

## **РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК**

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Аніщенку Віктору Миколайовичу на підставі прилюдного захисту дисертації «Інверсійний трансфазний каталіз реакції фосфорилхлоридів з фенолами та структура реагентів» у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія 14 червня 2017 року, протокол № 3/3.

Аніщенко Віктор Миколайович 1987 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2009 році Донецький національний університет Міністерства освіти і науки України за спеціальністю «Хімія».

У 2012 році закінчив аспірантуру Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника відділу спектроскопічних досліджень Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України з листопада 2012 р. до теперішнього часу.

Дисертація виконана в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

**Науковий керівник:** Рибаченко Володимир Іванович, доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник відділу спектроскопічних досліджень Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

Здобувач має 11 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 5 статей в наукових фахових виданнях, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патент України, в тому числі:

1. DFT calculation and assignment of vibrational spectra of aryl and alkyl chlorophosphates / V. N. Anishchenko, V. I. Rybachenko, K. Yu. Chotiy, A. N. Redko // Cent. Eur. J. Chem. – 2014. – Т. 12, № 2. – Р. 153–163.

2. Кинетика взаємодіяння дифенілхлорфосфата с 4-нітрофенолят-іоном в умовах інверсійного міжфазного катализа / В. Н. Анищенко, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Теорет. и эксперим. химия. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 159–162.
3. Применение инверсионного трансфазного катализа для реакций фосфорилирования фенолов / В. Н. Анищенко, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Научные труды Донецкого Национального Технического Университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 23, № 2. – С. 97–104.

### **Офіційні опоненти:**

**Шендрик Олександр Миколайович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, професор, декан хімічного факультету Донецького національного університету імені Василя Стуса, **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. У літературному огляді значну увагу приділено гомофазним методам синтезу органічних фосфатів. В той же час, практично немає критичного аналізу з кінетики трансфазнокаталітичних реакцій і майже відсутні відомості щодо квантово-хімічних розрахунків.

2. У роботі запропоновано розширену кінетичну модель ІТК реакції фосфорилування 4-нітрофенолят іону хлордифенілфосфатом (рис. 3.8, с.63) і виконано її аналіз в рамках квазістаціонарного наближення Боденштейна. Оскільки кінцевий вираз для швидкості процесу виявився малоприматним для практичного використання, автор провів спрощення шляхом нехтування окремими його членами, тобто, фактично, видалив з наведеної кінетичної моделі окремі елементарні реакції. Цікаво було би побачити, що в ній залишилось у кінцевому варіанті.

3. Рівняння 3.29а та 3.29б описують початкову стадію реакції, коли концентрацією тетрафенілпірофосфату можна знехтувати. Не ясно, однак, за якими критеріями визначався цей початковий етап.

4. В кінетичних роботах з трансфазного каталізу, як правило, важко отримати переконливі докази на розмежування екстракційного і інтерфазного механізмів. Не все, на мій погляд, у цьому напрямку вдалося зробити і автору даного дослідження.

5. ІЧ спектри частини синтезованих арилдифенілфосфатів зареєстровано в таблетці KBr, а інших методом рідкої плівки. Коректність їх співставлення не очевидна і потребує додаткових пояснень.

6. При проведенні квантово-хімічних розрахунків ізотропних ядерних екранувань не було аргументовано вибір на користь континуальної моделі середовища РСМ та атомних радіусів з топологічної моделі UANF та продемонстровано вплив наявності молекули розчинника в явному вигляді.

7. Дисертація і автореферат в цілому добре написані і вичитані автором, але маються, звичайно, певні неточності. Так, у підписах рис. 3.1 і 3.2 зазначено, що на них представлено «Зростання концентрації ... від часу». В кінетиці – це просто кінетичні криві. Підрозділ 3.2.1.2 називається «Вивчення впливу функціоналу та базисного набору на точність розрахунку...». Ясно, що йдеться не про вплив, а про залежність результатів розрахунків від типу обраного функціоналу. Слова «реакцій взаємодії» у контексті першого речення підрозділу 3.2 (с. 73) є одне і теж. У висновку 7 читаємо «Знайдено стійкі конформери...». Точніше, мабуть, встановлено структуру конформерів.

**Манк Валерій Венямінінович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія, професор кафедри технології жирів та парфумерно-косметичних продуктів Національного університету харчових технологій, **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. З роботи не ясно чому як каталізатори були використані піридин N-оксиди, а не більш високо основні відповідні піридини.

2. В низці використаних піридин N-оксидів вочевидь відсутній звичайний піридин N-оксид, який є родоначальником цього ряду, а крім того логічно

вписується між 4-хлорпіридин N-оксидом та 4-метилпіридин N-оксидом за величиною константи основності.

3. Окремі ІЧ спектри аридифенілфосфатів зареєстровані для занадто концентрованих зразків, що заважає коректному визначенню хвильових чисел окремих смуг поглинання.

4. З тексту роботи не ясно які коефіцієнти розподілу піридин N-оксидів було використано при проведенні обробки кінетичних даних реакцій фосфорилування.

5. В роботі наголошується на необхідності врахування наявності всіх можливих конформерів аридифенілфосфатів для коректного аналіз ЯМР спектрів, але не продемонстровано вплив цього фактору на коефіцієнт кореляції між теоретичними величинами ізотропних ядерних екранувань та експериментальними хімічними зсувами.

6. Автору слід було більше уваги приділити практичній значущості отриманих результатів виповненої роботи.

7. У роботі є помилки та похибки стилю.

#### **На дисертацію та автореферат надійшли відгуки:**

*1. Відгук за підписом професора кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка доктора хімічних наук, професора О.В. Іщенка.*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Однак до тексту автореферата є зауваження: з тексту автореферата залишається не зрозумілим умови перебігу реакції ХФ із 4-нітрофенолят іоном (1) у кінетичній області. З недоліків автореферату слід відзначити наявність деяких помилок, наприклад *рис. 9* (стор. 8) слід читати як *рис. 8*.

2. Відгук за підписом завідувача відділом фізико-хімічних досліджень Інституту органічної хімії НАН України доктора хімічних наук, старшого наукового співробітника О. Б. Роженка.

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Здобувач стверджує, що предметом дослідження є кінетика, а об'єктом – каталіз. На мою думку, об'єктом дослідження слід вважати щось матеріальне, наприклад, каталізатори або продукти реакції, а предметом дослідження якраз є і кінетика, і її каталіз.
2. В тексті автореферату є ряд орфографічних помилок: трапляються англіцизми: «в ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) ЯМР спектрах» замість «в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$ » (с. 2); «фосфат аніону» замість «фосфат-аніону» (с. 5), «швидкість визначальною стадією» замість «стадією, що визначає швидкість» (с. 8,15); «хлор дифеніл фосфату» замість «хлордифенілфосфату» (с. 10) тощо; прізвища в родовому відмінку повинні закінчуватись на «а»: «наближення Боденштейна», а не «Боденштейну»; «рівнянням Ейрінга», а не «Ейрінгу» (с. 9); «енергія активації Гіббса», а не «Гіббсу» (с. 11); «Оскільки проведення квантово-хімічних розрахунків вимагає правильного вибору методу моделювання, то **було виконано методів**» (див. с. 9) – очевидно, тут чогось бракує; розширена схема реакція зображена на рис. 8, а не на рис. 9 (с. 8).
3. Викликає сумнів критерій вибору квантово-хімічних методів за їх здатністю відтворювати ІЧ спектри, та і взагалі необхідність проведення такого широкого порівняння методів. Випробування великої кількості поляризаційних функції (наприклад, 2df,p) у комбінації з малим за розміром базисним набором 6-31G теж не є виправданим. І, нарешті, для практичних розрахунків здобувач використовує зовсім інші рівні наближення (наприклад, PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/RI-PBE/def2-TZVPD).
4. Ні на рисунку, ні в тексті не вказано, які саме теоретичні і які саме експериментальні дані включені в кореляцію, зображену на рис. 12.

5. Твердження, що «збільшення акцепторних властивостей замісника призводить до зростання впливу неподілених пар електронів атома кисню в екранування ядра фосфору», з моєї точки зору, є теоретично необґрунтованим і ніяк не може слідувати із проведених розрахунків величин ізотропного екранування.

3. *Відгук за підписом головного наукового співробітника Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України доктора хімічних наук, професора Й. О. Опейди.*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. З тексту автореферату (висновок 2, стр. 15) не зрозуміло як концентрація каталізатора впливаючи на швидкість реакції не впливає на вихід продукта.

4. *Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Н. О. Водолазської.*

Відгук позитивний. Зауважень до автореферату не має.

5. *Відгук професора кафедри органічної хімії Донецького національного університету імені В. Стуса, доктора хімічних наук, професора І. В. Шпанька.*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Треба зауважити, що в авторефераті є похибки в нумерації рисунків, помилки в орфографії та стилі викладання тексту автореферату.

6. *Відгук за підписом кандидата хімічних наук, старшого наукового співробітника відділу хімії окислювальних процесів, вченого секретаря Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної*

*хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України Л. І. Базиляк і кандидата хімічних наук, старшого наукового співробітника цього відділу А. Р. Киці.*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Водночас, за авторефератом дисертаційної роботи можна зробити наступне зауваження: не вказано вихідні концентрації хлордифенілфосфату та 4-нітрофенолу при проведенні кінетичних досліджень. Окремі значення таких величин наведені на Рисунках 1-3, однак незрозуміло, чи вони є справедливими і для інших умов проведення експериментів. Відповідно, не вказано, чи досліджувався вплив вихідних концентрацій хлордифенілфосфату і 4-нітрофенолу на кінетику ІТК процесу, а також чи перевірялась адекватність рівняння 4 для концентрацій хлордифенілфосфату та 4-нітрофенолу відмінних від 0,1 моль/л.

7. *Відгук за підписом доктора фізико-математичних наук, професора, провідного наукового співробітника НТК «Інститут монокристалів» НАН України А. В. Лузанова.*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. У мене є лише одне запитання щодо розрахунків інфрачервоних (ІЧ) спектрів. Практикою квантово-хімічних розрахунків ІЧ давно встановлено, що для коливальних частот дещо покращені результати отримують після процедури масштабування усіх частот за допомогою деякого множника (scaling factor, звичайні значення – це 0,95-0,97 залежно від обраного базису АО та функціоналу). Чи розглядалась така можливість у роботі дисертанта?

2. З недоліків автореферату можна відзначити наявність деяких типографічних вад. Скажімо, на стр. 9, передостанній рядок знизу, у наборі напевно випущено деякі слова.

8. *Відгук за підписом професора кафедри теорії металургійних процесів та хімії Національної металургійної академії доктора технічних наук Л. В. Камкіної і доцента цієї ж кафедри кандидата хімічних наук Л. Є. Ісаєвої.*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. В роботі не визначена термодинамічна імовірність протікання представлених реакцій.
2. Чи проявляється селективність дії каталізатора?
3. Дія каталізатора пов'язана з прискоренням досягнення рівноваги, але не змінює положення рівноваги, тобто не збільшує вихід продукту. Це потребує пояснень.

9. *Відгук за підписом старшого наукового співробітника відділу фізико-хімії полімерів Інституту високомолекулярних сполук НАН України Т. Д. Ігнатової.*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Нажаль треба зауважити, що автореферат дисертації оформлений досить недбало, часто зустрічаються синтаксичні і орфографічні помилки, некоректні вирази, використовуються русизми, на сторінці 8 в тексті не правильноказано номер рисунка на якому подано розширену схему реакції. Побажання автору автореферату обережніше і ретельніше викладати такі цікаві і хороші наукові результати.

10. *Відгук за підписом старшого наукового співробітника Інституту хімії поверхні імені О. О. Чуйка НАН України кандидата хімічних наук А. Г. Гребенюка (не має печатки, підпис не засвідчено).*

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. Експериментальні величини вільної енергії активації відповідають 293 К, але автор не вказує якій температурі відповідають аналогічні теоретичні величини ( $\Delta G^*_{\text{теор}}$ ).



2. В авторефераті зовсім не згадується зміна величини вільної енергії Гіббса при переході з одної фази до іншої, що для розглянутої схеми є істотним при побудові енергетичної діаграми реакції (на жаль, жодної такої діаграми в тексті не наведено).
3. В тексті зустрічаються орфографічні помилки, обірвані фрази, а у списку опублікованих праць за темою дисертації в позиції **3** згадується не існуючий «Журн. теорет. експерим. хіміи».

**У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:**

1. Д.х.н., проф. **Решетняк О.В.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Але головне, мені видається, як раз одне таке вузьке місце в роботі, що не враховується колоїдного аспекту самої роботи. В будь якому випадку, оскільки відбувається постійне перемішування, то відбувається, як раз, гомогенізація самої системи. Мається на увазі, що дві фази перемішуються, і частинки кожної фаз розбиваються та зменшуються. Ясно, що система зостається емульсією, але наближається до гомогенності, і збільшення поверхні розділу фаз завдяки інтенсифікації перемішування розчину зазвичай буде на реакцію впливати. Тут ми бачимо дуже вже ідеалізовану модель. А коли вже переходити до якогось практичного застосування таких перетворень, звичайно, що треба вносити певні поправки, у зв'язку з тим, що я тільки що казав.

2. Д.х.н., проф. **Дібрівний В.М.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Що хотілося б відмітити по самій доповіді, відповіді які торкалися питань стосовно експерименту були на хорошому професійному рівні, в той же час коли вони торкалися фізико-хімічних параметрів, тоді хотілося, щоб дисертант глибше володів ситуацією.

3. Д.х.н., проф. **Обушак М.Д.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження.

Я б хотів іще сказати, якщо говорити про практичну значимість, то дійсно в розділі про практичне значення написано, що розроблено метод отримання органічних фосфатів, що мають широкий спектр використання в промисловості: антипірени, пластифікатори, змащувачі, екстрагенти, гербіциди. Звичайно, що все це декларативно. Може навіть статися, що саме ці речовини не можна так синтезувати. Може це не зовсім так, але можна сказати, що десь в тому напрямі, ця робота і буде мати практичне значення. Хоча знову ж виникає питання про інші хлорфосфати. Дисертант сказав, що був досліджений ще один хлорфосфат, але все одне питання сфери застосування цього способу є трошки туманним.

4. Д.х.н., проф. **Яремко З.М.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Єдине, що так буває інколи, що людина вміє гарно робити руками, але викласти, це на папері трошки важко. Якщо ви чули, тут в багатьох відгуках на автореферат і опоненти відмічали, що є дуже багато орфографічних помилок та таких технічних, що там пропало, а там журнал не так назвав.

5. Д.х.н., проф. **Солтис М.М.** доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія; зауваження:

Коли говорити про ідею роботи, то основна ідея роботи – це фаза. І в назві роботи «трансфазний». І суть провина також відобразити це. А воно в роботі так не підкреслено. То це інтенсивність струшування є, і коефіцієнт розподілу. І дуже добре, що підібраний каталізатор, який переносить. Справа в тому, що якщо є поверхня розділу, то є і орієнтація молекул на цій поверхні. Тим більше, що орієнтація повинна приводити до зміни

енергії активації, і треба чітко показати це. Все це не представлено на передньому плані.

**та присутні на захисті фахівці:**

д.х.н., проф. **Опейда Й.О.**, головний науковий співробітник відділу хімії окиснювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 14 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 8 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 14 членів ради,

«Проти» – немає,

недійсних бюлетенів – немає.

**ВИСНОВОК**

*спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10*

*Львівського національного університету імені Івана Франка*

*про дисертаційну роботу **Аніщенка Віктора Миколайовича «Інверсійний трансфазний каталіз фосфорилхлоридів з фенолами та структура реагентів»,***

*подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».*

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесу інверсійного трансфазного каталізу реакції між хлордифенілфосфатом та фенолят іонами в двофазній системі вода/дихлорметан в присутності піридин N-оксидів як каталізаторів та дослідженню спектральних властивостей арилдифенілфосфатів.

Роботу виконано у відділі спектроскопічних досліджень Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України відповідно до планів тем: «Інверсійний трансфазний каталіз нуклеофільних реакцій галоїдангідридів органічних кислот» (№ державної реєстрації 0109U008218), «Інверсійний трансфазний каталіз реакції конденсації біфункціональних хлорангідридів і фенолів» (№ державної реєстрації 0114U003224).

*Основні наукові результати, які здобувач одержав особисто:*

Вперше синтезовано хлорид, перхлорат та тетрафенілборат N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламініпїридинію. Будову отриманих сполук підтверджено методами ІЧ та ЯМР спектроскопії.

Встановлено сутність каталітичної дії пїридин N-оксидів в реакції фосфорилхлоридів з фенолят іонами в двофазній системі вода/дихлорметан та запропоновано схему процесу.

Обчислено кінетичні характеристики реакції хлордифенілфосфату з пїридин N-оксидами в дихлорметані.

Проведено фосфорилування фенолу, 4-метоксифенолу, 4-метил-фенолу, 4-хлорфенолу, 4-формілфенолу, 4-ціанофенолу та 4-нітрофенолу в двофазній системі методом ІТК. Структуру отриманих арилдифенілфосфатів проаналізовано з допомогою ІЧ та ЯМР спектроскопії.

*Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:*  
Достовірність виконаних досліджень базується на використанні сучасних методів дослідження хімічних реакцій (ІЧ та  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопії, квантово-механічних розрахунків), а також статистичній обробці результатів вимірювань.

Сформульовані у дисертації висновки на основі отриманих результатів досліджень є логічними та науково обґрунтованими, відображають основні наукові досягнення автора і є достовірними.

За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у періодичних фахових виданнях, 2 з яких входять до міжнародних наукометричних баз даних. Матеріали дисертації також представлені у тезах 6 вітчизняних та зарубіжних

конференцій.

*Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання:*

Отримані в роботі дані розширюють існуючі уявлення щодо перебігу процесу ІТК реакції фосфорилування фенолів в двофазній системі «вода/дихлорметан». Встановлено вплив структури каталізатора на швидкість процесу та вихід кінцевого продукту. Визначено оптимальні умови проведення синтезу арилдифенілфосфатів.

Обґрунтовано новий ефективний спосіб синтезу органічних фосфатів в екологічно дружніх умовах.

Отримані дані з впливу конформації арилдифенілфосфатів на їх спектральні характеристики та кореляційні рівняння, що пов'язують експериментальні хімічні зсуви та ізотропні екранування ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

Дисертаційна робота Аніщенка Віктора Миколайовича на тему «Інверсійний трансфазний каталіз реакції фосфорилхлоридів з фенолами та структура каталізаторів» є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати. В ній розв'язано важливу для фізико-органічної хімії задачу по створенню теоретико-експериментального підґрунтя для здійснення реакції фосфорилування фенолів в двофазній системі вода/дихлорметан з використанням піридин N-оксидів як каталізаторів.

Робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.04 – «фізична хімія»: п. 1 “Теорія хімічної будови. Вивчення будови хімічних речовин і проміжних частинок в хімічних процесах з використанням фізико-хімічних методів”, п. 2 “Теорія хімічних реакцій, кінетика й механізм реакцій у газах, рідинах, твердих тілах і молекулярно організованих системах”.

За актуальністю і перспективністю теми, рівнем виконання, науковою новизною одержаних результатів і достовірністю висновків, а також практичною цінністю робота відповідає вимогам пп. 9, 11, 13, 14 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету

Міністрів від 27 липня 2013 р., № 567 з подальшими змінами, а її автор, Аніщенко Віктор Миколайович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Головуючий на засіданні  
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,  
професор, д.х.н.

Каличак Я. М.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10  
професор, д.х.н.

Яремко З. М.

М.П. «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. засвідчую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доц.

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № \_\_\_\_\_

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ року.

Видано диплом \_\_\_\_\_

(серія, номер)

Начальник відділу \_\_\_\_\_

(прізвище, ініціали)