

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Федишина Ореста Степановича**  
***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

Дисертаційну роботу здобувача присвячено вивченню хіміко-аналітичних властивостей нових аналітичних реагентів, які є похідними 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та їхній взаємодії з іонами металів.

**Актуальність дослідження.** На сьогоднішній день пошук нових органічних реагентів для спектрофотометричного та вольтамперометричного аналізу залишається однією із задач аналітичної хімії сьогодення. Серед широкого асортименту органічних аналітичних реагентів особливе місце посідають азосполуки, особливо тіазолілазобарвники. Особливий інтерес викликають такі похідні тіазолілазосполук, у яких частина замісників розташовуються під просторовим кутом до площини тіазолового фрагменту. Цілеспрямований синтез подібних похідних відкриває шлях до покращення селективності визначення іонів металів за рахунок створення відповідних стеричних перешкод комплексоутворенню. З іншого боку обмежена розчинність тіазолілазосполук та їхніх комплексів з іонами металів у воді дозволяє використовувати їх у (мікро)екстракційно-спектрофотометричному аналізі, що сприяє підвищенню чутливості визначення.

Враховуюче викладене вище, ***актуальність дисертаційної роботи*** здобувача у якій синтезовано нові похідні тіазолілазо сполук та азолідонів, вивчено їх фізико-хімічні властивості та розроблено комплекс нових, простих, швидких, високочутливих та селективних спектрофотометричних та вольтамперометричних методик визначення іонів Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II), ***безумовно не викликає сумнівів.***

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України “Закарпатські цеоліти в аналітичній хімії розсіяних елементів, бактерицидних, проти пухлинних засобів та інших біологічно

активних речовин” (номер державної реєстрації 0116U001541), “Синтез та дослідження біологічної активності, хіміко-аналітичних властивостей похідних 1,3-тіазолу та 4-азолідону з використанням авторського обладнання” (номер державної реєстрації 0116U001541), “Нові композиції метал-клинотилоліт для потреб аналітичної хімії, біології та охорони здоров’я” (номер державної реєстрації 0122U001599), “Функціонально-орієнтований дизайн нових азолів – біологічно активних речовин та аналітичних реагентів” (номер державної реєстрації 0122U001615).

Частина досліджень проводилась в рамках академічної мобільності здобувача в університеті Павла Йозефа Шафарика у Кошицях, Словаччина за підтримки Вишеградського фонду (01.09.2018–30.06.2019 рр., № 51810283; 01.09.2019–30.06.2020 рр., №51910482).

**Структура та зміст дисертації.** Дисертаційну роботу, яка складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури (300 джерел) та 5 додатків викладено на 312 сторінках друкованого тексту (з них загальний обсяг дисертаційної роботи складає 180 сторінок).

У *вступі* обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, висвітлено наукову новизну та практичну значимість результатів і зазначено особистий внесок здобувача.

У *першому розділі* дисертації (Огляд літератури) розглянуто особливості аналітичного застосування похідних тіазолілазосполук. Показано, що реагенти цього класу широко використовують для визначення іонів перехідних елементів та іонів рідкісно-земельних металів. Зазначено, що ці реагенти не вичерпали свій потенціал щодо застосування в методах розділення та концентрування. Зроблено висновок, що цілеспрямована модифікація представників цього класу реагентів може суттєво покращити вибірковість нових аналітичних методик.

*Другий розділ* дисертації присвячено опису приготування вихідних та робочих розчинів, характеристиці обладнання та устаткування, яке використовувалось в роботі. Описано синтез 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).

Встановлено, що введення нітрозамісника суттєво впливає на розміщення протонів та атомів карбону у спектрах ЯМР, так як хімічний зсув на спектрах є більший порівняно з іншими похідними. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР підтверджено будову азолідонів: ІТУВА та НРІТ. За допомогою комп'ютерного моделювання розраховано просторову будову молекули 3-нітропохідного та склад комплексної сполуки NBnTAN з іонами Pd(II). Теоретично підтверджено експериментальні дослідження будови молекули методами ЯМР та ІЧ спектроскопії. Досліджено вплив нітрогрупи на електронну густину молекули у порівнянні з BnTAN. Визначено реакційні центри похідних BnTAN, які беруть участь у реакції комплексоутворення з іонами металів та просторову будову комплексної сполуки.

У *третьому розділі* дисертації висвітлено результати спектрофотометричного досліджування нових аналітичних реагентів та їхніх комплексних сполук з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II). Визначені ефективні значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання похідних BnTAN (NBnTAN, MBnTAN та MOBnTAN) та деяких азолідонів (ІТУВА, та НРІТ). Відзначено, що ефективне значення молярного коефіцієнту світлопоглинання реагентів залежить від природи органічного розчинника та природи замісника: для 4-метил та 4-метокси похідних ефективне значення молярного коефіцієнта світлопоглинання становить  $1,33 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ , а для 3-нітропохідного –  $8,30 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ .

Розраховано величини показників констант іонізації відповідних функціональних груп MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN ( $\text{pK}_{a1} = 0; 0,37$  та  $0,39$ ;  $\text{pK}_{a2} = 8,8, 8,7$  та  $8,7$  відповідно).

Спектрофотометричним методом досліджено взаємодію азолідонів з іонами платинових металів, зокрема ІТУВА з іонами Pd(II) та НРІТ з іонами Ir(IV) й встановлено стехіометрію продуктів комплексоутворення в системі метал : азолідон = 1:1. Спектрофотометричним методом визначено стехіометрію продуктів взаємодії похідних BnTAN з іонами Cu(II), Co(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) та Pd(II), яка становить в усіх випадках 1:2 (метал : реагент).

**Четвертий розділ** дисертації присвячено дослідженню електрохімічних властивостей похідних ВпТАН методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу. Встановлено, що у процесі відновлення реагентів приймають участь іони гідрогену, характер процесу відновлення є необоротним, а природа струму відновлення – адсорбційна. Показано, що наявність іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) та Cd(II) у розчинах похідних ВпТАН призводить до зменшення піку реагента та/або спостерігається виникнення додаткового піку відновлення, катодно зсунутого відносно піку реагенту, що свідчить про протікання процесів комплексоутворення в досліджуваних хімічних системах. Зазначено, що результати полярографічних досліджень добре узгоджується із спектрофотометричними даними щодо умов взаємодії та складу комплексів.

У **п'ятому розділі** дисертаційної роботи представлено опис розроблених спектрофотометричних, екстракційно-спектрофотометричних та полярографічних методик визначення паладію, іридію, купруму, кобальту, феруму, кадмію та цинку з використанням похідних 1,3-тіазолу. Висвітлено результати апробації запропонованих методик аналізу на різноманітних об'єктах: стандартних зразках сплавів, каталізаторах, резисторах, інтерметалідах, вітаміні В12.

**Відомості про дотримання академічної доброчесності.** В дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувача відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

**Ступінь обґрунтованості результатів та їх наукова новизна.** Достовірність результатів дисертації підтверджена значним масивом одержаних експериментальних даних з використанням сучасних фізико-хімічних методів та квантово-хімічних розрахунків, які проходили апробацію під час доповідей на конференціях різного рівня та публікацій у рецензованих фахових наукових виданнях. Висновки до кожного розділу та загальні висновки є науковими, відображають зміст кожного розділу та дисертаційної роботи є обґрунтованими на основі одержаних експериментальних даних та відомих теоретичних уявлень.

**Наукова новизна** представленої дисертаційної роботи полягає у:

1. Досліджено структуру та властивості нових похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу методами ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$ , 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)азонафтален-2-олу вперше отримано 3D-спектри флуоресценції та розраховано константи кислотності.

2. Вперше знайдені спектрофотометричні характеристики нових реагентів в водних та неводних (органічні розчинники) середовищах: NBnTAN ( $\epsilon_{\lambda}=(0,74-1,25)\cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>); MBnTAN ( $\epsilon_{\lambda}=(1,1-1,5)\cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>);

MOBnTAN ( $\epsilon_{\lambda}=(1,2-1,5)\cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>); ІТУВА ( $\epsilon_{\lambda}=(1,6-2,4)\cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) та НРІТ ( $\epsilon_{\lambda}=(1,2-2,0)\cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>).

3. Розраховано умовні константи кислотності MBnTAN, MOBnTAN та NBnTAN (pKa1 = 0; 0,37 та 0,39; pKa2 = 8,8, 8,7 та 8,7 відповідно).

4. 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.

Щодо **практичної значущості** одержаних результатів, особливо відмітити необхідно наступне:

1. На основі експериментальних досліджень розроблено 15 аналітичних (2 полярографічні, 4 спектрофотометричні, 9 екстракційно-фотометричних) методик визначення іонів металів з використанням MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, ІТУВА та НРІТ. Дві екстракційно-фотометричні методики (для визначення Pd(II) та Cu(II)) розроблено у варіанті мікроекстракційного визначення, що не потребує використання значних кількостей органічних розчинників і відповідає принципам “зеленої хімії”.

2. Розроблені методики апробовано при аналізі реальних об'єктів (стандартні зразки сплавів, каталізатор, резистор, інтерметаліди, вітамін В12).

3. Результати дослідження впливу введеного замісника на хіміко-аналітичні властивості реагенту впроваджено у навчальному процесі при викладанні дисципліни “Органічні реагенти в аналізі”. Розроблену екстракційно-

фотометричну методику визначення Pd(II) з 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом уведено в лабораторний практикум курсу «Пробопідготовка в хімічному аналізі» для студентів 1 року навчання підготовки магістрів на кафедрі аналітичної хімії, хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. В лабораторний практикум курсу «Оптичні методи аналізу» для студентів 4 року навчання на кафедрі аналітичної хімії, хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка впроваджено лабораторну роботу з екстракційно-фотометричного визначення Cu(II) з 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом.

**Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях.** Результати дисертаційної роботи Федішина Ореста Степановича в достатній мірі відображені в 8 статтях у фахових наукових виданнях (серед них 6 уміщено у виданнях, які індексуються науково-метричною базою даних Scopus (Web of Science), 10 тезах доповідей у матеріалах конференцій різного рівня та 1 патенті України на корисну модель.

**Дискусійні положення, зауваження та запитання до змісту дисертаційної роботи.**

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

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 тіазолілазопохідних нітрогрупи на положення смуги поглинання. Вплив природи замісника на величини  $pK_a$  (стор. 159) автором не обговорюється.

3. Чому автором стверджується про більшу ефективність тетрахлориду 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 (методик) 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(І) 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).

Зазначені вище зауваження й побажання не є принциповими, не мають систематичного характеру і не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, а також не стосуються і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувача.

**Загальний висновок по дисертаційній роботі.** Дисертаційна робота Федішина Ореста Степановича «Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі» є завершеною

науковою працею. За актуальністю, науковою новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю наукових висновків, їх достовірністю, якістю оформлення 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, а її автор, Феदिшин Орест Степанович, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

**Офіційний опонент:**

доцент кафедри аналітичної та  
токсикологічної хімії Одеського  
національного університету  
імені І.І. Мечникова, канд. хім. наук

Денис СНІГУР