Гіббса*» (с. 263).

5. На думку опонента, навряд чи виправдане обговорення теоретично розрахованих даних спектрів ЯМР ^1H та ^{13}C , оскільки для перших похибка значень δH інколи досягає 1.5 м.ч., а для величин δC – перевищує 32 м.ч. (наприклад, в табл. 2.5 на с. 102). Як показали різні автори (зокрема, J. Gauss та сам опонент), в ненасичених ациклічних та гетероциклічних сполуках, через погане описування парамагнітної складової константи екранування, наближення DFT мало придатне для досягнення узгодження з експериментом, і отже, слід застосовувати громіздкі та високовартісні пост-хартрі-фоківські методи.
6. Чи так необхідним є наведення щоразу систем диференційних рівнянь для визначення кінетичних параметрів? Це невиправдано збільшує об'єм роботи, рівняння цілком можна було б перенести в Додатки.
7. На рис. 2.16 деякі стерео-зв'язки показують в неправильному напрямку – від нестеричних атомів вуглецю до стеричних.
8. На с. 148 написано: «Аналіз даних, представлених на рис. 3.7, показує...», хоч на рис. 3.7 взагалі немає ніяких даних, тільки графічне зображення структур.
9. Підпис до рис. 3.8 (зображення двох проекцій структури молекули) обіцяє нам «а – вид спереду, б – вид зверху», отже в молекулі є «низ». В цілому, опоненту не подобається стиль графічного представлення структур, обраного дисертанткою: на безліч таблиць та рівнянь місце знайшлося, а поодинокі структури зображені в дисертації дрібно, інколи без вказування типу атомів, і тому вони важко сприймаються читачем.
10. На рис. 3.11 показані оптимізовані структури леонардітової гумінової кислоти. Сполука досить нетривіальна, але її хімічна формула не наведена.
11. Чому на рис. 3.16 як можливий шлях розвитку перетворення структури DNAN не розглядається відщеплення радикального діоксиду азоту NO_2 (в природі існує як димер N_2O_4)?
12. С. 195, «гідратований гідроксид-іон позначений як OH^- ». А як насправді враховувалася в розрахунках гідратація гідроксид-аніону? У явному вигляді

комплексу з певною кількістю молекул води чи неявно, в рамках емпіричних моделей, таких як РСМ чи інші?

13. Що таке «загальний коефіцієнт лужного гідролізу» (с. 238)?

14. Рис. 5.35. Як вдалося локалізувати структури в реакційних шляхах, позначених як «а та б» та «с», якщо вони без будь-яких активаційних бар'єрів перетворюються в інші продукти?

15. Робота написана літературною українською мовою, але в роботі є невдалі вирази та недоречно застосовані слова. Можливо, частково вони є наслідком «машинного» перекладу з інших мов, наприклад: «в **суворих** лужних умовах» (замість «жорстких», с. 35); «**щільність струму**» (замість «густина») (с. 79); «**геометрична структура**» (с. 90) або навіть «**геометрична структура змодельованих структур**» (с. 100, правильно було б вжити «просторова будова»); «**порівнянну з вільною енергією**» (с. 98); «**забезпечує гарну згоду з експериментом**» (с. 122); «**це в принципі може бути виправдане дійсно різною електронною структурою для двох видів, де поширення хвильової функції в аніон-радикалі набагато більше...**», «**приводять до хвильової функції, що проникає поза порожнини...**», «**лежить у душі новостворених моделей...**» (с. 125-126, очевидно, недосконалий переклад з англ., наприклад слова species – вид, але в даному випадку – субстанція, сполука; «**види**», зустрічаються також на с. 203 та 219); «**ароматичними Гідрогенами**» (с. 159); «**вирішена система диференційних рівнянь**» (с. 216); «**є два типи кінетичних уявлень**» (с. 216); «**відповідність між експериментальними та обчислювально прогнозованими даними...**» (с. 237); «**ближче до експериментально повідомленої**» (с. 255); «**врівноваження**» (замість «рівновага», с. 294).

16. Робота містить також незначну кількість друкарських помилок, наприклад, «толуєн» як частина різних слів (с. 44, 47, 49, 51) та «полуки» (с. 145), «дозволює» (с. 268).

Однак ці помилки і дрібні недоліки не впливають на загальне позитивне враження від роботи і суттєво не знижують її якості. В цілому, роботу викладено чітко, якісно та зрозуміло. Автореферат дисертації повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Таким чином, на думку офіційного опонента, за рівнем проведених досліджень та отриманих результатів, кількістю та якістю наукових публікацій дисертаційна робота Святенко Людмили Костянтинівни **«Реакційна здатність нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Квантово-хімічне моделювання»** повністю відповідає вимогам пунктів 9,11,12,13 "Порядку присудження наукових ступенів" затвердженого постановою КМУ №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами внесеними згідно з Постановою КМУ №656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2105 р., №567 від 27.07.2016 р. та Закону України від 30 березня 2021 року № 1369-IX «Про внесення змін до деяких законів України щодо врегулювання окремих питань присудження наукових ступенів та ліцензування освітньої діяльності»)", а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Завідувач відділу
фізико-хімічних досліджень
Інституту органічної хімії НАН України
докт. хім. наук, ст. наук. співр.

А.Роженко

О.Б. Роженко

