

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Хоми Руслана Євгенійовича «Кислотно-основна взаємодія та сульфохіоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів», представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Основною проблемою, яка розробляється в рецензованій дисертації, є комплексний підхід до дослідження кислотно-основної взаємодії між неорганічними кислотами та органічними основами, що можна використати для створення методик синтезу різноманітних матеріалів із специфічними фізико-хімічними властивостями. Як кислотний реагент у роботі обрано оксид сульфуру (IV), який завдяки наявності вільної $3b_1$ та полярного кратного зв'язку може виступати як середня за жорсткістю кислота Пірсона, а як основа – середні за жорсткістю аміни, діаміни, амідни. У таких системах у залежності від умов проведення взаємодії можуть утворитися різні за складом продукти, що визначається можливим різноманіттям у їх складі як катіонної, так аніонної частини. Серед таких продуктів можливі донорно-акцепторні комплекси, аміноссульфохіоокислоти, ван-дер-ваальсові клатрати, цикли та N,S,O- гетероцикли, амонієві солі сульфурвмісних кислот з сульфід-, гідросульфід-, дисульфід-, дитіонат-, сульфат- та гідросульфат-аніонами. Таке різноманіття безумовно цікаве в плані вибору умов синтезу, дослідження будови та властивостей цих сполук, що і свідчить про **актуальність роботи** в теоретичному аспекті. З **практичної точки зору** такі сполуки можуть бути цікаві як хемосорбенти у газовому аналізі, іоннообмінному хроматографічному розділенні сульфурвмісних аніонів та сорбентів для санітарного очищення газів від оксиду сульфуру (IV). Не менш перспективним є їх використання як антиоксидантів та антивірусних препаратів в медицині завдяки широкому спектру біологічної активності. В цілому дослідження фізико-хімічних процесів при взаємодії оксиду сульфуру (IV) з органічними основами, розробка методик синтезу та вивчення будови сполук, що утворюються в результаті такої взаємодії, сприяє вирішенню важливої науково-практичної проблеми – встановленню взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями амонієвих солей сульфурвмісних оксоаніонів та вносить відповідний внесок в розвиток як прикладної, так і теоретичної неорганічної хімії.

Про важливість та актуальність дисертації Р. Є. Хоми свідчить, зокрема, і той факт, що її тематика пов'язана з науковим напрямом роботи відділу “Теоретичні основи уловлювання кислих і основних газів” ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України і є

частиною наукових досліджень інституту в рамках держбюджетних тем: “Методологія апріорного вибору хемосорбентів кислих газів” (№ держреєстрації 0106U000017, 2006-2007 рр.); “Хімічні аспекти уловлювання та утилізація оксидів сірки (IV, VI) з використанням органічних основ” (№ держреєстрації 0108U000768, 2008-2010 рр.); “Нанесені і полімерні азот- та кисневмісні органічні основи в процесах уловлювання оксиду сірки (IV)” (№ держреєстрації 0111U001100, 2011–2013 рр.); “Розробка, впровадження і організація дослідного виробництва засобів індивідуального захисту органів дихання працівників коксохімічної галузі промисловості України” (№ держреєстрації 0114U000497, 2014-2).

Треба відзначити, що мету дослідження, яка полягала у встановленні закономірностей, що визначають склад, будову та фізико-хімічні властивості продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами та їх похідними у водних розчинах, дисертантом досягнуто. Для цього було досліджено кислотно-основні взаємодії SO_2 з алкіламінами та їх похідними (етаноламінами, діамінами, поліамінами та деякими амідами) у водних розчинах; виділено із водних розчинів продукти взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами та їх похідними і встановлено їх склад та будову; виявлено фактори, що визначають склад, будову та фізико-хімічні властивості (стійкість та кислотно-основні характеристики) продуктів взаємодії; створено імпрегновані волокнисті хемосорбенти (ІВХС), призначені для санітарного очищення газоповітряної суміші від кислих газів (зокрема SO_2); визначено коло сполук, перспективних для застосування як біологічно активних речовин.

Наукову новизну створює те, що дисертантом вперше:

- синтезовано 20 нових амонієвих солей із сульфурвмісними оксианіонами (5 сульфітів, 7 гідросульфітів, 1 дитіонат, 2 сульфати, 2 гідродисульфати, 1 біс(сульфіто)сульфіто-дитіонат, 1 біс(сульфіто)сульфат та 1 сульфамат) і три ван-дер-ваальсових клатрати та показано вплив основності та ліпофільності амінів на їх склад;
- методами рН-, редокс- і кондуктометрії досліджено 23 системи оксид сульфуру (IV) – алкіламіни – вода і запропоновано стан сульфітів, гідросульфітів, піросульфітів та змішаних солей (сульфіто-гідросульфітів) відповідних амонієвих катіонів у водному розчині;
- розроблено новий метод синтезу сульфамінової кислоти та N-алкілованих похідних AMSA, який не потребує застосування агресивних реагентів, насамперед олеуму;
- методами РСА та РФА встановлено будову 14 амонієвих солей із сульфурвмісними оксианіонами та задепоновано в Кембриджській базі структурних даних;

- оцінено межі рН буферної дії водних розчинів на основі AMSA та шести її N-похідних, розраховано значення G , H і S дисоціації AMSA та її N-метил, N-гідроксиетил, N-трет-бутил та N-бензил похідних у водних розчинах;
- розроблено моделі рідинної та газо-рідинної рівноваг хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів, виявлено внески хімічної та фізичної складових у значення загальної розчинності оксиду сульфуру (IV) у водних розчинах етаноламінів, показано, що зі зменшенням основності етаноламінів і підвищенням ступеня їхньої гідратації в ряду метилмоноетаноламін – моноетаноламін – діетаноламін – триетаноламін константа висолювання для фізичної сорбції SO₂ знижується.

Одержані в роботі експериментальні данні мають **практичне значення** для розробки нових методів синтезу AMSA та її N-алкільованих похідних, при приготуванні буферних розчинів для підтримання кислотності середовища в області фізіологічних значень рН у біологічних і біохімічних дослідженнях, для розробки методик експресної оцінки відносної стійкості амонієвих сульфідів та гідросульфідів. Розроблено респіратор для поглинання кислих або/та основних газів (залежно від умов експлуатації) і респіратор для уловлювання кислих газів з індикацією “спрацьовування” протигазового фільтра. Пріоритет та новизна запропонованих технічних рішень та їх практичне значення підтверджено двома патентами України на винахід та двадцятьма патентами України на корисну модель. Розроблені технологічний регламент (ТР 06-07-2018), Технічні умови (ТУ У 28.2-01530125-050:2018 №602-123-20-2/36566) та три запатентовані розробки використовуються для виробництва ІВХС-І, ІВХС-А та ІВХС-АІ, якими споряджуються газопилозахисні респіратори “АКАЦІЯ”, “ЗВАРНИК”, “ЕОЛ”, “МРІЯ” та “СНІЖОК”, що виготовляються Дослідним виробництвом ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України (м. Одеса).

Дисертаційна робота Р. Є. Хоми «Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів» має традиційну структуру і складається із вступу, семи розділів тексту, висновків, списку використаної літератури, який містить 451 найменування та 4 додатків. Матеріал викладено на 427 сторінках, включаючи 104 рисунки та 67 таблиці.

У **«Вступі»** сформульована актуальність, мета, новизна та практичне значення роботи і показана відповідність поставлених завдань рівню докторських дисертацій у галузі хімічних наук, зокрема неорганічної хімії.

У **першому розділі** узагальнено і систематизовано літературні дані по хемосорбції SO₂ водою, аміаком та водними розчинами органічних основ, показано відсутність систематичних досліджень, спрямованих на з’ясування хімізму

утворення продуктів взаємодії в системах $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{SO}_2 - \text{AM} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$, впливу на будову продуктів взаємодії природи аміну, концентрації і температури розчинів та ролі розчинника у цих процесах. В основному це видання 2000 – 2018-го років, помітна частина яких – це закордонні публікації англійською мовою. Огляд досить структурований і дає літературні основні визначення, які використовуються у роботі. Детальний аналіз літературних даних дозволив автору без особливих проблем визначитись із метою та завданнями досліджень.

У **другому розділі** наведено кваліфікацію, очистку та методи підготовки вихідних реактивів та матеріалів, потрібних для синтезу амонієвих солей сульфурвмісних оксоаніонів та ван-дер-вальсових клатратів. Представлено методики синтезу сполук, методологію та методи проведення рН-, редокс-, кондуктометричних та сорбційних досліджень, хімічні методи аналізу та інструментальні методи для ідентифікації синтезованих сполук, методики протівірусних і протибактеріальних досліджень.

Третій розділ присвячений ідентифікації та вивченню будови синтезованих продуктів взаємодії оксиду сульфуру (IV) з водними розчинами алкіламінів, етаноламінів, діамінів, триамінів та аміногуанідину. Використання методів ІЧ-, КР-, ^1H та ^{13}C ЯМР, мас-спектроскопій, рентгеноструктурного та термогравіметричного аналізів для синтезованих сполук дозволило виявити особливості у будові, охарактеризувати термічну стійкість і показати її залежність, в першу чергу, від термодинамічних характеристик аміну.

Встановлено закономірності в утворенні різного типу сполук при взаємодії в системах $\text{SO}_2 - \text{амін} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$. Показано, що:

- у випадку слабкоосновних біпіридилу та трибензиламіну утворюються ван-дер-ваальсові клатрати;
- для алкілмоноамінів з $13,24 \leq (\text{pK}_a + \lg P_{ow})$ утворюється μ -гідрогендисульфат;
- для $10,42 \leq (\text{pK}_a + \lg P_{ow}) \leq 11,63$ - сульфати;
- для $5,81 \leq (\text{pK}_a + \lg P_{ow}) \leq 10,21$ - сульфіти і гідросульфіти;
- наявність великого числа донорів та акцепторів Н-зв'язків сприяє сульфоокисненню при низьких значеннях $(\text{pK}_a + \lg P_{ow})$.

Запропоновано схему вільнорадикального «автоокислення» сульфуру і показано, що воно перебігає через стадію утворення амонієвих дитіонатів.

У **четвертому розділі** Р. Є. Хома за даними кондуктометрії в системі $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ розрахував термодинамічні характеристики дисоціації сульфітної кислоти і встановив наявність компенсаційного ефекту.

В результаті аналізу іон-молекулярних рівноваг в системах, $\text{SO}_2 - \text{амін} - \text{H}_2\text{O}$ (амін: етаноламіни, діаміни, поліаміни, аміді) встановлено рівноваги у розчині між сполуками іонного типу (амонійні сульфіти, гідросульфіти та дисульфіти).

Моделювання рівноваг у цих системах дозволило розрахувати концентраційні та термодинамічні константи утворення алкіламоній сульфатів різного типу, запропонувати діаграму розподілу солей та продуктів їх дисоціації у водному розчині в залежності від концентрації поглинутого діоксиду сульфуру та виявити три зони домінування цих компонентів. Показано вплив природи функціональних груп на співвідношення SO_2 : амін у сульфатах.

Виявлено кореляцію між даними рН-метрії та відносною стійкістю амонієвих сульфатів, що без проведення додаткових розрахунків дозволяє оцінювати ефективність зв'язування SO_2 . Останнє може бути корисним для вирішення питання санітарної очистки повітря від SO_2 .

Встановлено залежність складу та відносної стійкості сполук у системах з амідами. Показано, що для сполук молекулярного типу константа утворення зменшується, а для продуктів іонного типу збільшується при переході від карбаміду до тіокарбаміду.

П'ятий розділ присвячений дослідженню хемосорбції SO_2 за статичних умов водою та водним розчином етаноламінів.

Вперше проведено моделювання взаємодій у розчині з урахуванням наявності в системі рівноваги між сульфат- і дисульфат-іонами та впливу її на ефективну константу Генрі, що оцінює відношення молярної концентрації сульфурвмісних продуктів у розчині до концентрації діоксиду сульфуру. Розраховано концентраційні та термодинамічні константи утворення, наведено діаграми розподілу та запропоновано обґрунтовану схему стану частинок у розчині.

Проведено оцінку відносної стійкості гідросульфатів та дисульфатів, рекомендовано використовувати ефективну константу Генрі для оцінки ефективності зв'язування SO_2 хемосорбційними системами.

У шостому розділі представлено результати перетворень амідних, тіоамідних та амінних сполук у системах SO_2 – амін – H_2O , SO_2 – амін – CH_2O – H_2O .

Вперше у системі SO_2 – $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ – H_2O встановлено утворення моногідрату сульфамату метиламонію як продукту сульфоокислення та амінометансульфоокислоти внаслідок кислотно-каталізованого гідролізу в системі SO_2 – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ – H_2O .

Показано, що в системі з формальдегідом перебігає процес конденсації з утворенням N-алкільованих похідних AMSA з одночасним окисленням сульфуру до ступеня окислення +6. У випадку TPIS утворюються в результаті гідролізу N-трис(гідроксиметил)метиламоній гідроксиметилсульфонат.

Встановлено зони буферної дії похідного AMSA, що дозволяє підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН. Виявлено зміну температурної залежності термодинамічних функцій похідних AMSA, наявність

ентальпійно-ентропійної компенсації та зміну знаку залежності в ізоелектричній точці.

У цьому розділі описано прикладні аспекти використання отриманих в дисертаційній роботі результатів.

Показано, що хемосорбція SO_2 імпрегуюваними волокнистими хемосорбентами відбувається при наявності води з утворенням на поверхні амонієвих сульфідів, гідросульфідів та дисульфідів. Виявлено, що деякі хемосорбенти мають біфункціональні властивості і є перспективними для одношарових хемосорбентів-амфолітів респіраторного призначення.

Встановлено, що наявність буферної дії розчинів похідних AMSA можна використати для підтримки рН фізіологічних розчинів.

Виявлено, що похідні AMSA є нетоксичними біологічно активними речовинами, які проявляють протигрипозну і протистафілококову активність.

В цілому робота є завершеним науковим дослідженням, в якому добре збалансовано як теоретичні, так і практичні результати. Вона вносить помітний вклад у теоретичну неорганічну хімію, в першу чергу, в розділи, що присвячені синтезу, будові та властивостям алкілсульфонатів.

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити деякі зауваження:

1. У посиланнях на деякі публікації наведено лише методи виконання без інформації про отриманні результати: [10] (кондуктометрія), [88,89,91-93] (УФ-спектроскопія) – не наведено склад сполук; [13,61] (огляди по ОБР SO_2) – не наведено механізми та ОБ потенціали; [67] (рН- і редокс-метрія) не наведено науково обґрунтованої оцінки реакційної здатності; у висновку 2 (розділ 1) на основі аналізу публікацій планується використовувати ліпофільність основ, про яку немає жодного слова в огляді літератури.

2. У методиках синтезу сполук (розділ 2,6) не вказано співвідношення основа: SO_2 , а величина рН $< 1,0$ дуже неконкретна; рН домінування сполук у розчині (розділи 4, 5) не відповідає рН утворення їх осадів; не пояснено чому при синтезі сульфідів та сульфатів таке низьке значення рН.

3. У розділі 2 не наведено, від яких домішок і як проводили очищення SO_2 ; відсутні методики титрування та спосіб контролю $C_m(\text{SO}_2)$; у рівнянні рН = $A_0 + A_1 \lg[\text{H}^+]$ величина $\Delta A^0 = \pm 0,06$ занадто велика для $A = 0,068$.

4. Теорія груп, яка дозволила успішно ідентифікувати коливання аніонів, не була використана при аналізі нормальних коливань CH_3 , NH_3^+ (C_{3v}) та CH_2 , NH_2 (C_{2v}), що не дозволило розділити смуги з ν_1 і ν_3 , ν_2 і ν_4 , правильно вказати число асиметричних коливань, в тому числі при знятті виродження, оцінити можливість появи коливань у КР-спектрі. Якщо при термолізі сполук 2,3 у газову фазу

переходить алкіламоній гідросульфат ($\Delta m \approx 70\%$), то що залишається в твердій фазі при $t = 350^\circ \text{C}$?

5. Число синтезованих μ -гідрогендисульфатів та ван-дер-ваальсових клатратів занадто мале для висновків про зв'язок їх складу з основністю та ліпофільністю амінів. Не розділено зони домінування гідросульфатів та сульфатів, незважаючи на широку зону ($5,81 \leq (\text{p}K_a + \lg P_{\text{ow}}) \leq 10,21$) і велику різницю в $\text{p}K_a$.

6. При моделюванні в системі основа – SO_2 – H_2O треба було врахувати рівновагу $\text{SO}_{2(\text{r})} = \text{SO}_{2(\text{p})}$ (4.1), навести величини термодинамічних констант утворення (β) та повні, а не часткові, діаграми розподілу окремо N-вмісних та S-вмісних компонентів; пояснити падіння $\chi((\text{RNH}_3)_2\text{SO}_3)$ після $C_{\text{SO}_2} > 0,04$ моль/л (стехіометрія $C_{\text{SO}_2} = 0,05$ моль/л); вказати область утворення гетерогенної системи. На кривій $\text{dpH}/\text{dpC} = f(\text{C})$ максимум рН відповідає гідролізу $(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_3$ і залежить не тільки від β , а й від констант дисоціації $(\text{RNH}_3)_2\text{SO}_3$ (K_{d}), RNH_3^+ (K_{a}), HSO_3^- (K_2).

7. При моделюванні рівноваг в системі SO_2 – H_2O мало сенс скористатися фоновим електролітом, провести комп'ютерне моделювання з урахуванням всіх можливих рівноваг, а термодинамічні константи розрахувати методом Пітцера, який рекомендовано IUPAC для розрахунків такого типу.

8. В розділі 7.1 не наведено дані про ефективність синтезованих хемосорбентів.

9. Деякі зауваження по номенклатурі та стилю: SO_2 – сполука першого, а не вищого порядку, тому з S не можуть бути зв'язані σ -ліганди (с.39); в $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $d = 2,824 \text{ \AA}$ не у S-O, а у S-OH₂ (с.42); в структурних формулах слід було наводити делокалізований π -зв'язок; рівняння таутомерії треба додати в механізм 1.2-1.6; в наведених на с.51 лігандах пара електронів знаходиться на σ^{M} -орбіталі і не може давати з $3b_1$ -орбіталями SO_2 зв'язок за π -дативним механізмом; у похідних аміаку і гідразину відсутні π -електрони в атомах азоту; зв'язок N-S відбувається не за дативним (с. 51, 52), а за донорно-акцепторним (с. 53, 56) механізмом. За IUPAC: молярна концентрація – C_{M} (моль/л), іонна сила – I ; $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ – дисульфат; $(\text{O}_3\text{SOHOSO}_3)^{3-}$ – μ -гідрогендисульфат; молекулярні орбіталі за символікою з теорії груп ($3b_1$, а не π^*); в коливальній спектроскопії (ν_1 , а не ν_s), (ν_2 а не δ_s), (ν_3 , а не ν_{as}), (ν_4 а не δ_{as}); – більш логічною послідовністю було б спочатку привести розділ 4, а потім розділ 3; – висновки 9, 10 та 11, 12 можна було б об'єднати і скоротити число висновків до десяти; – деякі потрібні для аналізу роботи результати не наведено в тексті дисертації, а вказано посиланням на в більшості випадків публікацію автора.

В цілому, оцінюючи дисертацію Р. Є. Хоми, слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних фізичних методів дослідження, а також глибоких теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення, висновки і

зроблені рекомендації. сумлінно обґрунтовано. Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації опубліковано в 41 статті (в 20 журналах, що індексуються в наукометричних базах даних Scopus та Web of Science), в тезах 28 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях; в 2 патентах України на винахід та 20 патентах на корисну модель. Публікації та автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Підсумовуючи вищесказане, вважаю, що дисертаційна робота Хоми Руслана Євгенійовича «Кислотно-основна взаємодія та сульфоекиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів» за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень 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 Р. Є. Хома заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент –
завідувач кафедри неорганічної, органічної
та аналітичної хімії Донецького
національного університету імені
Василя Стуса,
доктор хімічних наук, професор



Г.М. Розанцев