

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Хоми Руслана Євгенійовича  
“Кисотно-основна взаємодія та сульфоекиснення при хемосорбції  
оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів”  
на здобуття вченого ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю  
02.00.01 – неорганічна хімія

Перед тим, як аргументувати актуальність обговорюваної дисертації, доцільно звернути увагу на те, що дане дослідження виконано у відділі «Теоретичні основи уловлювання кислих і основних газів» Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини (ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України), в якому, ось вже більше 40 років, під керівництвом професора А.А.-А. Еннана, проводяться успішні розробки нових матеріалів (хемосорбентів) для здійснення процесів санітарного очищення повітря і захисту органів дихання від різних газоподібних токсикантів. Слід також відзначити, що ця кваліфікаційна наукова праця базується на результатах, які були досягнуті пошукувачем та його співавторами впродовж 2006-2018 років при виконанні держбюджетних тем з №№ держреєстрації 0117U000376, 0115U000195, 0114U000497, 0111U001100, 0108U000768 та 0106U000017, що підкреслює затребуваність обговорюваних досліджень.

І нарешті, отримані результати та набуті уявлення про особливості взаємодій у модельних системах *оксид сульфуру(IV)–(аміни, аміди, їх похідні – всього більш 40 органічних основ)–вода*, використані при розробці імпортозамінюючих хемосорбентів  $\text{SO}_2$ , які впроваджені на практиці та використовуються для виготовлення протигазових елементів полегшених газопилозахисних респіраторів, однозначно вказують на очевидну актуальність теми представленої Р.Є.Хоמוю дисертації, характерною особливістю якої є її логічна завершеність згідно зі схемою «від нового знання – до його практичного використання».

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки і рекомендації, а також їх достовірність і новизна обґрунтовані такими методами дослідження складу, будови, структури та реакційній здатності вихідних і отриманих сполук як елементний, газовий та диференціально-термічний аналізи, потенціометрія, кондуктометрія та волюмометрія,  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ІЧ-, КР-спектроскопія та мас-спектрометрія, а також рентгеноструктурний (РСА) та рентгенофазовий (РФА) аналізи. Звертає увагу систематична статистична обробка результатів експерименту, а також використання, при необхідності, математичного моделювання та квантово-хімічних розрахунків.

Ступінь новизни даної роботи визначається систематичністю дослідження автором закономірностей, що спостерігаються при хемосорбції газоподібного  $\text{SO}_2$  водними розчинами N-вмісних органічних основ (N-BOO), в залежності від фізико-хімічних властивостей останніх, а також впливу умов реакції та ролі води. Отримані

результати для модельних систем використані при розробці нових хемосорбентів респіраторного призначення. Значна увага, при цьому, приділяється дослідженню фізико-хімічних характеристик та біологічної активності, синтезованих за оригінальними методиками, нових N,S-BOO для подальшого їх використання як прекурсорів для фармацевтичних препаратів та компонентів буферних систем. Водночас, незважаючи на значний об'єм наявних (подібних) даних до публікацій автора, такі систематичні дослідження були повністю відсутні. Також, як не досліджувалися склад, структура і біологічна активність продуктів, що утворюються, що необхідно для розробки способів їхньої утилізації.

Відповідно встановленим вимогам, основні наукові результати дисертації повністю викладені у 41 статтях (з них 20 в наукових журналах, що індексуються в наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science), а пріоритет та новизна запропонованих технічних рішень та їх практичне значення підтверджено двома патентами України на винахід та двадцятьма патентами України на корисну модель. Слід підкреслити також адекватну ідентичність змісту автореферату дисертації основним висновкам даної кваліфікаційної роботи та її положенням, що виносяться на захист.

Таким чином, значущості висновків здобувача для науки і практики очевидні, оскільки виявлені у дисертації закономірності досліджених процесів, характер сполук, що при цьому утворюються, а також їхня структура та властивості, лягли в основу синтезу цільових речовин и нових систем, на основі яких створені оригінальні та ефективні хемосорбенти SO<sub>2</sub>, що використовуються у респіраторах, які виготовляються на Дослідному виробництві ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України.

Крім того, отримані дані можуть бути використані при розробці методик експресної оцінки відносної стійкості амонієвих сульфідів та гідросульфідів, а виявлені кореляції можуть виявитися корисними при розробці методів санітарної очистки повітря від SO<sub>2</sub>, регенерації хемосорбентів та утилізації продуктів сорбції.

Дисертація починається з двох анотацій [українською (5 с.) та англійською (5 с.) мовами], переліків публікацій пошукувача (7 с.) та тез доповідей на наукових конференціях (5 с.), переліку «Наукових праць, які додатково відображають наукові результати дисертації» [патенти України на корисну модель (4 с.)], а також змісту (5 с.) та переліку умовних позначень і скорочень (4 с.).

Відповідно встановленим вимогам, у вступі дисертації обґрунтовуються актуальність теми, зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, мета та задачі дослідження, а також «об'єкти», предмет та методи дослідження і наукова новизна та практичне значення одержаних результатів. Приємне враження справляє підрозділ «Особистий внесок здобувача», що характеризує автора як сучасного дослідника, здатного ефективно (в наш непростий час) брати участь в спільних дослідженнях з провідними фахівцями вузів МОН та інститутів НАН України.

Розділ 1 (30 с.) є оглядом літератури, в якому критично обговорюються електронна будова і Льюїсова кислотність оксиду S(IV), хемосорбція газоподібного SO<sub>2</sub> водою і аміаком, молекулярні комплекси SO<sub>2</sub> з N,O-BOO та взаємодія SO<sub>2</sub> з останніми у водних розчинах. Такий огляд, на мою думку, дозволяє обґрунтовано сформулювати актуальність існуючої проблеми, запропонувати можливі шляхи (задачі) для її вирішення і є вдалим введенням читача в суть дослідження, проведеного автором.

Розділ 2 (18 с.) присвячений опису характеристик використаних матеріалів, розчинників і вихідних сполук та отриманню деяких з них автором, наведених вище фізичних та фізико-хімічних методів дослідження, а також методик синтезу двадцяти нових амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів і трьох ван-дер-ваальсових клатратів. Крім того, наведено методики антиоксидантної, антивірусної та протимікробної активностей.

У розділі 3 (72 с.) наведені результати дослідження спектральних характеристик та будови продуктів взаємодії SO<sub>2</sub> з водними розчинами алкіламінів, етаноламінів, N-аміногуанідину, етилендіаміну та його похідних. Для порівняння, в тій же системі виявлено продукти, що утворюються з аніліну та 2,2'-дипіридилу. Показано, що у випадку органічних основ з  $pK_a \geq 4,63$  утворюються амонієві солі сульфурвмісних оксианіонів, а продуктами взаємодії з більш низькоосновними дипіридиллом та трибензиламіном є ван-дер-ваальсові клатрати.

Виявлено, що сума величин, які характеризують основність ( $pK_a$ ) і ліпофільність ( $\lg P_{ow}$ ) досліджених сполук, може бути об'єктивним (прийнятним) дескриптором для оцінки можливих результатів обговорюваної реакції. Так, у випадку алкілмоноамінів з двома і більше атомами карбону, при  $(pK_a + \lg P_{ow}) \leq 13,24$  утворюються амонієві гідродисульфати, при  $10,42 \leq pK_a + \lg P_{ow} \leq 11,63$  – сульфати, а при  $5,81 \leq (pK_a + \lg P_{ow}) \leq 10,21$  виділені сульфіти і гідросульфіти. Цікаво, що *трис*-(гідроксиметил)амінометан (молекула якого, порівняно з іншими етаноламінами, містить найбільше число Н-донорів і Н-акцепторів) характеризується мінімальною величиною  $(pK_a + \lg P_{ow}) = 5,76$  і сприяє сульфоокисненню, яке перебігає через стадію утворення амонієвих дитіонатів. Виявлено також, що при зіставленні різних фізико-хімічних властивостей низки сульфатів нормальних алкіламінів і аніліну з даними термогравіметрії, зі зниженням величини  $(pK_a + \lg P_{ow})$  в ряду  $C_8 \approx C_7 > C_4 > C_3 > C_6H_5$  зменшується й відносна термічна стійкість (ВТС) відповідних солей. Разом з тим, величини ВТС синтезованих бензиламонійних сульфатів змінюються симбатно  $pK_a$  та антибатно  $\lg P_{ow}$ .

У розділі 4 (66 с.) обговорюються склад і величини ВТС продуктів взаємодії у розчинах SO<sub>2</sub>-N,O-BOO-H<sub>2</sub>O. Встановлено, що процес дисоціації т.з. «сірчистої кислоти» (SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) в області концентрацій  $Q_{SO_2} = (0,02 \div 0,15)$  М є ендотермічним, а для ентальпії ( $\Delta H^\#$ ) та ентропії ( $\Delta S^\# \cdot T$ ), розрахованих за даними кондуктометрії



(283÷303 K), спостерігається компенсційний ефект. Виявлено склад продуктів хемосорбції  $\text{SO}_2$  водними розчинами етаноламінів, 1,2-діамінів та поліамінів (273÷313)K і показано, що зазначена взаємодія супроводжується утворенням сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів відповідних амонієвих катіонів. В області відносно високих концентрацій  $\text{SO}_2$  зафіксовано утворення слабо дисоційованих сполук гексаметилентетраміну (HMTA) і гексаметилендіаміну (HMDA) складу  $\text{SO}_2 \cdot 2\text{HMTA}$ ,  $5\text{SO}_2 \cdot 4\text{HMTA}$ ,  $2\text{SO}_2 \cdot 5\text{HMDA}$ ,  $4\text{SO}_2 \cdot 5\text{HMDA}$  та  $5\text{SO}_2 \cdot 4\text{HMDA}$ . Дуже важливо, що використання методів рН-, редокс- і кондуктометрії, дані яких підтверджують і доповнюють один одного, дозволяє автору отримати несуперечливу і об'єктивну інформацію про склад амонієвих сполук, що утворюються у досліджених системах.

Виявлено також, що продукти N,N-діалкілування моноетаноламіну (MEA), подібно його циклічному аналогу морфоліну (Mf), знижують поглинальну спроможність таких сполук щодо  $\text{SO}_2$ . Введення додаткової  $\text{H}_2\text{N}$ -групи (замість  $\text{HO}$ -) до молекули MEA призводить до двоокисної основи – етилендіаміну (EDA), що підвищує поглинальну ємність отриманої сполуки по відношенню до  $\text{SO}_2$  у 1,5 рази. Подальше збільшення числа  $\text{H}_2\text{N}$ -груп, шляхом введення до молекули EDA додаткового аміноетиленового фрагменту (замість гідрогену  $\text{H}_2\text{N}$ -груп), знижує відповідну ємність до співвідношення S:N=2:3. У випадку поліетиленполіаміну (PEPA, 90% гептаміну), досягається лише співвідношення S:N=1:2. Встановлено, що величини відносної гідролітичної стійкості ВГС етаноламонієвих сульфідів зменшуються з ростом температури та симбатні величинами  $\text{pK}_a$  відповідних етаноламінів. Визначено молекулярний та іонний склад сполук, що утворюються в досліджуваних системах, а виявлені кореляції дозволяють без проведення додаткових розрахунків здійснювати якісну оцінку ефективності зв'язування  $\text{SO}_2$  в амонієві сульфіді, що може бути корисним при розробці методів санітарної очистки повітря від  $\text{SO}_2$ , регенерації хемосорбентів та утилізації продуктів сорбції.

Дуже цікавим, на мій погляд, є встановлена пошукувачем залежність складу та ВГС асоціатів (утворених при взаємодії  $\text{SO}_2$  з амідами) від їхніх електронних характеристик. Так, при переході від сечовини (Ur) до ThioUr спостерігається підвищення міцності зв'язування у сполуки аніонного типу і зниження такої у продукти молекулярного типу. На прикладі малондіаміду показано, що N,N'-диметилювання діамідів дикарбонових кислот призводить до зниження ВГС сполук аніонного типу і підвищення ВГС продуктів молекулярного типу, на відміну від відповідних сполук Ur. Відмітно, що N-алкілування етилендіаміну (EDA) з утворенням N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміну (TMEDA) та піперазину (Pz) призводить до часткового інгібування сульфоокиснення сірчистих сполук. Збільшення числа аміногруп шляхом введення до молекули EDA додаткового аміноетиленового фрагменту замість амінного (з утворенням DETA) також

спричинює часткове пригнічення вказаних процесів. При цьому, поліетилен-поліаміни складу  $\text{NH}_2(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{H}$  ( $n=4-6$ ) зв'язують  $\text{SO}_2$  в амонієві сульфіти, які не піддаються окисненню киснем повітря.

У невеличкому розділі 5 (28 с.) обговорюються дуже важливі особливості хемосорбції  $\text{SO}_2$  водою та водними розчинами  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{BOO}$  за статичних умов. З використанням рН-метрії визначені чисельні значення термодинамічної константи, яка відповідає «фізичному» розчиненню  $\text{SO}_2$  у воді. Побудовано діаграми компонентного складу водних розчинів  $\text{SO}_2$  залежно від його загального вмісту. Отримано концентраційні залежності ефективної константи  $H_{S(IV)}^*$  у системі  $\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$  та зроблено оцінку вкладу гідросульфід- і піросульфід-іонів у величину  $H_{S(IV)}^*$ . Отримано залежності констант  $H_{\text{SO}_2}$  і  $H_{S(IV)}^*$ , дисоціації  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та димеризації аніону  $\text{HSO}_3^-$  від іонної сили розчину, а розроблена математична модель гетерогенної рівноваги газ-рідина дозволила автору розрахувати компонентний іонно-молекулярний склад системи  $\text{SO}_2$ -етаноламін- $\text{H}_2\text{O}$  з урахуванням наявності у системах піросульфід-іонів та амонієвих солей сульфур(IV)вмісних оксианіонів. Проведено оцінку відносної стійкості амонієвих гідросульфідів і піросульфідів, що утворюються у вивчених системах. Як показник ефективності зв'язування  $\text{SO}_2$  хемосорбційними системами, разом з константами стійкості амонієвих солей рекомендується використовувати ефективну константу (Генрі)  $H_{S(IV)}^*$ . Встановлено, що на розчинність  $\text{SO}_2$  у водних розчинах етаноламінів впливають їхні основність та гідратаційні властивості, рН розчину і  $p_{\text{SO}_2}$ . Зроблено висновки, що у результаті процесів гідролітичної трансформації органічної основи у присутності  $\text{SO}_2$  утворюються сполуки, в яких відбувається ковалентне зв'язування атома сульфуру з атомом карбону (НМТА, 1,3,5-три-(алкіл)гексагідротриазин) або нітрогену (тіокарбамід), або  $\text{SO}_2$  виступає як каталізатор (ацетамід) та ініціатор полімеризації (акриламід). Дані реакції спрощують методи отримання відомих сполук і дозволяють синтезувати нові, які можуть бути перспективними фармацевтичними препаратами, компонентами буферних розчинів для проведення біологічних і біохімічних досліджень тощо. Наявність зони буферної дії водних розчинів  $\text{N}$ -(2-гідроксиетил)похідних амінометансульфо кислоти (AMSA) дозволяє підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН.  $\text{N}$ -алкілювання AMSA призводить до зміни знаку температурних залежностей  $\Delta H$  і  $\Delta S$  дисоціації в ізоелектричній точці на протилежний. Посилення електродонорних властивостей алкільного замісника у атома нітрогену амінометансульфо кислот призводить до збільшення кутів нахилу залежностей  $\Delta H(T)$  і  $\Delta S(T)$ , що, в свою чергу, негативно позначається на  $\Delta G(T)$ -залежності і зазначена дія частково послаблюється за рахунок ентальпійно-ентропійної компенсації.

Розділ 6 (44 с.), присвячений хімічним трансформаціям N,O-, N,S- і N-BOO у системах з SO<sub>2</sub>, вражає своєю глибиною, всебічністю та ефективністю рішення завдань, що поставлені. Так, у результаті процесів гідролітичної трансформації органічної основи утворюються сполуки з ковалентними зв'язками C-S (НМТА, 1,3,5-три-(алкіл)гексагідротриазин), або C-N (тіокарбамід), або SO<sub>2</sub> виступає як каталізатор (ацетамід) або ініціатор полімеризації (акриламід). Такі підходи помітно спрощують не лише методи отримання відомих сполук, але дозволяють удосконалювати нові, які можуть бути перспективними фармацевтичними препаратами, компонентами буферних розчинів для проведення біологічних і біохімічних досліджень, тощо. З іншого боку, наявність зони буферної дії водних розчинів N-(2-гідроксиетил)похідної AMSA дозволяє підтримувати кислотність середовища в області фізіологічних значень рН. При цьому, слід відзначити, що N-алкілування AMSA призводить до зміни знаку залежностей  $\Delta H-\Delta S$  дисоціації в ізоелектричній точці на протилежний. Посилення електронодонорних властивостей замісника у атома нітрогену амінометансульфоокислот призводить до збільшення кутів нахилу залежностей  $\Delta H-\Delta S$ , що, в свою чергу негативно позначається на залежності  $\Delta G-T$ .

У заключному розділі 7 (12 с.) викладені шляхи створення імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС) SO<sub>2</sub> і обговорюються результати дослідження антиоксидантної (АОА), протигрипозної (ПГА) та антистафілокової (АСА) активностей амінометан-сульфоокислоти (AMSA) та її N-похідних.

Виявлено, що хемосорбція SO<sub>2</sub> ІВХС на основі етаноламінів (ЕА) та РЕРА відбувається лише при наявності “вільної” води з утворенням на поверхні “онієвих” сульфатів, гідросульфатів та піросульфатів. Показано, що ІВХС на основі РЕРА має кращі захисні показники, ніж для таких, одержаних з використанням соди і ЕА а також імпорتنі аналоги марок “VION” та “Fiban”. Для отримання ІВХС кислих газів рекомендується використовувати продукти конденсації N-BOO з формальдегідом, комплекси ЕА з 3d-металами, а також солі ЕА з аміно- і багатоосновними кислотами.

Знайдено, що натрієві солі AMSA є практично нетоксичними сполуками, які в умовах визначення *in vitro* демонструють слабку АОА, помітно поступаючись типовим антиоксидантам, аскорбіновій кислоті та кверцетину. Водночас N-(2-гідрокси)-етил і 4-(N-феніламінометил)феніл похідні AMSA проявили здатність посилювати АОА кверцетину на 9,6% і 7,0%, відповідно. Для N-бензил-AMSA і N-(*трет*-бутил)-AMSA виявлена здатність пригнічувати репродукцію вірусів грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) та А/PR/8/34 (H1N1), що дозволяє рекомендувати зазначені сполуки як об'єкти для подальшого детального дослідження їхніх противірусних та антимікробних властивостей. Крім того, виявлено пригнічувальний вплив AMSA та її N-метил-, N-(2-гідроксиетил)-, N-бензил- та N-(*трет*-бутил)- похідних на ріст штамів *Staphylococcus aureus* ATCC 2592, *Staphylococcus aureus* 2781 та

*Staphylococcus aureus* Кунда з різним рівнем чутливості до антибіотиків. Встановлено, що рівень пригнічення росту мікроорганізмів AMSA та її N-похідними був вищим за дію референс-препарату (сульфаніаміду). Зроблено висновок, що вказані AMSA є перспективними для отримання ІВХС з антибактеріальними та противірусними властивостями.

Таким чином, «змістовна» частина дисертації викладена на 270 сторінках, а «допоміжні» розділи складають 165 сторінок, що може бути пояснено незвично великим, для подібного роду кваліфікаційних робіт, обсягом експериментальних даних. Разом з тим, тут є і недоліки автора в оформленні дисертації, оскільки в тексті нерідко зустрічаються невинуваті інтервали, повтори, а також недбало оформлені таблиці, графіки, діаграми і т.п.

Мої основні зауваження щодо змісту дисертації такі:

1. Назва (титул, тема) дисертації не відображає реальної «вибірки» таких важливих (крім алкіламінів) об'єктів дослідження, як етаноламіни, бензиламіни, діаміни, поліаміни, амід моно- і дикарбоксильних кислот, ароматичні і гетероароматичні аміни і амід, тіоамід, а також циклічні аналоги і похідні т.зв. "N-, N,O-, N,S- (і т.п.) вмісних органічних основ (-BOO)". Разом з тим, саме такі сполуки («реакційні серії») в багатьох випадках (Розділи 3-6) опинилися «ключовими» для виявлення основних закономірностей даного дослідження, а також висновків і положень, що виносяться на захист.
2. Обсяг даної дисертації, як кваліфікаційної наукової роботи, невинуватно великий. В значній мірі обговорювана праця подібна добротному і професійно узагальненому «отчёту о проделанной работе», в основу якого покладено глибокі, систематичні й оригінальні фундаментальні дослідження, що дозволили вирішити актуальні прикладні задачі, доведені до рівня виробництва відповідних матеріалів.
3. Важко погодитися з твердженням автора, що «...посилення електронноакцепторних властивостей N-замісника призводить до зниження впливу температури на значення термодинамічних функцій дисоціації», оскільки відсутні кількісні дані про вплив природи таких замісників на величини відповідних констант рівноваги або еквівалентні їм показники, визначені, наприклад, з рівняння Гаммета-Тафта або подібних кореляцій. Крім того, слід (особливо в подібних випадках) з великою обережністю ставитися до (так званої) «ентальпійно-ентропійної компенсації», оскільки відомо, що експериментально визначені в подібних системах величини  $\Delta H$  і  $\Delta S$  характеризуються помітною похибкою і в таких випадках доцільніше скористатися співвідношенням Екснера в координатах  $\ln K_{T_1} - \ln K_{T_2}$ , що дозволяє більш коректно оцінити «ізорівноважну температуру».
4. На жаль, з дванадцяти висновків дисертації, сформульованих здобувачем, лише два є такими. Решта «висновків», по суті, являють собою переказ викладеного в




підрозділах «Наукова новизна одержаних результатів» і «Практичне значення одержаних результатів» (с. 34-36).

Як видно, висловлені зауваження ні жодному разі не зачіпають принципових моментів представленої Р.Є.Хоמוю кваліфікаційною роботи, яка відповідає всім встановленим вимогам до докторських дисертацій, є безсумнівно завершеним і прекрасним науковим дослідженням, актуальність, фундаментальність, практична значущість і перспективність якого очевидні.

Переконаний, що автор обговорюваної дисертації Руслан Євгенійович Хома заслужено гідний присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

З щирими побажаннями подальших успіхів.

Завідуючий лабораторії каталітичного синтезу  
відділу молекулярної структури і хемоінформатики  
Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН  
України,  
академік НАН України, доктор хімічних наук, професор  Г.Л. Камалов

