

*До разової спеціалізованої ради ДФ35.051.111
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1*

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Федишина Ореста Степановича** на тему «*Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі*», яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії (спеціальність 102 – Хімія, галузь знань 10 – Природничі науки)

Дисертаційна робота Федішин О.С. присвячена систематичному пошуку нових аналітичних реагентів, похідних ВnTAN, які є перспективними для визначення ряду катіонів металів спектрофотометричним та полярографічним методами. Синтезовано та досліджено кілька нових реагентів, зокрема 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол (MBnTAN), 1-[(5-(4-метоксибензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол (MOBnTAN), 1-[(5-(3-нітробензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]-нафтален-2-ол (NBnTAN) та азолідони (ІТУВА, та НРІТ), їх взаємодію з катіонами ряду металів, розроблено та апробовано нові методики спектрофотометричного та полярографічного визначення металів.

1. Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними або галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Загальна характеристика роботи

В аналітичній хімії катіонів металів спектрофотометричні та полярографічні методи як і раніше відіграють важливу роль. Це пов'язано з рядом переваг цих методів, проте актуальним завданням залишається спрямований пошук нових органічних аналітичних реагентів. Іншим важливим аспектом сучасної аналітичної хімії є відповідність методик вимогам «зеленої» хімії, зокрема застосування методів мікроекстракції. Саме цим напрямком дослідження і присвячена дисертаційна робота Федішин О.С.

Дисертаційна робота є частиною досліджень, які виконувались на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка в межах науково-тематичних планів і державних бюджетних тем «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-клинотиліт 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).

Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 300 джерел, містить 107 рисунків, 7 схем, 58 таблиць та 5 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 180 сторінок машинописного тексту.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету і задачі роботи, сформульовано об'єкт та предмет дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** представлений огляд літератури, в якому детально описано використання тіазолілазо барвників в аналітичній хімії. Зроблено висновок, що цілеспрямована модифікація цих органічних реагентів може суттєво покращити вибірковість нових аналітичних методик.

У **другому розділі** описано виготовлення вихідних та робочих розчинів та головні характеристики обладнання, яке використовувалось в роботі, описано основні та проміжні етапи синтезу нових реагентів. Сучасними методами доведено склад та будову одержаних реагентів. Представлено основні формули, за якими здійснювалися розрахунки метрологічних розрахунків розроблених методик визначення, описані процедури дослідження.

Третій розділ присвячений спектрофотометричним досліджуванням нових реагентів та їхніх координаційних сполук з іонами перехідних та благородних металів. Встановлені деякі хіміко-аналітичні характеристики нових реагентів. Детально досліджено взаємодію іонів металів з новими реагентами, встановлено склад утворюваних координаційних сполук, визначено хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм, які показали свою перспективність для спектрофотометричного визначення металів.

У **четвертому розділі** описано дослідження електрохімічних властивостей похідних VnTAN методом полярографії з лінійною розгорткою потенціалу. Показано, що у процесі відновлення реагентів беруть участь іони гідрогену, а характер процесу відновлення – необоротний, природа струму процесу відновлення є адсорбційною. Встановлено, що наявність іонів Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II) та Cd(II) у розчинах похідних VnTAN призводить до зменшення піку реагенту зі збільшенням концентрації іонів металу та/або спостерігається виникнення додаткового піку відновлення, катодно зсунутого відносно піку реагенту, що підтверджує процеси комплексоутворення. Показано перспективність таких аналітичних форм.

П'ятий розділ присвячений опису розроблених спектрофотометричних, екстракційно-фотометричних та полярографічних методик визначення іонів металів і апробації цих методик.

2. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукова новизна одержаних результатів

Дисертаційна робота добре продумана і спланована, експериментальна частина роботи виконана коректно, що у поєднанні із сучасними методами дослідження і сучасного лабораторного обладнання є запорукою достовірності одержаних результатів.

При апробації методик визначення іонів металів, автор проводить статистичну обробку результатів дослідження, правильність одержаних

результатів підтверджується аналізом стандартних зразків, зокрема алюмінієвих сплавів, методом «введено-знайдено» та порівняння одержаних результатів з даними, які одержані іншим методом. Тому, обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації не викликає сумніву.

Узагальнення одержаних результатів із урахуванням наукової новизни дозволяє стверджувати, що у дисертаційній роботі Федішин О.С. вирішено актуальне аналітичне завдання – цілеспрямований пошук нових органічних реагентів (похідних $VnTAN$) та їх ефективне використання у спектрофотометрії та полярографії при визначенні катіонів металів. Це дозволило автору розробити конкурентоспроможні методики визначення іонів металів, які мають достатню чутливість, прийнятну селективність і задовільні метрологічні характеристики.

У дисертаційній роботі Федішин О.С. **вперше:**

- синтезовано і 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 дисоціації;

- розраховані спектрофотометричні характеристики нових реагентів в водних та неводних (органічні розчинники) середовищах;

- спектрофотометричним та полярографічним методами доведено утворення нових продуктів взаємодії нових реагентів з іонами металів, встановлено склад координаційних сполук та розраховані їх хіміко-аналітичні характеристики.

Новизну та оригінальність проведених досліджень захищено патентом України на корисну модель «Спосіб екстракційно-фотометричного визначення іонів паладію(II)» та публікаціями у журналах, які індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та Web of Science.

3. Повнота викладених основних результатів дисертації у наукових виданнях з урахуванням встановлених вимог, апробація результатів роботи

Результати дисертаційної роботи Федішин О.С. достатньо повно відображені у наукових публікаціях автора. За результатами роботи опубліковано 8 статей у наукових фахових виданнях, серед них 6 у журналах, які індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus і Web of Science, один патент України на корисну модель.

Результати роботи апробовані на 10 наукових конференціях різного рівня.

4. Значущість висновків здобувача для науки та практики, можливі конкретні шляхи використання результатів досліджень

Дисертаційна робота має як теоретичне, так і практичне значення. Так, результати дослідження впливу замісників на властивості похідних $VnTAN$ дозволяють проводити подальший пошук нових ефективних реагентів. На основі експериментальних досліджень розроблено 15 аналітичних (2 полярографічні, 4

спектрофотометричні, 9 екстракційно-фотометричних) методик визначення іонів металів з використанням MBnTAN, MOBnTAN, NBnTAN, ITYBA та HPIT. 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». Розроблені методики успішно апробовано при аналізі складних реальних об'єктів (стандартні сплави, каталізатор, резистор, інтерметаліди, вітамін B12), мають задовільні метрологічні характеристики.

Результати дослідження впливу введеного замісника на хіміко-аналітичні властивості реагенту було використано у навчальному процесі при викладанні дисципліни «Органічні реагенти в аналізі». Розроблену екстракційно-фотометричну методику визначення іонів Pd(II) за утворенням координаційної сполуки 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 іонів Cu(II) за утворенням комплексної сполуки з 1-[(5-(4-метилбензил)-1,3-тіазол-2-іл)діазеніл]нафтален-2-олом.

5. Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи та її оформлення

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 BnTAN (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 $C(M^{n+})/C(R)$, 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 NBnTAN, MBnTAN та 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 Zn(II), а зазначається що знайшли Cu(II)), тощо.

Виказані зауваження не є принциповими. Вони не стосуються основних положень дисертації і не зменшують наукової значимості дисертаційної роботи Федішина Ореста Степановича.

6. Загальний висновок по дисертаційній роботі

В цілому, дисертаційна робота Федішина О.С. *«Похідні 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтален-2-олу та деякі азолідони в спектрофотометричному та полярографічному аналізі»*, яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії (спеціальність 102 Хімія, галузь знань 10 Природничі науки) є завершеним та цілісним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених досліджень, достовірністю отриманих висновків та практичною значимістю дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. **«Про затвердження Вимог до оформлення дисертації»** (з наступними змінами) та **«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 року, а її автор, Федішин Орест Степанович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри екології та охорони
навколишнього середовища ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»,
доктор хімічних наук, професор
15.08.2023 р.

Сухарев С.М.