

До спеціалізованої вченої ради ДФ 35.051.111
у Львівському національному університеті
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію **Федишина Ореста Степановича**
“Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі
азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі”

подану до захисту до спеціалізованої вченої ради
на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність обраної теми дисертації.

Дисертаційну роботу Ореста Степановича Федишина присвячено дослідженню хіміко-аналітичних властивостей нових аналітичних реагентів – похідних 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу та азолідонів, які можуть стати альтернативою для високоселективного і чутливого спектрофотометричного і полярографічного визначення катіонів важких металів. З цього погляду похідні тіазолілазонафтолу викликають особливий інтерес, оскільки для них характерна висока стійкість комплексних сполук, проте порівняно невелика селективність взаємодії з іонами металів. Однак, тіазолілазобарвники легко піддаються модифікації, їхній синтез дешевий. Це, своєю чергою, дає змогу цілеспрямовано регулювати будову і властивості цих реагентів щодо спорідненості до різних аналітів.

Частину методик визначення катіонів важких металів розроблено у мікроекстракційному варіанті, що дає змогу зменшити використання органічних розчинників і тривалість аналізу, оптимізувати витрати, і добре узгоджується з концепцією зеленої хімії.

Крім того, важко оминати увагою важливе значення тіазолілазо-сполук та азолідонів для сучасної медицини, зокрема діагностики та терапії онкозахворювань.

З огляду на це дисертаційна робота О. С. Федишина, яка спрямована на дослідження оптичних і полярографічних властивостей нових похідних 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу та азолідонів, оптимізацію умов визначення катіонів важких металів з цими реагентами та розроблення простих, чутливих, селективних, економічно привабливих, експресних методик визначення у реальних об'єктах, є **актуальною**.

Актуальність дисертаційної роботи О. С. Федишина підтверджено також тим, що її виконано у відповідності з науково-тематичними планами і

державними бюджетними темами кафедр аналітичної хімії й органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (номери державної реєстрації 0116U001541, 0116U001541, 0122U001599 та 0122U001615). Крім того, частину досліджень виконано згідно із науковими програмами Вишеградського фонду в університеті Павла Йозефа Шафарика у Кошицях, Словаччина (01.09.2018–30.06.2019 р., № 51810283; 01.09.2019–30.06.2020 р., № 51910482).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації та наукова новизна одержаних результатів.

Детальне ознайомлення з дисертаційною роботою дає підстави стверджувати, що чітке формулювання мети роботи, використання різноманітних методів дослідження, а також всебічний аналіз літературних джерел та отриманих експериментальних і теоретичних результатів дали змогу О. С. Федішину успішно розв'язати поставлені завдання та сформулювати **обґрунтовані висновки**, що свідчить про **завершеність** дисертаційної роботи, а також про **достовірність отриманих результатів**.

Експериментальну частину роботи виконано на високому науковому рівні. Автор застосував такі методи дослідження: ^1H та ^{13}C ЯМР та кореляційну спектроскопію (COSY), ІЧ спектроскопію, флуоресценцію, спектрофотометрію в УФ та видимій ділянках спектру, екстракцію та мікроекстракцію, полярографію, комп'ютерне моделювання просторової будови молекул нових реагентів та комплексної сполуки з Pd. Використання сучасних і різноманітних методів експерименту дало змогу отримати надійні наукові результати.

У ході виконання дисертаційної роботи О. С. Федішиним **вперше** одержано низку важливих та цікавих наукових результатів:

– детально досліджено структуру та властивості нових похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу, отримано значення ефективних молярних коефіцієнтів поглинання у воді та в деяких органічних розчинниках, обчислено умовні константи кислотності цих реагентів;

– вивчено реакції низки іонів перехідних і шляхетних металів з новими реагентами – похідними 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу та азолідонами; встановлено утворення нових продуктів взаємодії реагентів з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Ir(IV) та Pd(II), визначено співвідношення компонентів та отримано значення ефективних молярних коефіцієнтів поглинання нових комплексних сполук.

Не викликає сумніву **практичне значення одержаних результатів**, насамперед:

– оптимізовано умови взаємодії Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Ir(IV) та Pd(II) з новими похідними 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу та азолідонами;

– розроблено п'ятнадцять нових простих, селективних і чутливих методик визначення іонів металів (чотири спектрофотометричні, дев'ять екстракційно-фотометричних та дві полярографічні методики). Екстракційно-фотометричні методики визначення Pd(II) та Cu(II) також розроблено у мікроекстракційному варіанті, що відповідає принципам зеленої аналітичної хімії;

– усі методики перевірено під час аналізу реальних зразків – стандартних сплавів, каталізатора, резистора, інтерметалідів, вітаміну B12. Показано, що нові методики за аналітичними характеристиками не поступаються, а в деяких випадках перевершують відомі аналоги

Оригінальність одержаних результатів та їхнє практичне значення захищено патентом України на корисну модель “Спосіб екстракційно-фотометричного визначення іонів паладію(II)”.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Результати дослідження повною мірою висвітлено у восьми статтях, які опубліковано в міжнародних і вітчизняних фахових виданнях, серед них шість статей у виданнях, які індексовано в наукометричних базах Scopus і Web of Science. Результати роботи також представлено в десяти тезах доповідей на конференціях різного рівня. Отримано 1 патент України на корисну модель.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертаційна робота Феदिшина Ореста Степановича складається з розширених анотацій українською й англійською мовами, списку публікацій здобувача, змісту, переліку умовних позначень та скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, списків використаних джерел, які наведено після кожного розділу, та п'яти додатків. Роботу викладено на 312 сторінках, з яких основний текст становить 214 сторінок. Основний текст дисертаційної роботи містить 107 рисунків, деякі з них займають цілу сторінку, наприклад, рис. 4.13 на ст. 244 чи рис. 4.17 на ст. 247, а також 58 таблиць та 7 схем. Огляд літератури займає 20 сторінок. Після огляду літератури список використаних джерел налічує 167 посилань, його викладено на 23 сторінках. Додатки займають 17 сторінок.

Анотація адекватно відображає зміст дисертаційної роботи, містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації і не містить інформації, яка була б відсутня у дисертації.

У **вступі** розкрито актуальність тематики наукового дослідження, показано зв'язок з науковими планами та темами, сформульовано мету дослідження та перелік завдань, які необхідно було розв'язати для досягнення

цієї мети, подано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, показано особистий внесок здобувача та наведено апробацію результатів дисертаційної роботи.

У **Розділі 1 (огляд літератури)** процитовано, здебільшого, оригінальні статті періодичних наукових видань. Наведено детальну інформацію про використання тiazолілазобарвників у аналітичній хімії. Показано, що ці реагенти широко використовують для визначення іонів перехідних та рідкісноземельних металів спектрофотометричними та електрохімічними методами аналізу, а також у методах концентрування і відокремлення. Зауважено, що цей клас речовин виявляє антибактеріальні та протипухлинні властивості, тому цікавий також з погляду медицини та фармації. Зроблено висновок, що цілеспрямована модифікація представників цього класу реагентів може суттєво поліпшити вибірковість нових аналітичних методик.

У **другому розділі** охарактеризовано вихідні реагенти, методики приготування вихідних і робочих розчинів барвників та іонів металів, наведено відомості щодо використаного обладнання. Детально описано основні та проміжні етапи синтезу похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (BnTAN), які вивчено у цій праці, а також підтверджено структуру нових реагентів. Описано умови та основні етапи експериментальних досліджень.

Третій розділ – це найбільший з розділів експериментальної частини роботи, займає 79 сторінок. Його присвячено спектрофотометричним дослідженням похідних BnTAN та їхніх комплексних сполук з іонами перехідних та шляхетних металів: 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (NBnTAN), 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MBnTAN), 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу (MOBnTAN), 4-(N'-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино]-бензойної кислоти (ІТУВА) та 5-[2-(4-гідроксифеніл)гідразиніліден]-4-імінотіазолідин-2-ону (HPIT). Наведено експериментально одержані спектри світлопоглинання розчинів похідних BnTAN з різним рН та в різних розчинниках, ефективні значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Спектрофотометрично доведено утворення комплексних сполук похідних BnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II), ІТУВА з іонами Pd(II) та HPIT з іонами Ir(IV). Встановлено, що природа замісника похідних BnTAN не впливає на співвідношення компонентів у комплексній сполуці і в усіх випадках становить іон металу : реагент = 1:2, а для азолідонів – 1:1.

Результати дослідження електрохімічних властивостей похідних BnTAN та їхніх комплексних сполук з іонами металів методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу подано у **четвертому розділі**. Показано, що процес відновлення необоротний, а природа струму адсорбційна. Результати

полярографічних досліджень добре узгоджуються із спектрофотометричними даними.

У **п'ятому розділі** подано розроблені спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та полярографічні методики визначення Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II), Ir(IV). Загалом розроблено 15 методик. Розроблені методики є достатньо надійними, селективними, експресними, простими у виконанні. Правильність розроблених методик перевірено аналізом стандартних зразків, незалежними методами аналізу та способом “введено-знайдено”. Результати аналізів статистично опрацьовано.

Кожен розділ дисертаційної роботи завершується **висновками**.

У загальних **Висновках**, які вміщено після п'ятого розділу, подано головні узагальнені результати, отримані Федішиним О.С. під час виконання роботи. Висновки достатньо обґрунтовані і відображають зміст роботи.

Дотримання академічної доброчесності, відповідність анотації основним положенням дисертації.

У дисертаційній роботі **не було виявлено** ознак академічної недоброчесності, які могли б поставити під сумнів самостійний характер виконання дисертаційного дослідження. За доступними даними інтернет-ресурсів дисертаційна робота не містить плагіату. Аналіз змісту анотації свідчить про його відповідність основним положенням дисертації. Анотація не містить інформації, яка була б відсутня у дисертації.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.

Водночас до матеріалу, викладеного в дисертаційній роботі, виникли такі зауваження та побажання:

1. Огляд літератури (Розділ 1) доволі детальний, особливо щодо застосування тіазолілазобарвників у різних аналітичних методах, зокрема таких, які у роботі далі не використовували (наприклад, метод твердофазної екстракції чи реакції осадження). Однак, пункт 1.2.8 “Застосування тіазолілазобарвників у електрохімічних методах” надто стислий: не показано особливостей, переваг, недоліків вольтамперометричних методик. Так само підрозділ 1.4. “Хімічні, фізико-хімічні та медичні властивості азолідонів” видається дещо закоротким, порівняно з підрозділом 1.2.
2. У підрозділі 2.3 “Методи розрахунку констант кислотності, молярного коефіцієнта та ступеня вилучення похідних VnTAN” формули 2.1 – 2.4 цитовано за дисертаційною роботою А. М. Туписа (номер 26 у списку літератури, ст. 135). Якщо формули 2.3 – 2.4 – це загальноприйняті формули, то для 2.1 – 2.2 вартувало показати алгоритм виведення або процитувати першоджерело. Крім того, у цьому підрозділі написано таке: “Ефективне значення молярного коефіцієнта досліджуваних реагентів у середовищі різних органічних розчинників розраховували усередненням

- результатів трьох паралельних pomірів”, однак, що саме вимірювали і як обчислювали значення молярного коефіцієнта не зазначено.
3. У підрозділі 2.8 “Теоретичні розрахунки в ЯМР-спектроскопії NBnTAN” для всіх розрахунків подано значення дисперсії S^2 , проте з огляду на самі значення та висновок здобувача, що $S^2=0,9803$ це гірше, ніж $S^2=0,9906$ (ст. 114), припускаю, що всі наведені тут значення відповідають коефіцієнту кореляції, а не дисперсії.
 4. Підрозділи 2.6 – 2.12 присвячено різним теоретичним розрахункам для сполуки NBnTAN та комплексу NBnTAN з іонами Pd. Однак вибір саме цієї сполуки серед похідних VnTAN не обґрунтовано, так само як вибір саме Pd. У висновку до Розділу 2 сказано, що “введення нітрогрупи мало впливає на електронну густину основних центрів комплексоутворення реагенту”, тому вважаю, що цікаво було б порівняти ці результати з результатами для інших похідних VnTAN.
 5. Для обчислених значень молярних коефіцієнтів світлопоглинання (табл. 3.1–3.3, 3.5, 3.7, 3.9–3.16 не наведено надійного інтервалу. Тому важко оцінити чи зміна значення ϵ_λ від, наприклад, $1,32 \cdot 10^4$ до $1,37 \cdot 10^4$ пов’язана із збільшенням вуглеводневого ланцюга спирту-розчинника, чи із похибкою вимірів.
 6. На залежностях полярографічного струму водно-етанольних розчинів NBnTAN (рис. 4.3) та MOBnTAN (рис. 4.8) від рН простежуються доволі різкі екстремуми, особливо на рис. 4.3, наявність яких не пояснено. Висновок про те, що NBnTAN відновлюється у першій стадії до гідразо-похідного, яке “при подальшому зростанні рН на другій стадії відновлення перетворюється на аміно-похідне” вважаю дуже сумнівним, оскільки експериментальні дані свідчать про утруднення процесу відновлення із збільшення рН розчину. До того ж утворення аміно-похідних потребує більшої кількості іонів H^+ , ніж для гідразопохідних, тому кисле середовище мало б сприяти другій стадії відновлення, а не лужне.
 7. У преамбулі до п’ятого розділу багато йдеться про значення хімічних елементів, які є аналітами дисертаційної роботи, у довідці. Проте далі не показано, чи можна за допомогою розроблених методик визначити іони цих металів у об’єктах довідки. Результати апробації методик, які подано в підрозділі 5.4, табл. 5.9 – 5.25, ніяк не прокоментовано: чи методики правильні, чи результати збіжні тощо.
 8. В усій роботі простежуються певні невідповідності зі значущими цифрами, зокрема, кількість значущих цифр у рівняннях регресій нічим не зумовлена. Трапляються помилки, наприклад, у табл. 5.17 результат подано так: $9,9 \pm 0,81$.

9. Вважаю, що частину тверджень з підрозділу 5.5 доцільно було б перенести чи повторити у висновках до Розділу 5.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Висловлені зауваження та побажання не зменшують загального позитивного враження від роботи, а також не ставлять під сумнів результати та основні висновки дисертаційної роботи, яка є **цілісним та завершеним науковим дослідженням** у межах поставлених завдань.

За актуальністю теми, достовірністю, новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним та практичним значенням одержаних результатів, обґрунтованістю наукових висновків дисертаційна робота Федішина Ореста Степановича на тему: “Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі” відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 року № 44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341, та Вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40, а її автор – Федішин Орест Степанович – заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент

Завідувачка кафедри аналітичної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка, к.х.н., доцент

Лілія ДУБЕНСЬКА

Підпис доц. Л.О. Дубенської підтверджую:

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, к.філ.н., доцент

Ольга ГРАБОВЕЦЬКА