

## РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.111 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» на підставі прилюдного захисту дисертації «Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі» за спеціальністю 102 «Хімія» 05 вересня 2023 року.

**Федишин Орест Степанович**, 16.02.1990 року народження, громадянин України, освіта повна вища. У 2012 році закінчив хімічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, здобув ступінь магістра за спеціальністю «Хімія» та отримав кваліфікацію «Хімік. Викладач хімії».

З 09.2016 по 07.2022 року навчався в аспірантурі кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів (денна форма навчання). З 09.2018 по 06.2020 року перебував на науковому стажуванні в університеті Павла Йозефа Шафарика у м Кошиці, Словаччина за програмою Вишеградського фонду.

Працює інженером лабораторії хромато-мас-спектрометрії ТОВ «НВП «Єнамін»» (м. Сокаль, Львівської обл.) з 07.2022 року до цього часу.

Дисертацію виконано на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

*Науковий керівник:* **Тимошук Олександр Сергійович**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

Здобувач має 19 наукових публікацій за темою дисертації, з них 6 статей у періодичних наукових виданнях інших держав, 2 статті у наукових фахових виданнях України, 1 патент на корисну модель, 10 тез доповідей та 0 монографій:

1. Tymoshuk O.S., **Fedyshyn O.S.**, Oleksiv L.V., Rydchuk P.V., Matychuk V.S. Spectrophotometric determination of palladium (II) Ions using a new reagent: 4-(N<sup>3</sup>-(4-imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA). *Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 2020, Article ID 8141853. (Scopus, Q2)

2. **Fedyshyn O.**, Bazef Y., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilkova M., Barabash O., Ostapiuk Y., Tymoshuk, O. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1, 3-thiazol-2-yl) diazenyl] naphthalen-2-ol. *Journal of Molecular Liquids*. 2020. Vol. 304. Article ID 112713. (Scopus, Q1)

3. Bazef Y., Sidey V., Fizer M., **Fedyshyn O.**, Vojtekova V., Reiffová K., Tymoshuk O. Palladium determination with a new dye PNBTAN: Structural, UV-VIS, and DFT study. *Journal of Molecular Structure*. 2021. Vol. 1246, Article ID 131150. (Scopus, Q2)

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

**1. Сливка Юрій Іванович**, доктор хімічних наук, старший дослідник, доцент кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України, без зауважень.

**2. Сухарев Сергій Миколайович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Об'єкт дослідження представлений не коректно, адже об'єкт дослідження – це процес або явище, на яке спрямоване дослідження, а не досліджувані речовини.

2. При апробації розроблених методик автор використовує лише три паралельних дослідження ( $n=3$ ), що потребує обґрунтування. Не представлені дані щодо ступеня визначення (recovery) катіонів металів розробленими методиками.

3. В розділі 3 представлені надто подібні дослідження, причому не дуже компактно. На мою думку, дані взаємодії катіонів металів з новими органічними реагентами можна було б представити значно зменшивши кількість рисунків з узагальненням у вигляді таблиці. На ряді рисунків (наприклад, рис. 3.16, 3.21, 3.24, 3.27 і т.д.) не узгоджуються оптичні густини розчинів реагентів між собою, як за однакових, так і за різних їх концентрацій.

4. Склад утворених координаційних сполук катіонів металів з похідними  $\text{VnTAN}$  (в т.ч. азолідонів) визначений з використанням методів зсуву рівноваг та ізомолярних серій. На деяких рисунках (наприклад, рис. 3.17, 3.22, 3.25 і т.д.) при використанні методу зсуву рівноваг на осі «X» автор чомусь використовує співвідношення  $C(\text{M}^{n+})/C(\text{R})$ , хоча прийнято навпаки. Крім того, не обговорюється питання стійкості утворюваних координаційних сполук, тоді як для попередньої оцінки стійкості можна було використати застосовані автором методи зсуву рівноваг та ізомолярних серій.

5. Автор стверджує (с. 148), що реагенти  $\text{NBnTAN}$ ,  $\text{MBnTAN}$  та  $\text{MOBnTAN}$  добре розчинні в етанолі, хоча їх розчинність є меншою за 100 мг / 100 мл етанолу. Крім того, автор вживає термін константи кислотності реагентів ( $K_a$ ), тоді як більш коректним, на мою думку, є константи дисоціації.

6. В роботі зустрічаються поодинокі неточності в оформленні, орфографії та посиланнях. Наприклад, посилання на рис. 3.46 (с. 202) є некоректним; табл. 5.18 (визначання стосується  $\text{Zn(II)}$ ), а зазначається, що знайшли  $\text{Cu(II)}$ ), тощо.

**3. Снігур Денис Васильович**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Не зрозумілим є акцентування автором уваги (стор. 33-34) на біологічних (протигрибкових, антибактеріальних тощо) властивостях тiazолілазосполук у розділі присвяченому їх застосуванню у спектрофотометрії. До того ж виокремлений підрозділ 1.2.9. (стор. 42) здебільшого висвітлює саме біологічні властивості тiazолілазосполук.

2. З тексту дисертації не зрозуміло, чому майже не спостерігається вплив природи замісника на спектрофотометричні та кислотно-основні характеристики реагентів. Особливо цікавим є відсутність впливу введення в структуру тiazолілазопохідних нітрогрупи на положення смуги поглинання. Вплив природи замісника на величини  $pK_a$  (стор. 159) автором не обговорюється.

3. Чому автором стверджується про більшу ефективність тетраклориду вуглецю, якщо в досліджуваних системах при використанні метилізобутилкетону спостерігається більші значення молярного коефіцієнту поглинання й вищий ступінь вилучення (стор. 215-216)?

4. В тексті рукопису не вистачає порівняння розроблених методик з найближчими аналогами, наприклад ТАР, ТАН тощо. Зокрема, в додатку А не має найбільш поширених та відомих представників тiazолілазореагентів - ТАР, ТАН), а в огляді літератури (розділ 1) вони просто згадуються.

5. Чому на кривій залежності оптичної густини від рН рис. 3.14 (стор. 164) спостерігаються декілька максимумів (рН 3, 5, 8 та рН>10)? Чому саме рН 8 обрано для подальшої роботи?

6. Деякі неточності та непорозуміння, які виникли при знайомстві з дисертаційною роботою:

6.1. З рис.4.1(І) на стор. 234 випливає, що положення піку відновлення залежить від концентрації. Чим це обумовлено?

6.2. Використання дисперсійного розчинника не є обов'язковою вимогою для мікроекстракційних технік (стор. 213). Можуть бути використанні й інші підходи до інтенсифікації процесу (ультразвукове опромінення, вортекс-перемішування тощо).

6.3. Який саме метод (методика) із збудженням індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС, ІЗП-ОЕС) мається на увазі (стор. 48)?

6.4. Автор називає (стор. 169 й далі) метод молярних відношень (насичення за лігандом) методом зсуву рівноваги.

6.5. Структура гіпотетичного комплексу, яка наведена на стор. 171 потребує пояснення.

6.6. Доцільніше використовувати усталене «Спектр збудження флуоресценції...» (рис. 2.15).

6.7. На мою думку не є коректним порівнювати вортекс-перемішування із центрифугуванням (стор.218). Вортекс-перемішування не застосовують для розділення фаз (стор. 214). Не зрозуміло яким чином центрифугування використано для перемішування (підпис до рис. 3.66).

6.8. В табл. 3.19 (стор. 220) не наведено значення коефіцієнтів вилучення отже не зрозуміло на підставі чого автор робить висновок про неповну екстракцію деякими з розчинників?

6.9. Виглядає дивним формулювання «Спектри похідних 1-(5-бензил-1,3-тіазол-2-іл)азонафтален-2-олу (ВпТАН) в інфрачервоній ділянці (ІЧ) одержували з порошкоподібного реагенту на діаманті» (стор. 100, рис. 2.10-2.12). Можливо мається на увазі метод порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВО)?

6.10. Яким чином визначали розчинність реагентів (стор. 148, стор. 152)?

6.11. Важко погодитись, що вітамін В12 є складним об'єктом аналізу (стор. 6, стор. 27, стор. 284), який до того ж легко й з достатньою чутливістю визначається за власним поглинанням;

6.12. В лужному середовищі у водних розчинах утворюється осад аргентум(I) оксиду, а не гідроксиду (стор. 162).

7. Дисертаційна робота не позбавлена стилістичних та технічних недоліків:

7.1. стор. 36 ...ППУ заповненою - заповненого; стор. 41 меді - міді; концентрації - концентрування; стор. 45 смуга - смуги;

7.2. стор. 42 Дещо невдалою виглядає назва підрозділу 1.2.9. Про які саме інші методи використання йде мова, якщо більшу частину присвячено висвітленню біологічних властивостей тіазолілазосполук?

7.3. стор. 43 «трохи розчинні»;

7.4. стор. 79 країною виробника бренду ULAB є Китай;

7.5. стор. 127 «...були перевірені на спектрофотометричні властивості...»;

7.6. Стандартні сплави - стандартні зразки сплавів (стор. 6, стор. 27).

**4. Дубенська Лілія Осипівна**, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

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  $\epsilon_2$  від, наприклад,  $1,32 \times 10^4$  до  $1,37 \times 10^4$  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 доквіллі. Проте далі не показано, чи можна за допомогою розроблених методик визначити іони цих металів у об’єктах доквілля. 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.

**5. Коркуна Ольга Яремівна**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

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 BNTAN 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 BNTAN 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  $MOB_nTAN$  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 тіазолілазо 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.

**Загальна оцінка роботи і висновок.** Дисертаційна робота **Федишина Ореста Степановича** «Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі» є завершеною науковою працею в межах поставлених завдань. За актуальністю, науковою новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю наукових висновків, їх достовірністю, ступенем опублікування наукових результатів, якістю оформлення дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341), а її автор, Федешин Орест Степанович, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

«За» – 5 (п'ять) членів ради.

Результати відкритого голосування:

«Проти» – 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.111 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, присуджує **Федишину Оресту Степановичу** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова спеціалізованої  
вченої ради ДФ 35.051.111,  
д-р хім. наук, ст. досл.

  
  
Юрій СЛИВКА