

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу Демчук Ангеліни Валеріївни

«Нові аналітичні форми на основі продуктів взаємодії

Fe(II, III), V(IV, V) і Cr(III, VI) з деякими похідними 6,7-

дигідроксибензопірилію та їх застосування в аналізі»,

подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія»

Актуальність тематики дослідження. Дисертаційна робота Демчук А.В. присвячена вивченню особливостей взаємодії різновалентних форм Феруму(II, III), Ванадію(IV, V) та Хрому(III, VI) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, встановленню хіміко-аналітичних характеристик відповідних продуктів взаємодії та обґрунтуванню вибору аналітичних форм для розробки прямих та комбінованих спектрофотометричних методик аналізу.

Актуальність дослідження зумовлена сучасними тенденціями розвитку аналітичної хімії, спрямованими на створення високочутливих, селективних та екологічно безпечних методів визначення аналітів у складних об'єктах. Особливого значення набуває вдосконалення методів розділення і концентрування, які забезпечують можливість визначення не лише загального вмісту елементів, а й їх окремих різновалентних форм. Попри високу ефективність класичної рідинно-рідинної екстракції, її широке застосування обмежується використанням значних об'ємів токсичних органічних розчинників, що суперечить принципам «зеленої» аналітичної хімії. У зв'язку з цим актуальним є впровадження мініатюризованих та екологізованих екстракційних підходів із використанням глибокоевтектичних, міцелярних та інших «зелених» розчинників у поєднанні зі спектрофотометричними методами аналізу.

Про актуальність проблематики досліджень свідчить зв'язок дисертаційної роботи з тематикою кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, науково-дослідною темою №620 «Нові "зелені" комбіновані спектроскопічні методи

аналізу та їх аналітичне застосування» (2025-2027), номер державної реєстрації 0125U000871.

Структура і зміст дисертаційної роботи. Представлена дисертаційна робота викладена на 179 сторінках тексту, містить 8 таблиць та 25 рисунків. Список літератури включає 305 джерел. Структура дисертації відповідає вимогам до робіт такого рівня. Вона складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, основної частини, яка розділена на 5 розділів, переліку використаних літературних джерел, що розміщено після кожного розділу, а також висновків та 2 додатків.

У *вступі* надано обґрунтування актуальності дисертаційного дослідження, вказано на зв'язок з науковою темою, відповідно до якої виконувалась дисертація, визначено мету і завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, представлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Вказано особистий внесок здобувачки, результати апробації роботи, відомості щодо публікацій, структури і обсягу роботи.

Перший розділ присвячений аналізу літературних джерел за темою дисертації. Означено тенденції розвитку та застосування міцелярно-екстракційного концентрування, описано методи визначення форм заліза, хрому та ванадію. Особливу увагу приділено найбільш перспективному напрямку збільшення аналітичного сигналу – методам рідинної екстракції, зокрема міцелярно-екстракційного концентрування, яке ґрунтується на здатності нейногенних поверхнево-активних речовин утворювати при певних умовах окрему фазу, збагачену гідрофобними комплексами металів. Відзначено, що перевагами цього підходу є відсутність летких органічних розчинників, екологічна безпечність, простота реалізації та можливість ефективного вилучення мікро- і ультрамікроеlementів аналітів.

У *другому розділі* наведено методики синтезу та ідентифікації похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, що використовувалися в роботі, перелік реактивів, устаткування, обладнання та методики проведення досліджень.

Третій розділ присвячений результатам експериментального вивчення комплексоутворення Феруму(II) та Феруму(III) з рядом алкіл- та

фенілпохідних солей 6,7-дигідроксибензопірилію. Встановлено оптимальні умови взаємодії в досліджених хімічних системах, зокрема вплив рН середовища, концентрації ліганду, часу контакту та температури на стабільність комплексів. Визначено стехіометричний склад комплексів, розраховано молярні коефіцієнти світлопоглинання та логарифми констант стійкості. Встановлено, що в якості аналітичних форм доцільно використовувати комплекси Fe(II, III) з солями 6,7-дигідроксибензопірилію, які характеризуються найбільшими величинами молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Розроблено методику прямого спектрофотометричного визначення загального Феруму у водопровідній воді.

У *четвертому розділі* досліджено закономірності взаємодії Хрому(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію у водних розчинах. Встановлено, що взаємодія Cr(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію супроводжується утворенням інтенсивно забарвлених продуктів, які характеризуються чітко вираженими максимумами світлопоглинання у видимій області спектра. Оптимальні умови взаємодії залежать від природи замісників у бензопірилієвому ядрі реагентів. Показано, що для ДМДОХ та МФДОХ характерним є співвідношення Cr:R = 1:2, для ДФДОХ реалізується співвідношення 1:1. Визначено основні хіміко-аналітичні характеристики утворених продуктів взаємодії. Показано, що застосування міцелярно-екстракційного підходу дозволяє істотно покращити аналітичні характеристики методу за рахунок концентрування гідрофобних продуктів взаємодії у міцелярній фазі.

У *п'ятому розділі* вивчено комплексоутворення форм Ванадію(IV, V) з солями 6,7-дигідроксибензопірилію у водних розчинах. Розроблено спектрофотометричний метод напівмікроекстракції для визначення ванадію. Встановлено, що використання диметилформаміду як допоміжного розчинника дозволяє здійснювати селективне вилучення та роздільне визначення форм V(IV) і V(V) у сумішах. Показано, що методика відповідає вимогам «зеленої» аналітичної хімії завдяки значному зменшенню кількості використаних органічних розчинників, що підтверджено використанням

сучасних розрахункових методів оцінювання «зеленості» аналітичних методик AGREE та BAGI. Доведено, що запропонований метод напівмікроекстракційного спектрофотометричного визначення ванадію є ефективним, чутливим, селективним і екологічно орієнтованим аналітичним підходом, який може бути рекомендований для застосування у контролі об'єктів довкілля, технологічних розчинів та інших зразків.

Зроблені автором **висновки** стосуються усіх аспектів роботи та відображають сутність одержаних результатів.

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

Наукова новизна одержаних результатів. В роботі вперше досліджено комплексоутворення Феруму(II) та Феруму(III) із солями (хлоридами, бромідами та перхлоратами) 2,4-заміщених алкіл- і фенілпохідних 6,7-дигідроксибензопірилію: 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію (ДМДОХ), 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ) і 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (ДФДОХ), встановлено склад комплексів, що утворюються. Показано, що найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси Феруму(II, III) з ДФДОХ, а відповідні аналітичні форми на їх основі є ефективними для розробки методик прямого спектрофотометричного та екстракційно-спектрофотометричного визначення загального вмісту Феруму. Досліджено взаємодію Хрому(III, VI) з рядом алкіл- та фенілпохідних солей 6,7-дигідроксибензопірилію. Встановлено, що Хром(III) не взаємодіє з дослідженими реагентами, а Хром(VI) взаємодіє за окисно-відновним механізмом. Ґрунтуючись на даних, отриманих методами потенціометрії, спектрофотометрії та мас-спектрометрії, запропоновано хімізм взаємодії. Встановлено, що ДМДОХ та МФДОХ утворюють продукт взаємодії із стехіометрією 1:2, а ДФДОХ – 1:1. Введення фенільних замісників у положення 2 і 4 бензопірилієвого фрагменту призводить до зміщення рН взаємодії в менш кислу область, посилення контрастності реакцій та збільшення молярних коефіцієнтів світлопоглинання аналітичних форм.

Відмінності у стехіометрії продуктів взаємодії зумовлені впливом розмірів замісників у положеннях 2 та 4 бензопірилієвого циклу та відповідними стеричними перешкодами. Визначено хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії і відзначено, що найбільш інтенсивно забарвленими є аналітичні форми на основі ДФДОХ та МФДОХ. Досліджено комплексоутворення форм Ванадію(IV, V) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та встановлено стехіометрію продуктів. Вперше показано, що введення в екстракційні системи донорно-активних розчинників суттєво впливає на процеси вилучення комплексів Ванадію(IV, V) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, а введення 10 об. % ДМФА повністю пригнічує екстракцію Ванадію(IV), що дозволяє роздільно екстрагувати та визначати форми Ванадію(IV, V) у їх суміші.

Практичне значення результатів. Запропоновано прямі та комбіновані спектрофотометричні методики визначення валового вмісту та детектування різновалентних форм Феруму(II, III), Хрому(III, VI) і Ванадію(IV, V) з використанням аналітичних форм на основі продуктів їх взаємодії з солями 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Із застосуванням аналітичної форми на основі комплексу Феруму(III) з ДФДОХ розроблено методику визначення загального Феруму у водопровідній воді в інтервалі концентрацій 6–900 мкг/л. З урахуванням термічного ініціювання окисно-відновної реакції Хрому(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію обґрунтовано оптимальні умови міцелярно-екстракційного концентрування продукту його взаємодії з МФДОХ. Зазначено, що інертність Хрому(III) до взаємодії з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію є основною для визначення форм Хрому(III, VI). Розроблено інноваційний підхід до дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції, який полягає у використанні в якості допоміжних донорно-активних розчинників (ДМФА), що дозволяє пригнічувати вилучення однієї з валентних форм Ванадію. З використанням МФДОХ розроблено напівмікроекстракційну спектрофотометричну методику визначення різновалентних форм Ванадію(IV, V). Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії

факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Основні результати роботи опубліковані в 4 статтях у фахових вітчизняних та зарубіжних журналах (з них 2 у виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus) та пройшли належну апробацію на наукових конференціях (6 тез доповідей). Стиль написання є чітким, а сама робота за оформленням відповідає існуючим вимогам.

До змісту дисертаційної роботи Демчук А.В. є певні **питання та зауваження**:

1. За якими методиками встановлювали вплив або відсутність впливу різних йонів, що можуть заважати визначенню Fe(III) (стор. 115)? Як впливають дані йони на визначення Fe(II) із застосуванням похідних солей 6,7-дигідроксибензопірилію?

2. Чи можливо застосовувати запропонований автором аналітичний метод визначення вмісту загального заліза для стічних або природних вод, що містять достатньо великі концентрації різних йонів металів, здатних до комплексоутворення з розглянутими лігандами?

3. В роботі (с. 14) зазначено, що «інертність Хрому(III) до взаємодії з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію є основною для визначення форм Хрому(III, VI)». Яким саме чином можна визначити Хром(III) та Хром(VI) при сумісній присутності?

4. Чому при визначенні Cr(VI) застосовували ультразвукове опромінення, а при визначенні інших йонів – ні, яка його роль?

5. Речовини ДМСО та ДМФА обидва є органічними полярними апротонними розчинниками, що добре змішуються з водою. В чому причина їх різного впливу на ефективність екстракційного вилучення комплексів V(IV) та V(V) (рис. 5.2.2)?

6. У розділі 2.2 вказано «Хроматографічні дослідження проводилися на рідинному хроматографі Agilent Infinity II 1260 з діодним матричним детектором (Agilent Technologies, США)», але з подальшого тексту роботи не зрозуміло, де саме був використаний цей метод?

7. Чому на рис. 5.1.3. автор на осі Y позначає логарифм добутку $\lg(A(A_{\max}-A))$, тоді як при графічному визначенні складу комплексів за методом зсуву рівноваги аналізується залежність логарифму відношення $\lg(A/(A_{\max}-A))$ від $\lg(C)$?

8. В оформленні тексту зустрічаються окремі незначні неточності, зокрема, на стор. 22, 37 відсутня нумерація підрозділів, текст на стор. 38 має різне форматування абзаців.

Загальний висновок по дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота Демчук Ангеліни Валеріївни «Нові аналітичні форми на основі продуктів взаємодії Fe(II, III), V(IV, V) і Cr(III, VI) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в 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, Постановою Кабінету Міністрів України від 19.05.2023 року № 502 та Постановою Кабінету Міністрів України від 03.05.2024 року № 507, а її автор, Демчук Ангеліна Валеріївна, заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент

завідувачка кафедри неорганічної хімії та
хімічної освіти Одеського національного
університету імені І.І. Мечникова,
доктор хімічних наук, професор



ОСОБИСТИЙ ПІДПИС ПІДТВЕРДЖУЮ
Перший проректор ОНУ ім. І.І.Мечникова

Майя НІКОЛАЄВА

"27" 05 2026 р.

Олена МАРЦИНКО