

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу Хоми Руслана Євгенійовича
“Кислотно-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.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої наукової проблеми, яка полягає у встановленні оптимальної будови і фізико-хімічних властивостей реагентів для видалення оксиду сульфуру (IV) з повітря.

- **Актуальність проблеми.** Оксид сульфуру (IV) відноситься до небезпечних забруднювачів навколишнього середовища. Джерела цього отруйного газу мають природне (вулкани) та техногенне походження (теплоелектростанції, металургійні підприємства). Гранично допустима концентрація (ГДК) SO₂ робочої зони становить 10 мг·м⁻³. Оксид сульфуру (IV) – кислотний реагент, що взаємодіє з неорганічними та органічними основами, до яких відносяться аміни.

Зазвичай для видалення SO₂ з повітря використовують сполуки, які містять функціональні аміногрупи: первинні, вторинні, третинні та четвертинні. Такі групи можуть бути привиті до полімерних ланцюгів, як у випадку іонообмінних смол. На жаль, швидкість поглинання SO₂ такими сорбентами є досить невисокою. Це ж стосується й активованого вугілля, яке традиційно використовується для очищення повітря. Більш того, вуглецеві матеріали характеризуються невеликою адсорбційною ємністю відносно оксиду сульфуру (IV).

Більш ефективними є рідкі хемосорбенти, що містять алкіламіни та їхні похідні. До органічних реагентів, які зазвичай використовуються для зв'язування CO₂ і H₂S, відносяться заміщені етаноламіни – промислово доступні сполуки. Сполуки такого типу можуть бути застосовані й для поглинання SO₂. Слід зазначити, що наявні у літературі відомості, які стосуються хемосорбції водними розчинами алкіламінів оксиду сульфуру (IV), є небагаточисельними, несистематичними та суперечливими. Це, зокрема, зумовлено ефектом висолювання: при певній кількості реагенту у розчині розчинність газу зменшується. Таким чином, актуальною є проблема виявлення закономірностей фізико-хімічних процесів при взаємодії у розчинах оксиду сульфуру (IV) з амінами різної будови, які містять як гідрофільні, так і гідрофобні фрагменти. Не підлягає сумніву також актуальність проблеми встановлення чинників, що визначають природу, склад та властивості утворених продуктів. Такими продуктами можуть бути сульфіти, гідросульфіти, піросульфіти або аддукти.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в рамках тематик Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України.

Мета та задачі дослідження. Мета роботи полягала у встановленні закономірностей взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами та їх похідними у водних розчинах, а також у визначенні чинників, які впливають на склад, будову та фізико-хімічні властивості продуктів такої взаємодії. У роботі було вирішено **задачі**:

- дослідження кислотно-основної взаємодії SO_2 з алкіламінами та їх похідними у водному середовищі, виділення з розчинів утворених продуктів, встановлення їх складу та будови;
- виявлення чинників, які впливають на склад, будову, стійкість та кислотно-основні характеристики утворених речовин;
- розробка імпрегнованих волокнистих хемосорбентів для очищення газоповітряної суміші від SO_2);
- визначення біологічно активних сполук.

Об'єктами дослідження слугували процеси, які відбуваються при взаємодії оксиду сульфуру (IV) з алкіламінами у водних розчинах, а також закономірності хемосорбції SO_2 N-вмісними органічними основами, нанесеними на волокнисті матеріали.

Предметом дослідження був взаємозв'язок структура – властивості у рядах алкіламінів, їхніх амонієвих солей з сульфурвмісними оксианіонами, а також у рядах асоціатів, клатратів і N-алкілованих похідних амінометансульфоїкислоти.

Для вирішення поставлених задач застосовували ряд фізико-хімічних **методів** із застосуванням сучасного обладнання. Використано, зокрема, рентгеноструктурний і рентгенофазовий аналіз, КР-спектроскопію, ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопію, кондуктометрію тощо.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше синтезовано 20 нових амонієвих солей з сульфурвмісними оксианіонами і три ван-дер-ваальсових клатрати, виявлено вплив основності та гідрофільно-гідрофобних властивостей амінів на склад виділених речовин у 35 системах SO_2 – алкіламін – H_2O – O_2 .

Вперше встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у 23 системах оксид сульфуру (IV) – алкіламіни – вода. Для цього використовували методи рН-, редокс- і кондуктометрії. Показано, що взаємодія SO_2 з алкіламінами у водному середовищі призводить до утворення сульфітів, гідросульфітів, піросульфітів та змішаних солей.

Розроблено метод синтезу сульфамінової кислоти, який, на відміну від відомих, не передбачає застосування агресивних реагентів. Запропоновано новий оригінальний метод синтезу N-алкілованих похідних амінометансульфоїкислоти, за яким отримано 5 нових сполук.

Вперше встановлено будову 14 амонієвих солей з сульфурвмісними оксианіонами, результати досліджень задепоновано у базі структурних даних Кембриджського університету.

Оцінено межі рН буферної дії водних розчинів амінометансульфоїкислоти та шести її N-похідних. Розроблено моделі рідинної та газорідинної рівноваги у системах SO_2 – алкіламін – H_2O . Вперше виявлено внески хімічної та фізичної складових до розчинності оксиду сульфуру (IV) у водних розчинах етаноламінів. Встановлено, що зі

зменшенням основності амінів і підвищенням ступеня їхньої гідратації константа висолювання для фізичної сорбції SO_2 знижується.

Показано, що деякі похідні амінометансульфокислот пригнічують репродукцію вірусів грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) та А/PR/8/34 (H1N1), а також характеризуються протимікробною активністю по відношенню до штамів стафілококу з різним рівнем чутливості до антибіотиків.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено нові методи синтезу амінометансульфокислоти та її похідних, які характеризуються антивірусною активністю. Ці сполуки можуть використовуватись також як компоненти буферних розчинів для підтримання кислотності середовища в області фізіологічних значень рН у біологічних і біохімічних дослідженнях.

Розроблено респіратор для поглинання токсичних газів і респіратор для уловлювання кислих газів з індикацією “спрацьовування” протигазового фільтра. Респіратор, випуск якого налагоджено на Дослідному виробництві ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України (м. Одеса), призначений для застосування на підприємствах хімічної промисловості, металургії та теплоенергетики.

Результати, отримані у роботі, можуть бути використані для розробки фільтрів санітарного очищення повітря з метою запобігання потрапляння SO_2 у довкілля. Результати дисертаційної роботи захищені двома патентами України на винахід та двадцятьма патентами України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Автором теоретично обґрунтовано та сформульовано мету і задачі дослідження, проаналізовано літературні дані. Здобувачем особисто або у співавторстві з колегами проведено експериментальні дослідження. Дисертант здійснював математичну обробку експериментальних даних, інтерпретацію та узагальнення отриманих результатів. Переважну більшість статей та патентів написано автором особисто.

Роботу **апробовано** на ряді вітчизняних та зарубіжних конференцій, тематика яких відповідає профілю дисертації. **Опубліковано** 41 статтю у фахових виданнях, з них 20 – у журналах, які індексуються у базах даних Scopus та/або Web of Science. Загальний об’єм дисертації становить 427 сторінок, а об’єм основної частини, яка містить 104 рисунків та 67 таблиць, – 270 сторінок.

У першому розділі дисертації наведено аналіз літературних даних, висловлено критичні зауваження автора щодо деяких положень, які наводяться у відомих роботах, підкреслено, зокрема, відсутність комплексного підходу до досліджень взаємодії SO_2 з амінами у водних середовищах.

Розглянуто електронну будову та кислотність за Льюїсом оксиду сульфуру (IV), хемосорбцію SO_2 водою і аміаком, зокрема гідратацію SO_2 , його молекулярні комплекси з азотовмісними основами, методи синтезу SO_2 -вмісних комплексів та їх властивості. Особливу увагу приділено взаємодії SO_2 з органічними основами, зокрема іммобілізованими на пористих носіях, таких як кремнезем. Слід відзначити, що хемосорбція на таких матеріалах

супроводжується окисненням сульфідів до сульфатів (у промисловості таке окиснення здійснюють при високих температурах та при наявності каталізатору). Для десульфуризації газів утворення оксиду сульфуру (VI) є небажаним, деякі аміни використовують як інгібітори окиснення SO_2 . Зазначається, що дані, які стосуються хімізму утворення різноманітних продуктів взаємодії в системах SO_2 – амін – вода та SO_2 – амін – вода – кисень, а також впливу на їхню будову природи аміну та розчинника, є небагаточисельними та суперечливими. Суттєвою проблемою є утилізація продуктів хемосорбції. Не досліджено фізико-хімічні характеристики, а також функціональні властивості таких продуктів, наприклад, біологічну активність. Така інформація була б корисною з точки зору практичного застосування речовин, які утворюються при хемосорбції оксиду сульфуру (IV).

У другому розділі перелічено реактиви та матеріали, які використовували для досліджень, наведено методики синтезу сульфурвмісних солей амінів та ван-дер-ваальсових клатратів, надано інформацію щодо елементного складу цих сполук, наведено методики досліджень, зокрема спектроскопічних та рН-метрії. Увагу акцентовано на оцінці антиоксидантної, противірусної та протимікробної дії синтезованих сполук.

Третій розділ присвячено з'ясуванню впливу будови органічних основ на склад амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів. Розглянуто системи SO_2 – алкіламіни – вода, SO_2 – бензиламіни – вода, SO_2 – етаноламіни – вода, SO_2 – аміногунідин – вода тощо. Встановлено, що взаємодія у системах SO_2 – амін – H_2O – O_2 призводить до утворення амонієвих солей сульфурвмісних оксианіонів, якщо pK аміну перевищує 4.6. Основи, які характеризуються більшими значеннями pK , утворюють ван-дер-ваальсові клатрати. Біпіридил та трибензиламін не сприяють окисненню SO_2 киснем повітря. Встановлено взаємозв'язок між параметрами, які характеризують основність (pK) та гідрофільно-гідрофобні властивості аміну з однієї сторони, та хімічним складом речовин, які утворюються у вказаній системі, – з іншої. Вказані параметри впливають на спроможність аміну посилювати або гальмувати окиснення SO_2 . Такий взаємозв'язок проілюстровано на рис. 3.23.

Запропоновано схему вільнорадикального “автоокиснення” у системах SO_2 – амін – H_2O – O_2 . На прикладі систем з N,N,N',N' -тетраметилетиленді-аміном, піперазином та діетилентриаміном показано, що окиснення SO_2 включає стадію утворення амонієвих дитіонатів.

Встановлено, що для переважної більшості кристалічних зразків сульфідів, дитіонатів та сульфатів, притаманна шарувата структура з тривимірною системою Н-зв'язків. Показано, що зі зниженням емпіричної функції, яка характеризує основність та гідрофільність-гідрофобність амінів, зменшується відносна термічна стійкість їхніх сульфатних солей.

У четвертому розділі розглянуто склад та стійкість продуктів взаємодії у системах SO_2 – амін – H_2O . За даними кондуктометричних досліджень встановлено, що у певній області концентрацій дисоціація сірчистої кислоти є ендотермічним процесом. Із застосуванням методів рН, редокс- і кондуктометрії, дані яких підтверджують і доповнюють один одного, встановлено склад продуктів хемосорбції SO_2 водними розчинами амінів. Знайдено утворення сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів, а в області високих концентрацій SO_2 – аддуктів.

Показано, що N,N-діалкілування моноетаноламіну або укладення його у морфолін призводить до зниження поглинальної спроможності отриманих сполук щодо SO_2 . Введення додаткової NH_2 -групи замість -ОН до молекули моноетаноламіну (утворення етилендіаміну) призводить до підвищення поглинальної спроможності одержаної сполуки по відношенню до SO_2 , а подальше збільшення числа NH_2 -груп – знижує. Для поліетиленполіамінів досягається лише співвідношення S : N = 1 : 2. Виявлені кореляції між даними рН-метрії та стійкістю амонієвих сульфідів дозволяють попередньо оцінювати ступінь перетворення SO_2 у сульфіді.

Встановлено залежність складу та стійкості асоціатів SO_2 з амідами від їхніх електронних характеристик. Показано, що N,N'-диметилювання діамідів дикарбонових кислот призводить до зниження стійкості сполук аніонного типу і підвищення стійкості продуктів молекулярного типу.

N-алкілування етилендіаміну призводить до пригнічення окиснення сірчистих сполук, аналогічний ефект спостерігається при збільшенні числа аміногруп. Це також спричинює часткове пригнічення вказаних процесів. Поліетиленполіаміни зв'язують SO_2 у сульфіді, які не окиснюються киснем повітря.

П'ятий розділ присвячено вивченню закономірностей хемосорбції оксиду сульфуру (VI) аміновмісними водними розчинами. Побудовано діаграми компонентного складу цих розчинів залежно від загального вмісту SO_2 . Розроблено математичну модель рівноваги газ – рідина з використанням даних рН-метрії. Така модель дозволяє розрахувати компонентний іонно-молекулярний склад систем, що включають оксид сульфуру (IV) та аміни, з урахуванням наявності у системах піросульфід-іонів та амонієвих солей S-вмісних оксианіонів. Оцінено стійкість утворених гідросульфідів і піросульфідів. Для такої оцінки рекомендовано використовувати ефективну константу Генрі (на відміну від істинної величини, така константа застосовується за відсутності умов постійної іонної сили). Встановлено фактори, які впливають на розчинність SO_2 у водних розчинах етаноламінів.

У шостому розділі розглянуто хімічні перетворення органічних основ при їх взаємодії з оксидом сульфуру (IV). Показано, що при гідролізі амінів у присутності SO_2 утворюються сполуки, в яких відбувається ковалентне зв'язування атома S з атомом карбону або нітрогену. З іншої сторони, SO_2 виконує функцію ініціатору полімеризації, як у випадку акриламідів. Це

дозволяє спростити синтез відомих сполук та отримати нові функціональні матеріали. Розроблено методики синтезу сульфамату метиламонію, амінометансульфокислот, N-метиламінометансульфо кислоти тощо. Встановлено, що при застосуванні в якості вихідних сполук амінів з pK 9.3-10.7, значення pK отриманих амінометансульфокислот є меншими (8.8-10). Якщо pK вихідних основ становить 4.6-8.1, величини pK синтезованих кислот, навпаки, є більшими (5.5-8.2).

Встановлено, що водні розчини N-(2-гідроксиетил)похідної амінометансульфо кислоти характеризуються буферними властивостями. Це дозволяє підтримувати кислотність на рівні фізіологічних значень рН. Зі зростанням ступеня протонування аміногруп, буферна ємність сполук з N-алкільними похідними збільшується, а з N-арил похідною – зменшується.

У розділі 7 розглядаються прикладні аспекти використання синтезованих сполук. Перш за все, доведено перспективність застосування поліетиленполіаміну для виготовлення респіраторів, призначених для поглинання SO_2 . Їх виготовлення передбачає просочення вказаною речовиною волокнистої полімерної основи. Хемосорбція відбувається лише при підвищеній вологості, яка забезпечується при диханні. При поглинанні SO_2 утворюються нелеткі сульфіти, гідросульфіти та піросульфіти. Показано, що такі хемосорбенти мають кращі показники у порівнянні з матеріалами, отриманими зі застосуванням соди або етаноламінів, а також із імпортною продукцією “VION” та “Fiban”. В якості реагентів, нанесених на волокна, рекомендовано застосовувати також продукти конденсації N-вмісних органічних основ з формальдегідом, комплексні сполуки етаноламінів з 3d-металами, а також солі етаноламінів з амінокислотами і багатоосновними кислотами. Отримано хемосорбенти, які надають можливість візуального детектування аналітичного сигналу. Іншими словами, при насиченні хемосорбенту індикаторний шар змінює колір.

Встановлено, що синтезовані натрієві солі амінометансульфокислот є практично нетоксичними сполуками (V клас безпечності за класифікацією К.К. Сидорова). Для них характерною є слабка антиоксидантна активність. Проте N-(2-гідрокси)етил і 4-(N-феніламінометил)феніл похідні амінометансульфо кислоти посилюють антиоксидантні властивості кверцетину. Показано, що деякі похідні амінометансульфо кислоти пригнічують репродукцію вірусів грипу А/Гонконг/1/68 (H3N2) та А/PR/8/34 (H1N1). Рекомендовано подальше дослідження противірусних та антимікробних властивостей таких сполук.

Виявлено пригнічувальний вплив амінометансульфо кислоти та деяких її похідних на ріст штамів золотистого стафілококу. Встановлено, що рівень пригнічення росту мікроорганізмів є вищим за дію сульфаміаміду. Таким чином, синтезовані сполуки є перспективними для отримання хемосорбентів з антибактеріальними та противірусними властивостями.

Висновки є адекватними змісту дисертації.

Варто зазначити, що дисертація не позбавлена **недоліків**, які наведені нижче.

- Літературний огляд є цікавим з пізнавальної точки зору, проте деяку його частину займає загальновідома інформація, яку викладено у підручниках (наприклад, електронна конфігурація SO_2). Огляд також містить посилання на статті автора, у яких викладено результати саме цієї дисертації. Слід також зазначити, що у дисертації практично відсутні посилання на статті 2017-2019 років за виключенням робіт автора. Деякі підрозділи не носять критичний характер, наприклад, пункт 1.2.3. “Процеси взаємодії NH_3 з SO_2 ”. У пункті 1.2.2 “Йон-молекулярні реакції у водних розчинах SO_2 ” зазначається, що “... процес хемосорбції оксиду сульфуру з водою має достатньо складний механізм, що потребує додаткових досліджень”. Залишається невідомим, які саме аспекти взаємодії SO_2 та води потребують досліджень.
- Розділ 2. Дані, отримані вимірюванням електропровідності розчинів кондуктометром є не дуже коректними, оскільки поляризація електродів обумовлює помилки (у випадку платини, сумарний потенціал двох електродів становить 1.8 В). Зі зростанням концентрації розчину (зменшення опору) помилка вимірювань зростає. Для таких досліджень слід було б використовувати імпедансну спектроскопію.
- У висновках до розділу 2 йдеться, що “Розроблено методики рН-, редокс- і кондуктометричного дослідження рідинної та газорідинної рівноваг у системах оксид сульфуру (IV) – алкіламін – вода”. Розробку таких методик, безумовно, слід віднести до досягнень автора. Проте у загальних висновках ці методики чомусь не згадуються. Більш того, слід було навести детальний опис редокс- та кондуктометричних досліджень. Це є дуже важливим, оскільки для редокс-титрування первинних, вторинних та третинних амінів застосовують різні підходи.
- Розділ 3. Рис. 3.13, 3.15 та інші не є інформативними, оскільки відсутні позначення тих або інших атомів. У таблиці 3.21 міститься такий загадковий термін як “дихання кільця”.
- Розділи 4 та 5 містять велику кількість символів, проте їх перелік у дисертації не наведено. Це дуже утруднює сприйняття матеріалу.
- Розділ 4. Необхідно було обґрунтувати застосування саме рівняння Шидловського замість співвідношення Фуосса та Крауса. Окрім того, наявність максимумів на кривих титрувань (наприклад, рис. 4.5) пояснюється з позицій утворення різних солей. Інформацію про їх склад наведено у попередньому розділі. Було б набагато легше зорієнтуватися, якби у розділі 4 містилися відповідні посилання на рисунки або таблиці розділу 3.

Розділ 5. Коефіцієнти А, В та С у рівняннях 5.22 та 5.24 мають розмірність, яку не вказано у табл. 5.1. Це ж стосується й коефіцієнтів рівняння 5.37, що наведені у табл. 5.3, а також параметрів інших емпіричних рівнянь, які представлені у цьому розділі та розділі 6. На

одному з рисунків 5.2 відсутня вісь абсцис. Підпис до рисунку 5.11 (рН-метричні криві титрування води...) є некоректним. На мій погляд, більш доречним був би підпис: "Залежність рН водного розчину, що містить оксид сульфуру IV, від концентрації останнього".

- Розділ 6. Рис. 6.22. Для більш точного розрахунку вмісту іонних компонентів варто було проаналізувати розчин методом потенціометричного титрування із застосуванням ще й розчину кислоти.
- Розділ 7. Як правило, концентрація діоксиду вуглецю у викидах металургійних підприємств значно перевищує вміст SO_2 . Залишається невідомим, який газ буде переважно поглинати хемосорбент.
- Текст дисертації містить помилки та невдалі висловлювання, наприклад "згідно розрахункам" (ст. 42), "взаємодія SO_2 з аміаком призводить до сульфату амонію" (ст. 47), "не залежно від сполуки" (ст. 70), "пневматичне шяхом барботуванням" (ст. 79). " 150мг/м^3 " (ст. 80), "очевидно" (ст. 155) тощо.

Вказані зауваження не є принциповими та не знижують наукову та практичну значимість роботи, яка, в загальному, справляє позитивне враження.

Дисертаційна робота **Хоми Р.Є.** є закінченим науковим дослідженням, яке за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів та повнотою викладення матеріалів в опублікованих працях повністю відповідає вимогам п. 11 "Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567. Дисертація та автореферат оформлені у відповідності з вимогами, які висуваються до докторських дисертацій. Автореферат є ідентичним за змістом дисертації. Дисертація відповідає профілю спеціальності 02.00.01 "неорганічна хімія", а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за цією спеціальністю.

Старший науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
д.х.н., ст.н.с.

Підпис Ю.С. Дзязько засвідчую
в.о. вченого секретаря Інституту, к.х.н., ст.н.с.

Ю.С. Дзязько

Л.Б. Коваль