

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Святенко Людмили Костянтинівни**
*«Реакційна здатність нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів.
Квантово-хімічне моделювання»*,
подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія

Актуальність роботи. Ароматичні нітросполуки і циклічні нітроаміни мають широке застосування у практиці. Поліазотисті сполуки з кількома нітрогрупами є високоенергетичними матеріалами і багато з них використовують як вибухові речовини. Інші сфери їхнього застосування – виробництво ліків та барвників. Тому такі сполуки у тій чи іншій мірі потрапляють у довкілля у ході виробництва, під час зберігання, транспортування, використання та знешкодження. Зважаючи на токсичність цих речовин, їхнє розповсюдження у ґрунтах та природних водах є вкрай небажаним, воно може викликати негативні екологічні наслідки. У зв'язку з цим важливою проблемою є з'ясування хімізму процесів, які відбуваються при потраплянні ароматичних нітросполук і циклічних нітроамінів у природне середовище, і вивчення можливих шляхів їхньої трансформації. Саме у цьому напрямі виконана дисертаційна робота Святенко Л.К., що й обумовлює її актуальність.

Зважаючи на специфіку застосування високоенергетичних полінітросполук, гостро постає питання щодо ефективних методів їхньої утилізації. Причому ці методи мали б бути нетривалими у часі та вести до нетоксичних кінцевих продуктів через утворення нетоксичних інтермедіатів. Важливою характеристикою досліджуваного класу сполук є їхня здатність до окисно-відновних трансформацій, які й відбуваються з ними у довкіллі. Тому реакції гідролізу, окиснення, відновлення активно досліджують у сенсі їхньої утилізації. Тож актуалізовується моделювання механізмів і кінетики реакцій гідролізу, окиснення, відновлення ароматичних нітросполук і циклічних нітроамінів. Очевидно, що квантово-хімічні розрахунки цих процесів стають важливим джерелом інформації про геометричні й енергетичні характеристики

всіх структур, що відповідають критичним точкам на поверхні потенційної енергії реакцій, включаючи вихідні речовини, інтермедіати, перехідні стани та продукти перетворень. Таким розрахункам і моделюванню відповідних процесів присвячена ця дисертаційна робота.

Робота виконана у руслі держбюджетної теми “Конструювання N,O,S-вмісних гетероциклів із залученням нових каталітичних систем. Експериментальне та теоретичне дослідження”.

Наукова новизна. Дисертантка проаналізувала можливі теоретичні наближення для розрахунку окисно-відновних характеристик ароматичних нітросполук і циклічних нітроамінів та вибрала порівняно нетрудомісткі квантово-хімічні наближення, за допомогою яких потенціали відновлення і окиснення нітроароматичних сполук і азациклічних нітроамінів можуть бути розраховані з точністю 0,1–0,2 еВ та використані для передбачення аналогічних властивостей для тих серій подібних сполук, для яких складно проводити експериментальні визначення.

У цій роботі вперше квантово-хімічними методами досліджено вплив адсорбції на поверхні кварцу низки нітросполук: тринітротолуол, динітротолуол, метокси-2,4-динітробензен, нітротриазолон, 5-аміно-3-нітро-1,2,4-триазол, гексоген, октоген, гексанітрогексаазаізовурцитан (CL-20), на їхні окисно-відновні властивості. З’ясовано, що адсорбовані нітросполуки є стійкішими до процесів відновлення і окиснення порівняно з розчиненими у воді.

Квантово-хімічним моделюванням лужного гідролізу метоксидинітробензену при УФ-опроміненні показано, що фотоактивація підвищує реакційну здатність сполуки, що пояснено її переходом у збуджений триплетний стан. Моделюванням процесу окиснення метоксидинітробензену і нітротриазолону у воді під дією синглетного кисню виявлено, що синглетний кисень сприяє деградації нітроароматичних сполук, яка починається з утворення циклічних пероксидів.

Вперше квантово-хімічними методами змодельовано механізм та кінетику лужного гідролізу досліджуваних нітросполук і показано, що загальними напрямками початкових стадій реакції є приєднання гідроксид-йону до атома вуглецю ароматичного ядра і заміщення нітрогрупи гідроксильною групою, а розклад нітроамінів відбувається через депротонування, виділення нітрит-йону, приєднання гідроксид-йону та розкриття циклу.

З'ясовано також, що окиснення нітросполук гідроксид-радикалом є швидким високоекзотермічним процесом.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, їх достовірність. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи показує, що дослідження виконані на належному науковому рівні з використанням сучасних методів квантово-хімічних розрахунків та фізичних методів дослідження хімічних сполук. Для розрахунку хвильової функції, геометричних та енергетичних параметрів сполук, а також перехідних станів використано квантово-хімічний метод теорії функціонала густини (DFT); вплив розчинника врахований методом континуума, що поляризується (PCM) та сольватаційною моделлю, яка базується на електронній густині (SMD).

Результати розрахунків авторка порівнює з експериментальними даними. Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, логічно витікають з отриманих результатів і є достовірними.

Основним *практичним доробком* дисертаційної роботи можна вважати те, що запропоновані розрахункові схеми для коректного опису процесів відновлення і окиснення нітросполук, вочевидь, придатні для моделювання реакцій та передбачення окисно-відновних властивостей більш широкого спектру таких сполук. Ширше практичне застосування може знайти також опрацьований у роботі підхід з комплексного дослідження механізмів реакцій, який включає квантово-хімічний аналіз поверхні потенційної енергії реакції й ідентифікацію інтермедіатів та продуктів на основі мас-спектрів, одержаних експериментально. Це ж стосується і підходу, який полягає у моделюванні механізму реакції, розрахунку вільної енергії Гіббса та констант швидкості для

кожної стадії з подальшим розв'язанням системи диференціальних кінетичних рівнянь.

Структура і обсяг роботи. Дисертація містить вступ, 6 розділів, висновки, список літератури, що нараховує 411 посилань, 86 таблиць та 144 рисунки. Загальний обсяг дисертації 392 сторінки.

У обширному *першому розділі* (огляд літературних джерел) дисертантка узагальнила результати експериментальних і квантово-хімічних досліджень реакцій трансформації досліджуваних нітросполук у довкіллі та за допомогою яких вони можуть бути видалені з ґрунтів та природних вод. Особлива увага приділена експериментально визначеним константам швидкості і порядку реакцій, а також співвідношенню продуктів. Обсяг літогляду дещо більший від звичного, хоча, з іншого боку, це оправдано значною кількістю робіт з цієї тематики (процитовано більше 250 джерел), яка активно розробляється різними науковими групами у світі, що підтверджує її актуальність. Дисертантка ретельно опрацювала джерела і на підставі цього зробила висновки, які вказують на невирішені проблеми, розв'язанню яких і присвячена дисертація.

У *другому розділі* розроблено та апробовано метод моделювання кінетики багатостадійної реакції. Модельною була вибрана реакція 2'-дезоксиденозину з цис-бут-2-ен-1,4-діалем, для якої раніше були експериментально визначені кінетичні параметри та зняті спектри продуктів. Запропонований метод складається з двох етапів, з яких перший – це генерування багатостадійного енергетичного профілю перетворення реагентів у продукти на основі квантово-хімічних розрахунків. На другому етапі розраховано константи швидкості для усіх стадій реакції, розв'язано кінетичні рівняння для усіх учасників реакційного процесу та графічно представлено кінетичні криві. При цьому розбіжності теорії і практики, які можуть виникати через недостатнє врахування сольватаційних ефектів при моделюванні, усуваються застосуванням масштабуючого множника до величин вільної енергії Гіббса. Такий підхід дозволив значно розширити кількість експериментально визначених стадій реакції теоретично прогнозованими, передбачати

концентрації реагентів, інтермедіатів чи продуктів у будь-який момент часу, моделювати кінетичну поведінку учасників реакційного процесу за різної температури і початкової концентрації реагентів.

У *третьому розділі* проаналізовані можливості різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу відновлення нітросполук і наведено результати дослідження механізму відновлення нітросполук за допомогою нітроредуктаз. Дисертантка застосувала різні версії розрахунків і у результаті проведених досліджень запропонувала розрахункові схеми, що дають надійні значення потенціалів відновлення нітросполук, для яких відсутні експериментальні дані. Розрахунки забезпечують відтворення експериментальних значень з точністю до 0,1 eV і можуть бути застосовані для обчислення потенціалів відновлення азациклічних сполук.

У *четвертому розділі* проаналізовані можливості різних теоретичних наближень для коректного розрахунку потенціалу окиснення нітросполук у розчині. Згідно розрахунків потенціали іонізації у газовій фазі можуть бути теоретично обчислені з точністю 0,2 eV у наближенні MPW1K/6-31+G(d). Адсорбція може затримувати окисну трансформацію нітросполук у ґрунті, порівняно з водною фазою. У висновках до розділу вказано, що адсорбція і розчинення у воді зменшують газофазні величини потенціалу іонізації і вільної енергії відщеплення електрона, що викликає збільшення активності сполук до окиснення порівняно з газовою фазою, причому розчинені у воді сполуки більш здатні до окиснення, ніж адсорбовані, що є дещо некоректним. Обчислені значення E_{ox} для водних розчинів (табл. 4.7) є в межах 1.45–2.14 eV, в той час як E_{ox} води (у нейтральному середовищі) становить 1.23 eV і, очевидно, у таких розчинах першочергово окиснюватиметься вода.

У *п'ятому розділі* розглянуто процеси лужного гідролізу ароматичних нітросполук і циклічних нітроамінів. Досліджено вплив рН середовища і температури на швидкість реакції. Оскільки лужний гідроліз є одним із перспективних методів вилучення таких сполук із довкілля, то цим процесам у дисертації приділена значна увага. Надзвичайно ретельно і детально

дисертантка моделювала маршрути реакції, стадійність їхнього перебігу та структуру інтермедіатів. Аналіз прогнозованих шляхів включав моделювання реакцій, електронних спектрів, експериментальний моніторинг реакцій за допомогою методів LC/MS, розроблення кінетичної моделі. Моделювання механізму лужного гідролізу нітроамінів – гексогену, октогену, гексанітрогексаазаізовурцитану показало, що процес є високоекзотермічним і багатостадійним, початковими стадіями якого є денітрування з наступним приєднанням гідроксид-іону і розкриттям циклу.

У шостому розділі наведені результати квантово-хімічного моделювання процесів окиснення нітросполук синглетним киснем і гідроксид-радикалом, який можна генерувати, наприклад, за допомогою реагента Фентона. Показано, що окиснення нітросполук гідроксид-радикалом є сильно екзотермічним процесом. Більшість продуктів реакції підтверджені експериментально. Варто відзначити, що розуміння механізму процесу деградації нітросполук під дією синглетного кисню та гідроксид-радикалу сприятиме вдосконаленню технологій окиснення для видалення нітросполук з навколишнього середовища.

За обсягом та якістю досліджень ця робота відповідає рівню докторської дисертації.

Повнота опублікування результатів дисертації у наукових фахових виданнях. Основні положення дисертаційної роботи достатньо ґрунтовно висвітлено у 6 статтях у наукових фахових виданнях України, 16 статтях у наукових періодичних виданнях інших держав та тезах доповідей на конференціях. Варто відзначити високий рівень публікацій. Автореферат за змістом відповідає дисертації та відображає суть роботи.

Зауваження:

- Розраховані спектри ЯМР не надто добре корелюють з експериментальними даними (с. 89–90, табл. 2.1 і 2.2). Як можна пояснити, що для спектрів ^1H ЯМР все ж є більші девіації між теоретично отриманими і реальними даними, ніж для спектрів ^{13}C ЯМР?
- При моделюванні окиснення органічних нітросполук у лужному середовищі (рис. 5.2 і далі) розглянуто інтермедіати, що є діаніонами і одержано

порівняно низькі значення вільної енергії Гіббса активації. Чи ці процеси моделювали у інших наближеннях. крім SMD(Pauling)?

- Спірним видається утворення у ґрунті адсорбатів нітросполук з трианіоном ЛНА (леонардітової гумінової кислоти) (стор. 157); рН ґрунту не є настільки високим, щоб утворювалися трианіони.
- У табл. 4.6 обговорюються водневі зв'язки при віддалі між атомами, близькій до 4 ангстрем.
- Є дискусійне питання. Як правильно зазначено у роботі, «основним механізмом іонізації для ESI, що працює в режимі негативних іонів, є відщеплення гідрогену» (ст. 214) з утворенням стабільних аніонів. Тому навряд чи пік з $m/z = 198$ відповідає динітрокрезолам (DS 2 та DS 4 на рис. 5.9, с. 212). Ймовірніше, для таких сполук спостерігатимемо йон з $m/z = 197$. З іншого боку, припускаючи, що пік з $m/z = 198$ є аніоном $[M-H]$ та користуючись азотним правилом, яке використовують у мас-спектрометрії, приходимо до висновку, що у молекулі цього аніону є непарна кількість атомів азоту. Зважаючи на будову вихідного TNT (тринітротолуол, $M = 227$) робимо висновок, що в йоні $m/z = 198$ повинно бути теж три атоми азоту і зменшення молекулярної маси відносно аніона TNT на 28 Da підказує, що одна з нітрогруп може бути відновленою до аміногрупи, але, у такому випадку, для аніонів амінодинітротолуолу $m/z = 196$ (є у деяких спектрах). Різниця в 2 Da підказує, що замість CH_2 -групи є атом кисню. Тобто пік з $m/z = 198$ може відповідати аніону пікрамінової кислоти. В роботі [doi:10.1039/C4AY00401A](https://doi.org/10.1039/C4AY00401A) наведено експериментальний ESI-MS для пікрамінової кислоти, який є схожим з отриманим авторкою. У цій же роботі є мас-спектр діазонієвої солі на основі пікрамінової кислоти ($m/z = 211$). Зауважу, що такі значення m/z зустрічаються і в експериментально отриманих даних авторки. Продукт з RT 2,52 хв та $m/z 228$, найімовірніше, відповідає аніону пікринової кислоти.

Яким чином можуть утворюватись такі продукти? При розгляді механізму гідролізу TNT авторка не розглядала можливість редокс-процесів, хоча згідно отриманих розрахунків окисний потенціал TNT є найвищим серед досліджуваних. В той же час, при гідролізі TNT постулюється можливість утворення ди- і навіть трианіонів, які, очевидно, можуть бути відновниками в таких редокс-процесах. З іншого боку, утворення пікринової кислоти чи її похідних не може бути пояснено відщепленням метильного аніона у

комплексі Мейзенгеймера типу МС_1 (ст. 195), проте, ймовірно, може бути результатом окисного розщеплення С–С-зв'язку у таких аніонах. Також можливо, що це є однією з причин утворення формиат-йонів. З іншого боку, наявність в мас-спектрах деяких продуктів гідролізу піку з $m/z = 211$, а також помаранчевий колір розчину наводять на думку про утворення у ході реакції азо- чи азокси-сполук, останні з яких легко утворюються взаємодією ароматичних амінів з нітросполукам в умовах лужного каталізу. Аналогічні судження можемо застосувати і до гідролізу DNT. Тоді не настільки добре співпадіння, як в інших описаних у цій дисертаційній роботі випадках, теоретично розрахованих та практично отриманих кінетичних кривих для гідролізу TNT та DNT (рис 5.13 та 5.24) може бути наслідком паралельного перебігу редокс-процесів.

Наведені зауваження не торкаються суті роботи і не впливають на позитивну оцінку роботи, а також на теоретичну та практичну значимість одержаних результатів.

Вважаю, що за актуальністю та новизною одержаних результатів, їх практичним значенням дисертаційна робота «Реакційна здатність нітроароматичних сполук і циклічних нітроамінів. Квантово-хімічне моделювання» відповідає вимогам до докторських дисертацій, визначених «Порядком присудження наукових ступенів», а її автор, Святенко Людмила Костянтинівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія.

Офіційний опонент
завідувач кафедри органічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
доктор хімічних наук, професор

 М.Д. Обушак

Підпис М.Д. Обушака засвідчую:
Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



 О.С. Грабовецька