

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **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

### 1. Структура та обсяг роботи

Дисертаційна робота Святенко Людмили Костянтинівни складається з анотації, вступу, огляду наукової літератури, п'яти розділів обговорення результатів досліджень, висновків, списку використаних джерел і додатків. Роботу представлено на 392 сторінках, з яких додатки займають 27 сторінок. Основний текст викладено на 265 сторінках, він містить 18 схем, 144 рисунка, 86 таблиць, список використаних джерел містить 411 найменувань.

### 2. Актуальність теми

Нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни широко використовуються у виробництві і являють собою групу речовин-забруднювачів, потрапляння яких у навколишнє середовище може викликати різноманітні екологічні наслідки. Тому дослідження властивостей цих сполук та можливих шляхів їх трансформації становить безперечний інтерес. Основним шляхом перетворення вказаних сполук у навколишньому середовищі є їх окисно-відновна трансформація. Значна кількість існуючих теоретичних схем дає різні похибки розрахунку окисно-відновних потенціалів для різних класів сполук, тож **актуальним** є питання вибору такого теоретичного підходу, який забезпечить коректне відтворення та передбачення потенціалів окиснення і відновлення нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів. Квантово-хімічні розрахунки є джерелом інформації про геометричні й енергетичні характеристики структур, що відповідають критичним точкам на поверхні потенційної енергії реакцій. Тож моделювання механізму і кінетики реакцій гідролізу, окиснення, відновлення нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів за різних умов, а також залежності швидкості процесу від різних факторів є **актуальним**. Процеси перетворення нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів до кінцевих продуктів є багатостадійними, тому **актуальною** є розробка ефективного підходу для моделювання кінетики багатостадійних реакцій.

Робота виконана у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара МОН України в рамках держбюджетної теми «Конструювання N,O,S-вмісних гетероциклів із залученням нових каталітичних систем. Експериментальне та теоретичне дослідження», що свідчить про її важливість і актуальність.

### 3. Мета дослідження, вибір об'єктів і методів

**Метою** роботи у формулюванні автора є розробка теоретичних підходів до вивчення механізмів і кінетики реакцій нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів, що дозволить прогнозувати методи ефективного вилучення їх з навколишнього середовища. Відповідно до мети було поставлено задачі дослідження.

**Об'єктами дослідження** є нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни.



*Предметом дослідження* є потенціали відновлення і окиснення, механізм реакцій лужного гідролізу, відновлення за допомогою нітроредуктаз, окиснення за допомогою синглетного кисню та гідроксид-радикалу, кінетика реакцій лужного гідролізу.

#### **4. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність і новизна**

Дисертантом здійснено систематичний пошук теоретичних наближень для розрахунку окисно-відновних характеристик нітроароматичних і азациклічних сполук, що дозволило виокремити порівняно нетрудомісткі квантово-хімічні наближення, за допомогою яких розраховані потенціали відновлення і окиснення нітроароматичних сполук і азациклічних нітроамінів та використані для передбачення аналогічних властивостей для тих серій сполук, для яких важко або неможливо здійснити експериментальне визначення.

Вперше за допомогою квантово-хімічних методів досліджено вплив процесу адсорбції на поверхні кварцу ряду нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів на їхні окисно-відновні властивості, змодельовано механізм та кінетику лужного гідролізу ряду нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів, процес лужного гідролізу 1-метокси-2,4-динітробензену за умов активації УФ-випромінюванням, процес окиснення нітроароматичних сполук (1-метокси-2,4-динітробензену і 5-нітро-2,4-дигідро-3Н-1,2,4-триазол-3-ону) у водному середовищі під дією синглетного кисню, процес розкладу ряду нітросполук за участю гідроксид-радикалу.

Показано, що адсорбовані сполуки є більш стійкими до процесів відновлення і окиснення порівняно з розчиненими у воді нітросполуками. Встановлено, що загальними напрямками початкових стадій реакції для нітроароматичних сполук є приєднання гідроксид-іону до карбону ароматичного ядра і заміщення нітрогрупи гідроксильною групою, тоді як розклад нітроамінів відбувається через ряд послідовних процесів депротонування, виділення нітрит-іону, приєднання гідроксид-іону і розкриття циклу. Показано, що фотоактивація підвищує реакційну здатність 1-метокси-2,4-динітробензену у процесі лужного гідролізу, що пояснюється переходом нітросполуки у збуджений триплетний стан; синглетний кисень може приводити до деградації нітроароматичних сполук, яка починається з утворення циклічних пероксидів; окиснення нітросполук гідроксид-радикалом є швидким високоекзотермічним процесом.

Розраховані механізми та кінетичні закономірності реакцій лужного гідролізу, механізми та енергетика реакцій окиснення і відновлення нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів сприятимуть вдосконаленню технологій ефективного видалення даних сполук з навколишнього середовища.

В роботі поданий великий обсяг результатів квантово-хімічних досліджень. Для розрахунку хвильової функції, геометричних та енергетичних параметрів сполук та перехідних станів реакцій використовувався квантово-хімічний метод теорії функціонала густини (DFT); вплив розчинника врахований методом континуума, що поляризується (PCM) та сольватаційною моделлю, яка базується на електронній густині (SMD). Це дає підставу стверджувати про достовірність наведених у роботі даних. Наукові положення, сформульовані в дисертації, є



теоретично *обґрунтованими*, підтверджуються результатами роботи й узгоджуються з літературними даними.

### 5. Критичний огляд дисертації

Дисертація має традиційну структуру, складається зі “Вступу”, шести розділів, має висновки, список цитованої літератури та додатки. У “*Вступі*” чітко сформульовано мету роботи, обґрунтовано важливість та відповідність поставлених завдань рівню докторської дисертації у галузі хімічних наук.

Дисертантом проведено детальний *огляд наукової літератури*, у якому критично проаналізовано матеріал публікацій, присвячених узагальненню результатів експериментальних і квантово-хімічних досліджень реакцій, за допомогою яких нітроароматичні сполуки і циклічні нітроаміни перетворюються у навколишньому середовищі та можуть бути видалені з ґрунтів та природних вод. Особливу увагу звернуто на експериментально визначені константи швидкості і порядок реакцій, а також кількісне співвідношення їх продуктів. Аналіз літературних джерел дозволив автору сформулювати основні задачі роботи і довести необхідність проведення досліджень у вибраному напрямку. З 411 літературних джерел, що висвітлюють основні питання дисертаційної роботи, близько 30 % найменувань складають роботи за останні 10 років. Дисертантом сформульовано низку проблем, що знайшли розв’язання у дисертації.

В *другому* розділі описано послідовність дій та апробацію методу моделювання кінетики багатостадійної реакції, який базується на квантово-хімічних наближеннях і обмеженій інформації, одержаній з попередньо виконаного експериментального дослідження. Запропонований метод складається з двох етапів. Перший етап – генерування багатостадійного енергетичного профілю трансформації реагентів у продукти, що базується на квантово-хімічних розрахунках. Для підтвердження змодельованого механізму проаналізовано експериментально визначені структури продуктів і співпадання експериментальних і теоретично розрахованих УФ та ЯМР спектрів продуктів. Другий етап – розрахунок констант швидкості для усіх стадій реакції, розв’язання диференціальних кінетичних рівнянь для усіх учасників реакційного процесу, графічне представлення кінетичних кривих. Застосування масштабуючого множника до величин енергії Гіббса для узгодження розбіжностей теорії і практики, які можуть виникати у зв’язку з недостатнім врахуванням сольватаційних ефектів при квантово-хімічному моделюванні механізму реакції, привело до одержання кінетичних кривих, які переважно відтворюють експериментальні дані.

У *третьому* розділі проведено аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу відновлення нітросполук. Наведено результати дослідження механізму відновлення нітроароматичних сполук за допомогою нітроредуктаз. Порівняльний аналіз дозволив дисертанту виявити функціонали і сольватаційні моделі, які забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю до 0,1 еВ. Наближення MPWB1K/tzvp з використанням SMD(Pauling) для врахування сольватації молекули та PCM(Pauling) для врахування сольватації аніон-радикалу запропоновано для обчислення потенціалів відновлення у водному розчині для широкого ряду



нітросполук. Розрахунок енергії сольватації для геометрії, оптимізованої у газовій фазі (single-point calculation), дозволяє економити час обчислення потенціалів відновлення без втрати точності. Різні моделі сольватації протестовані у поєднанні з наближенням MPWB1K/6-31+G(d) з метою пошуку найбільш точної сольватаційної моделі для розрахунку потенціалу відновлення азациклічних сполук у диметилформаміді. Найкращі результати були одержані за допомогою комбінацій моделі PCM з радіусами UFF і UA0 для молекул та моделей PCM і SMD з радіусами Pauling і Bondi для аніон-радикалів, комбінацій моделі PCM з радіусами UAHF і UAKS для молекул та моделей PCM і SMD з радіусом UAKS для аніон-радикалів, які забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю до 0,1 eV і можуть бути застосовані для обчислення потенціалів відновлення азациклічних сполук у диметилформаміді. Змодельовано адсорбційні комплекси нітроароматичних сполук і нітроамінів з гідроксильованою поверхнею  $\alpha$ -кварцу. Показано, що нітросполуки утворюють водневі зв'язки з поверхнею. Розрахунок показав, що адсорбовані сполуки є більш стійкими до процесів відновлення порівняно з розчиненими у воді формами. Встановлено, що адсорбція може затримувати початок абіотичного розкладання та знижувати швидкість деградації нітросполук у ґрунті порівняно з водною фазою. Змодельовано процес відновлення нітрогрупи до нітрозогрупи за допомогою нітроредуктази. Встановлено механізм, що складається з послідовної передачі електронів і протонів до нітрогрупи. Моделювання реакційних шляхів для дослідження можливості самодеградації аніон-радикалів **DNAN** і **NTO** у водному розчині проведено у наближенні PCM(Pauling)/M06-2X/6-311++G(d,p). Одержані результати показали, що перетворення аніон-радикалів нітросполук у водному середовищі потребує специфічних умов (фотоопромінення, наявність сильних відновників).

**Четвертий** розділ містить аналіз можливостей різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалів іонізації в газовій фазі і окиснення у ацетонітрилі для азациклічних сполук. Встановлено, що найбільш точними для розрахунку потенціалу окиснення є комбінації сольватаційної моделі SMD(UAHF) для молекули і моделей PCM(Bondi) і SMD(Bondi) для катіон-радикалу у поєднанні з функціоналом MPWB1K і базисним набором 6-31+G(d), які забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю 0,2 eV. Показано, що адсорбція і розчинення у воді зменшують газофазні величини потенціалу іонізації і енергії Гіббса відщеплення електрону, що викликає збільшення активності сполук до окиснення порівняно з газовою фазою. Встановлено, що розчинені у воді сполуки більш здатні до окиснення, ніж адсорбовані. Адсорбція може затримувати окисну трансформацію нітросполук у ґрунті порівняно з водною фазою.

В **п'ятому** розділі наведено результати моделювання механізму і кінетики реакцій лужного гідролізу нітроароматичних сполук **TNT**, **DNT**, **DNAN**, **RDX**, **HMX**. Для аналізу багатостадійних хімічних реакцій лужного гідролізу були використані експериментальні та теоретичні методи. Дослідження виявило загальні риси та відмінності в хімічній поведінці цих сполук. Аналіз прогнозованих шляхів включав моделювання реакцій, електронних спектрів,



експериментальний моніторинг реакцій за допомогою методів LC/MS, розроблення кінетичної моделі шляхом побудови і розв'язання системи диференціальних рівнянь та отримання теоретично прогнозованої кінетики розкладу реагентів та накопичення інтермедіатів і продуктів. Заміщення нітрогрупи гідроксильною групою є найбільш сприятливим шляхом перетворення для всіх розглянутих сполук, що веде до утворення термодинамічно стійких продуктів. Встановлено, що фотоактивація підвищує реакційну здатність **DNAN** у процесі лужного гідролізу, що пояснюється переходом нітросполуки у збуджений триплетний стан, УФ-опромінення може збільшувати ефективність гідролітичного розкладу нітроароматичних сполук у поверхневих водах. Теоретично досліджено вплив температури (в діапазоні 293-313 K) та pH (у межах 10 – 13) на кінетику процесу гідролізу **HMX** і **RDX**. Показано, що зростання pH приводить до більш суттєвого збільшення швидкості гідролізу нітроамінів, ніж підвищення температури.

В *шостому* розділі наведені результати квантово-хімічного моделювання процесів окиснення нітросполук синглетним киснем і гідроксид-радикалом, який може генеруватися під дією різних окисників, наприклад, реагенту Фентона. Дисертантом досліджено різні можливі шляхи початкових стадій реакції синглетного кисню з нітроароматичними сполуками. Теоретичні розрахунки показали, що синглетний кисень може привести до деградації **DNAN** і **NTO** у водному середовищі. Встановлено ряд зменшення реакційної здатності сполук при взаємодії з синглетним киснем.

Змодельовано процеси деградації нітросполук під дією гідроксид-радикалу. Добуті результати дозволяють припустити найбільш енергетично вигідний шлях процесу. Встановлені основні продукти деградації ряду нітросполук під дією гідроксид-радикалу. Більша частина продуктів реакції підтверджені експериментально. Розуміння механізму процесу деградації нітросполук під дією синглетного кисню та гідроксид-радикалу сприятиме вдосконаленню технологій окиснення для видалення нітросполук з навколишнього середовища.

## **6. Повнота викладення результатів в опублікованих за участю автора роботах**

За темою дисертації опубліковано 6 статей у наукових фахових виданнях України, 16 статей у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз, та 11 тез доповідей у матеріалах міжнародних конференцій. Всі основні положення дисертації в повній мірі відображені в опублікованих за участю автора роботах. Результати роботи пройшли достатню апробацію на наукових конференціях різного рівня.

Автореферат дисертації є ідентичним за своїм змістом до основних положень дисертації.

### **Зауваження до змісту дисертації**

1. При моделюванні початкових шляхів лужного гідролізу, наприклад, 1-метил-2,4,6-тринітробензену (**TNT**), 1-метил-2,4-динітробензену (**DNT**) (с. 195, рис. 5.1, с.367 – рис.Б1, с.218 – рис.5.15, с. 368 – рис.Б2, с. 231 – рис. 5.26, с. 237 – рис. 5.33, с.372 – рис. Б5) не розглянута можливість утворення  $\sigma$ -комплексу при нуклеофільному заміщенні нітро-групи.



2. Утворення 2,4-динітрофеноляту з 1-метокси-2,4-динітробензену в реакції лужного гідролізу розглядається як процес, що відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення у бензольному ядрі (дисертація с.232, рис.5.27, продукт АМС\_2&1, с.233, рис.5.28, продукт АМС\_1&3, автореферат с. 14, рис.6). Але ж вказаний фенолят може утворюватись за механізмом нуклеофільного заміщення у насиченого атома карбона метильної групи.
3. Моделювання кінетики лужного гідролізу сполук 1-метил-2,4,6-тринітробензену (**TNT**), 1-метил-2,4-динітробензену (**DNT**), 1-метокси-2,4-динітробензену (**DNAN**) показало, що у випадку 1-метил-2,4,6-тринітробензену реакція має нульовий порядок за цією речовиною, у інших випадках – порядок реакції за сполуками перший чи більше (дисертація с. 217, рис.5.13, с. 229, рис.5.24, с. 236, рис.5.32, автореферат с. 13, рис.5). Чим принципово відрізняються механізми гідролізу за **TNT** та **DNT** і **DNAN**? Якщо механізми однакові, то чому відрізняються кінетичні криві? До того ж експеримент показує (с. 217, рис.5.13), що кінетична крива витрачання **TNT** більше відповідає кінетиці першого порядку.
4. Слід зауважити, що не у всіх випадках розраховані кінетичні криві накопичення продукту реакції співпадають з експериментальними. Наприклад, у випадку лужного гідролізу 1,3,5-тринітро-1,3,5-триазаціклогексану (**RDX**) для продукту  $N_2O$  розрахункові і експериментальні криві з часом мають зростаючу розбіжність (дисертація с. 259 – рис. 5.46, с. 385 – рис. Г1, автореферат с. 15 – рис.8).
5. При експериментальному вивченні лужного гідролізу (с. 384) сполук **TNT**, **DNT** і **DNAN** вихідні концентрації речовин (мг/л) у кожному випадку були різні, до того ж не наведено вихідний об'єм розчинів цих речовин. Це затруднює співставний аналіз результатів експерименту.
6. При моделювання взаємодії нітросполук з гідроксид-радикалом (підрозділ 6.2) лише у випадку 1-метокси-2,4-динітробензену (**DNAN**) враховано специфічну сольватацію шляхом використання для квантово-хімічного розрахунку гідроксид-радикалу, гідратованого трьома молекулами води. Бажано було б застосувати цей підхід і для інших нітросполук.
7. Для кращого сприйняття відмінності у реакційній здатності досліджених нітросполук у змодельованих реакціях бажано було б навести структури перехідних станів першої стадії реакційного процесу і вказати геометричні параметри, як це зроблено у випадку **RDX** і **HMX** на схемі 5.3 (с. 270).
8. Не дуже вдалим є використання різних типів концентрацій для різних дослідів. Так, при дослідженні лужного гідролізу сполук **TNT**, **DNT** і **DNAN** вихідні концентрації речовин наведені у мг/л (с. 384), а сполук **RDX** і **HMX** – концентрації наведені у мкМ (с. 385).
9. В дисертації та авторефераті мають місце невдалі вирази та неточності:
- в табл.1.2 (с. 63) відсутнє посилання на літературне джерело;
  - у тексті дисертації (наприклад, с. 22, 65, 121, 285, 367) та автореферата (наприклад, с. 4, 6, 19) використовується термін «вільна енергія Гіббса» чи «вільна енергія», хоча за номенклатурою ІЮПАК треба називати «енергія Гіббса»;
  - у тексті дисертації (наприклад, с. 65, 257, 369) та автореферата (наприклад, с. 4, 20) розмірність енергії наводиться переважно у ккал/моль;



– у тексті дисертації (наприклад, с. 5) та автореферата (наприклад, с. 12) використовуються невдалі терміни «термодинамічні продукти», «кінетичні продукти» замість «продукти термодинамічного / кінетичного контролю»


Висловлені зауваження здебільшого мають технічний характер та відбивають суб'єктивну думку опонента і не піддають сумніву принципові положення дисертаційної роботи.

### **Висновок про відповідність дисертації вимогам МОН України**

В цілому, оцінюючи дисертацію Святенко Л. К., слід визнати, що вона є закінченим науковим дослідженням, містить низку нових наукових результатів, розв'язує актуальну наукову задачу розробки теоретичних підходів до вивчення механізмів і кінетики реакцій нітроароматичних сполук та циклічних нітроамінів, що дає змогу прогнозувати методи ефективного вилучення їх з навколишнього середовища. За новизною отриманих результатів, їх науковому рівню і практичній значимості дисертаційна робота Святенко Людмили Костянтинівни «Реакційна здатність нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Квантово-хімічне моделювання» повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ № 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), що висуваються до докторських дисертацій, а її автор Л. К. Святенко заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент:

(спеціальність 02.00.03 – органічна хімія),  
професор кафедри неорганічної, органічної та  
аналітичної хімії, директор навчально-наукового  
центру експериментальної хімії Донецького  
національного університету імені Василя Стуса,  
доктор хімічних наук, професор

 О.М.Швед

