

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію

Ореста Степановича Федішина

“Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі”,
подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 “Хімія”

Актуальність тематики дослідження.

Розвиток науки і техніки ставить перед аналітичною хімією нові виклики і пріоритетні завдання пошуку ефективних аналітичних форм для визначення різноманітних неорганічних та органічних речовин у складних об'єктах. Отримання нових простих, доступних органічних реагентів зі специфічними аналітичними властивостями та розроблення екологічно безпечних методів визначення на їхній основі, які відповідають принципам «зеленої хімії» є актуальним напрямком у сфері аналітичної хімії. До таких органічних реагентів-комплексоутворювачів відносять тіазолілазо барвники, які утворюють міцні комплекси із низкою іонів металів. Для подолання низької селективності цих реагентів можна використовувати ціленаправлений органічний синтез їх похідних, у яких частина замісників розташовується під просторовим кутом до площини тіазолу, що може забезпечити вищу вибірковість унаслідок створення стеричних перешкод для процесу комплексоутворення з іонами супутніх елементів. Тіазолілазо барвники легко піддаються модифікації, їхній синтез є економічно доцільним. Окрім цього, ці реагенти виявляють протипухлинну активність, яку зараз активно досліджують.

З іншого боку, доцільність використання спектрофотометричного та полярографічного методів аналізу у цій роботі зумовлена широким застосуванням цих методів у промислових та дослідницьких лабораторіях. Ці методи дають змогу вивчати хімічні перетворення в часі, зокрема окисно-відновні перетворення реагентів та їхніх комплексних сполук, що вигідно вирізняє їх серед інших фізико-хімічних методів, які є більш чутливими, проте водночас дороговартісними та довготривалими.

Дисертацію Федішина О. С. присвячено розробленню нових спектрофотометричних, екстракційно-спектрофотометричних, мікро-екстракційних та полярографічних методик визначення іонів металів з новими похідними тіазолілазо барвників та азолідонів, що дає змогу зменшити використання токсичних розчинників та аналізувати складні об'єкти, що є, безумовно, актуальною проблемою в сучасних реаліях.

Зокрема, про значний інтерес наукової спільноти до цієї тематики свідчать публікації автора за темою дисертації у високорейтингових виданнях, які належать, зокрема, і до першого квартилю (Q1): Journal of Molecular Liquids.

Ступінь обґрунтованості результатів, їхня наукова новизна

При вирішенні поставлених завдань дисертант Федішин О. С. отримав нові наукові результати, які за своєю сутністю і змістом повністю відповідають кваліфікаційному рівню доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія».

У дисертації досліджено структуру та властивості нових похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу методами ЯМР ^1H та ^{13}C , кореляційної спектроскопії (COSY), гетероядерного одинарного квантово-кореляційного експерименту (HSQC), гетероядерної кореляції множинних зв'язків (HMBC) та ІЧ-спектроскопії. Для похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу вперше отримано 3D-спектри флуоресценції та розраховано константи кислотності.

Вперше знайдено спектрофотометричні характеристики нових реагентів в водних та неводних (органічні розчинники) середовищах: NBnTAN ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (0,74-1,25) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$); MBnTAN ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,1-1,5) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$); MOBnTAN ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,2-1,5) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$); ІТУВА ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,6-2,4) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$) та НРІТ ($\overline{\varepsilon}_\lambda = (1,2-2,0) \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$). Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN ($pK_{a1} = 0; 0,37$ та $0,39; pK_{a2} = 8,8, 8,7$ та $8,7$, відповідно). Спектрофотометричним та полярографічним методами 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). ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV) утворюють комплексні сполуки зі співвідношенням компонентів 1:1, а MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II) зі співвідношенням компонентів 2:1. Для досліджених систем підібрано оптимальні умови взаємодії та розраховано ефективні значення молярних коефіцієнтів відповідних комплексних сполук.

Одержані результати є науково обґрунтованими і достовірними, оскільки їх повністю підтверджено сучасними та взаємодоповнюючими експериментальними методами досліджень. Більш того, одержані результати узгоджуються з літературними даними. Достовірність результатів дисертації підтверджено значним масивом одержаних експериментальних даних з використанням сучасного обладнання, яке пройшло державну перевірку. Одержані результати багаторазово апробовано у вигляді доповідей на конференціях різного рівня та перевірено під час рецензування публікацій у фахових виданнях. Розроблені методики апробовано на модельних розчинах та реальних зразках. Новизна та оригінальність проведених досліджень захищена патентом України на корисну модель "Спосіб екстракційно-фотометричного визначення іонів паладію(II)" та публікаціями у наукових журналах, які входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science.

Структура і зміст дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Федішина О.С. за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України. Дисертація є логічно побудованим завершеним дослідженням, складається з анотації (українською та англійською мовами), переліку умовних позначень, вступу, де зазначено актуальність, новизну, мету і завдання дослідження та практичне значення отриманих результатів, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури після кожного розділу зокрема (300 цитованих джерел інформації) та п'яти додатків. Загальний обсяг дисертації 312 сторінок, основна частина її складає 180 сторінок.

У **першому розділі** дисертації проведено ґрунтовний аналіз сучасного стану досліджуваної тематики, який охоплює літературу останніх років. Послідовність і логічність викладеного в огляді літератури матеріалу свідчить про високу ерудицію дисертанта та здатність до критичного аналізу і узагальнення. Описано використання тіазолілазо барвників в аналітичній хімії як індикаторів та реагентів для визначення іонів металів у різних зразках, включаючи воду, ґрунт, продукти харчування та біологічні зразки. Дисертант зосереджує увагу на застосуванні тіазолілазо барвників не лише у спектрофотометрії, але і для твердофазної екстракції, рідинної хроматографії, у методах осадження та в електрохімічних методах аналізу та доводить, що результатом подальших досліджень в цьому напрямі може бути створення нових цікавих, вибіркового і чутливого аналітичних методик. Дисертант підкреслює, що азолідони, які входять до тіазолілазо реагентів, знайшли широке застосування у галузі медицини та фармації. Федішин О.С. підсумовує, що цілеспрямована модифікація представників цього класу реагентів може суттєво поліпшити вибірковість нових аналітичних методик.

У **другому розділі** описано виготовлення вихідних і робочих розчинів та наведено головні характеристики обладнання, яке використано в роботі, описано основні та проміжні етапи синтезу похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу: 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 (НРІТ), а також зібрано методики пробопідготовки реальних об'єктів до аналізу, методики розрахунку певних величин та констант, які обчислено у дисертаційній роботі. Наведено також результати дослідження структури синтезованих реагентів NBnTAN, MBnTAN та MOBnTAN методами ^1H та ^{13}C ЯМР, кореляційної спектроскопії (COSY), гетероядерного одинарного квантово-кореляційного експерименту (HSQC), гетероядерної кореляції множинних зв'язків (HMBC) та ІЧ спектроскопії. Встановлено, що введення

нітрозамісника суттєво впливає на розміщення протонів та атомів карбону у спектрах ЯМР, оскільки хімічний зсув на спектрах є більший порівняно з іншими похідними. Методом ^1H ЯМР підтверджено будову азолідонів: ІТУВА та НРІТ. Наведено основні формули, за якими здійснювали метрологічні розрахунки у роботі. За допомогою комп'ютерного моделювання розраховано просторову будову молекули 3-нітропохідного та склад комплексної сполуки NBnTAN з іонами Pd(II) . Визначено реакційні центри похідних VnTAN , які беруть участь у реакції комплексоутворення з іонами металів та просторову будову комплексної сполуки. Досліджено флуоресцентні властивості похідних VnTAN .

Третій розділ дисертації висвітлює основні експериментальні результати роботи Федина О.С. Найбільшу увагу в роботі зосереджено на спектрофотометричних дослідженнях реагентів та їхніх комплексних сполук з іонами перехідних та благородних металів. Розраховано ефективні значення молярних коефіцієнтів тіазолілазо похідних VnTAN (NBnTAN , MBnTAN і MOBnTAN) та деяких азолідонів (ІТУВА і НРІТ). Цікавим аспектом є те, що практично для всіх досліджуваних середовищ ефективний молярний коефіцієнт світлопоглинання для 3-нітропохідного VnTAN є меншим порівняно з MBnTAN та MOBnTAN . Встановлено, що природа замісника для похідних VnTAN практично не впливає на положення максимуму у спектрі світлопоглинання реагентів у етанольному та водно-етанольному розчинах. Вперше з'ясовано, що ефективне значення молярного коефіцієнту світлопоглинання реагента залежить від природи органічного розчинника та введеної групи. Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN , MOBnTAN та NBnTAN ($pK_{a1} = 0; 0,37$ та $0,39$; $pK_{a2} = 8,8, 8,7$ та $8,7$, відповідно). Спектрофотометричним методом підтверджено взаємодію азолідонів з іонами платинових металів, зокрема ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV) зі співвідношенням компонентів метал : азолідон = 1:1. Спектрофотометрично доведено утворення комплексних сполук похідних VnTAN з іонами Cu(II) , Co(II) , Fe(II) , Cd(II) , Zn(II) , Ni(II) та Pd(II) . Значення максимуму світлопоглинання для комплексних сполук з 3-нітропохідним завжди зсунуте у бік коротших хвиль порівняно з комплексними сполуками з 4-метил та 4-метокси похідними. Дослідження впливу кислотності середовища показало, що комплексні сполуки MOBnTAN з іонами металів існують у вузькому діапазоні значень кислотності середовища порівняно з MBnTAN . Встановлено, що природа замісника не впливає на співвідношення компонентів у комплексній сполуці і для усіх випадків становить 1:2 (метал : реагент). Позитивним аспектом досліджень є те, що дисертант намагався запропонувати різні варіанти спектрофотометричних досліджень, зокрема екстракційно-фотометричний варіант та мікроекстракційний, що в подальшому надало певні переваги розробленим методикам під час аналізу реальних зразків.

У **четвертому розділі** описано дослідження електрохімічних властивостей похідних VnTAN методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу. У процесі відновлення реагентів беруть участь іони водню, а характер процесу відновлення – необоротний. Природа струму процесу відновлення – адсорбційна. Позитивним моментом цього дослідження є те, що наявність іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) та Cd(II) у розчинах похідних VnTAN спричинює зменшення піку реагента зі збільшенням концентрації іонів металу та/або виникнення додаткового піку відновлення, катодно зсунутого відносно піку реагента, що додатково до спектрофотометричних досліджень підтверджує комплексоутворення в досліджуваних системах.

П'ятий розділ присвячено опису розроблених спектрофотометричних, екстракційно-фотометричних та полярографічних методик визначення паладію, іридію, купруму, кобальту, феруму, кадмію та цинку з використанням похідних 1,3-тіазолу. Важливими аспектами розроблених методик є оцінка їхніх хіміко-аналітичних та метрологічних характеристик, селективності, чутливості, діапазону застосування, які наведено дисертантом у цьому розділі. Загалом, на основі взаємодії MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, HPIT та ITYBA з іонами металів було розроблено 15 методик визначення останніх та проведено апробацію на різноманітних складних об'єктах (стандартних сплавах, каталізаторі, резисторі, інтерметалідах, вітаміні B12).

Висновки до дисертаційної роботи підсумовують і узагальнюють проведені автором аналітичні дослідження нових реагентів: 4-(N¹-(4-іміно-2-оксо-тіазолідин-5-іліден)гідразино)-бензойної кислоти, 5-[2-(4-гідроксифеніл)-гідразиніліден]-4-імініотіазолідин-2-ону, 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)ді-азеніл] нафтален-2-олу, 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу та 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олу та їхніх комплексних сполук із іонами перехідних та платинових металів методами спектрофотометрії та вольтамперометрії, а також демонструють хіміко-метрологічні характеристики розроблених методик та результати їхньої апробації.

Дисертаційна робота має **п'ять додатків**, які серед іншого містять відомості щодо наявних спектрофотометричних методик визначення іонів металів із застосування тіазолілазо барвників, копії спектрів ¹³C ЯМР, HSQC ЯМР HMBC ЯМР, COSY ЯМР тіазолілазо похідних NBnTAN та MOBnTAN, форми існування деяких перехідних металів за умов експерименту, також наведено список опублікованих праць автора за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації (копії актів впровадження).

Повнота наукових положень дослідження у дисертації та публікаціях

У дисертації Федина О. С. чітко сформульовано наукові положення та повністю розкрито їхній зміст відповідно до тематики дослідження. Вони відображені у 8 наукових статтях, у т.ч. шість – у Scopus та Web of Science (одна – у журналі четвертого квартилю відповідно до класифікації SCImago

Journal and Country Rank (Q4), дві – у журналах третього квартилю (Q3), дві – у журналах другого квартилю (Q2) та одна – першого квартилю, Q1)), дві – у фаховому виданні України та одному патенті України на корисну модель. Крім того, результати досліджень апробовано і висвітлено в п'ятнадцяти матеріалах і тезах міжнародних та всеукраїнських конференцій. Перелік публікацій наведено у Додатку Г. Опубліковані праці повною мірою охоплюють матеріал дисертаційної роботи.

Практичне значення наукових результатів

Практичне значення одержаних результатів полягає в отриманні та у вивченні спектрофотометричних характеристики нових реагентів NBnTAN, MBnTAN, MOBnTAN, ITYBA та HPIT, визначенні їхніх ефективних значень молярних коефіцієнтів світлопоглинання у середовищі 14 органічних розчинників, а також у розробленні 15 аналітичних (4 спектрофотометричних, 9 екстракційно-фотометричних, 2 полярографічних) методик визначення іонів металів з використанням цих реагентів. Запропоновані у роботі методики визначення металів є корисним доповненням до відомих методик спектрофотометричного визначення цих речовин, оскільки їхні характеристики є на рівні ліпших, які описані в літературі. Розроблені методики є простими, високочутливими, ефективний молярний коефіцієнт становить $\sim 1 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹, не використовують нагрівання, є робасними. Спектрофотометричні, екстракційно-фотометричні та полярографічні методики є вибірковішими порівняно з відомими та поширеними методиками із застосуванням тіазолілазо реагентів; можна передбачити можливість визначення декількох елементів в одному зразку та з однієї проби. На прикладі систем Cu(II) – MBnTAN та Pd(II) – NBnTAN показано, що розроблені екстракційно-фотометричні методики легко модифікуються в мікроекстракційні, що не потребують використання значних кількостей органічних розчинників і відповідають принципам «зеленої хімії». Розроблені полярографічні методики визначення Co²⁺ та Ni²⁺ з використанням NBnTAN не потребують використання токсичних органічних розчинників.

Розроблені методики успішно апробовано при аналізі складних реальних об'єктів (стандартні сплави, каталізатор, резистор, інтерметаліди, вітамін B12). Є три акти впровадження отриманих результатів у навчальний процес при викладанні дисциплін «Органічні реагенти в аналізі», «Пробопідготовка в хімічному аналізі», «Оптичні методи аналізу» для студентів хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

Ознайомившись із науковими публікаціями та дисертацією Федішина Ореста Степановича «Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі», відзначаю відсутність порушень академічної доброчесності.

Зауваження до дисертації

Дисертаційне дослідження Федішина О. С. загалом виконане на достатньо високому рівні, проте можна висловити декілька зауважень та побажань:

1. У 2 розділі варто навести детальний опис усіх приладів, що використовували у дослідженнях, зокрема ваги, приладу, на якому виконували елементний аналіз; потрібно також навести конкретні методики усіх досліджень різними методами, ЯМР, ІЧ, елементного аналізу, флуоресценції.

2. У роботі вартувало би навести ІЧ спектри азолідонів.

3. У висновок до розділу 2 варто було б додати інформацію щодо геометрії реагентів та комплексних сполук.

4. У розділі 3 упорядкування результатів проведених досліджень за класом сполук або похідних в межах одного класу поліпшило б сприйняття роботи.

5. У всіх екстракційно-спектрофотометричних методиках вказано, що співвідношення компонентів у сполуках збігається із даними спектрофотометричних досліджень, але відповідних графічних залежностей у роботі не наведено.

6. Відсутні також наочні підтвердження досліджень про вплив різних фонів на величину світлопоглинання органічних екстрактів комплексних сполук.

7. У розділі 4 «Полярографія похідних $VnTAN$ та їхніх комплексних сполук з металами» не вмотивовано вибір рН розчинів для розробки методик визначення, немає результатів дослідження впливу фонових електролітів, не досліджено механізми відновлення. Дослідження комплексоутворення металів проведено лише з деякими похідними $VnTAN$ або ж вивчено комплексоутворення реагентів з деякими металами вибірково.

8. Незрозуміло, чому у роботі відсутні вольтамперометричні дослідження азолідонів?

9. У роботі не досліджено впливу аніонів на визначення металів за допомогою досліджуваних реагентів.

10. У дисертаційній роботі не наведено детального опису методик, які застосовували для арбітражного визначення у реальних об'єктах.

11. У методиці спектрофотометричного визначення $Co(II)$ із $MOVnTAN$ вказано, що розчини реагентів перемішують та чекають на утворення комплексної сполуки фіолетового кольору впродовж 5 хв, але в самій роботі у розділі 3 немає даних про дослідження впливу часу утворення сполуки.

12. Щодо таблиць з характеристиками методик визначення іонів металів за допомогою тiazолілазо барвників методами спектрофотометрії та твердофазної екстракції, які наведено у додатку А, то у них бракує конкретних умов визначення, а також посилань на джерела, де ці методики описано.

Наведені зауваження і запитання не зменшують наукової та практичної значущості отриманих результатів і не впливають на загальну позитивну оцінку

дисертаційної роботи Ореста Федішина та можуть бути предметом подальших досліджень автора.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам

Дисертація Федішина Ореста Степановича «Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі», подана на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія», є завершеною науковою працею, виконаною на високому науковому рівні, яка містить низку нових, актуальних та достовірних результатів, що свідчать про її актуальність, систематичність та важливе теоретичне і практичне значення для аналітичної хімії тіазолілазо похідних та азолідонів, і стосується розробки ефективних методів визначення йонів металів за участю нових похідних цих реагентів.

Вважаю, що за новизною, актуальністю, обсягом та практичним значенням наукових результатів та ступенем їхнього опублікування дисертація «**Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі**» відповідає вимогам «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 № 44 від 12 січня 2022 р., та наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами), а її автор, **Федішин Орест Степанович**, заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія».

Рецензент:

кандидат хімічних наук,
доцент, доцент кафедри аналітичної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Ольга КОРКУНА

Підпис доц. Ольги КОРКУНИ засвідчую.
Вчений секретар Львівського національного
університету імені Івана Франка,
доцент

Ольга ГРАБОВЕЦЬКА