

ВІДГУК

офіційного опонента 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

Дисертаційну роботу Демчук Ангеліни Валеріївни присвячено вивченню взаємодії різновалентних форм Феруму(II, III), Ванадію(IV, V) та Хрому(III, VI) з деякими 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, встановленню хіміко-аналітичних характеристик нових аналітичних форм й розробці відповідних прямих та комбінованих спектрофотометричних методик аналізу.

Актуальність дослідження.

Одним із ключових напрямів аналітичної хімії сьогодення є створення нових і вдосконалення існуючих методів розділення та концентрування, які забезпечують не тільки високу чутливість і, в широкому значенні, вибірковість визначення цільових аналітів, а й дозволяють детектувати окремі форми елементів.

Відомі модифікації методів розділення та концентрування, спрямовані не лише на підвищення їх ефективності, а й на екологізацію процесу концентрування відповідно до концепції «зеленої» аналітичної хімії. Розвиток екстракційних методів у цьому напрямі насамперед пов'язаний із пошуком і впровадженням в аналітичну практику «зелених» супрамолекулярних розчинників, зокрема глибокоевтектичних розчинників, міцелярних розчинів поверхнево-активних речовин, розчинників із регульованою гідрофобністю тощо.

Оскільки сполуки Феруму(II, III), Ванадію(IV, V) та Хрому(III, VI) широко поширені в об'єктах навколишнього середовища, харчових продуктах, біологічно активних добавках, промислових зразках і технологічних розчинах, а токсичність, біодоступність та метаболічні шляхи елементів тісно пов'язані з хімічними формами, в яких вони трапляються, є необхідність селективного та високочутливого визначення окремих валентних форм у різних об'єктах аналізу.

Враховуюче викладене вище, *актуальність дисертаційної роботи* Демчук Ангеліни Валеріївни, у якій продемонстровано особливості взаємодії різновалентних форм Феруму(II, III), Ванадію(IV, V) та Хрому(III, VI) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, встановлено хіміко-аналітичні характеристики відповідних продуктів взаємодії та розроблено прямі та комбіновані спектрофотометричні методики аналізу, *безумовно не викликає сумнівів*.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова у відповідності до теми №620 «Нові "зелені" комбіновані спектроскопічні методи аналізу та їх аналітичне застосування» (2025-2027), номер держ. реєстрації 0125U000871.

Структура та зміст дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, що розміщено після кожного розділу, і 2 додатків. Розділи дисертації містять 25 рисунків та 8 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 179 сторінок.

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

Перший розділ дисертації (Огляд літератури) присвячено сучасному стану речовинного аналізу та екстракційних методів розділення й концентрування.

Другий розділ дисертації присвячено описанню використаного обладнання, устаткування та реактивів. Розглянуто основні методики синтезу реагентів, приготування розчинів та проведення досліджень.

У *третьому розділі* дисертації висвітлено результати дослідження комплексоутворення Феруму (II) та Феруму (III) з рядом алкіл- та феніл- похідних солей 6,7-дигідроксибензопірилію.

Четвертий розділ дисертації присвячений дослідженню взаємодії Хрому(VI) з рядом алкіл- та феніл- похідних солей 6,7-дигідроксибензопірилію. Встановлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного концентрування продукту взаємодії Хрому(VI) з перхлоратом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.

У *п'ятому розділі* дисертаційної роботи вивчено комплексоутворення V(IV, V) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилії броміду. Розроблено інноваційний підхід до дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції попереднього концентрування та спектрофотометричного визначення ванадію. Використання ДМФА в якості допоміжного розчинника дозволяє роздільно екстрагувати та визначати форми V(IV, V) у їх суміші.

В цілому, в результаті дисертаційної роботи розроблено прямі та комбіновані спектрофотометричні методики визначення валового вмісту та детектування різновалентних форм Феруму(II, III), Хрому(III, VI) та Ванадію(IV, V) з використанням аналітичних форм на основі продуктів їх взаємодії з солями 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію.

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

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження підтверджується великим обсягом експериментальних даних, отриманих із застосуванням традиційних і сучасних фізико-хімічних методів; пройшли апробацію під час виступів на конференціях різного рівня та були опубліковані у рецензованих фахових наукових виданнях. Висновки до кожного розділу, а також загальні висновки є науковими та відповідають змісту розділів і всієї дисертації, є обґрунтованими на основі отриманих експериментальних результатів та відомих теоретичних положень.

Наукова новизна представленої дисертаційної роботи полягає у тому, що:

- вперше досліджено комплексоутворення Феруму(II) та Феруму(III) із солями 2,4-заміщених алкіл- і фенілпохідних 6,7-дигідроксибензопірилію;
- досліджено взаємодію Хрому(III, VI) з рядом алкіл- та феніл- похідних солей 6,7-дигідроксибензопірилію;

- досліджено комплексоутворення форм Ванадію(IV, V) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію;
- 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;
- розроблено прямі та комбіновані спектрофотометричні методики визначення валового вмісту та детектування різновалентних форм Феруму(II, III), Хрому(III, VI) та Ванадію(IV, V) з використанням аналітичних форм на основі продуктів їх взаємодії з солями 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію.

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

- розроблена методика визначення загального Феруму у водопровідній воді із застосуванням комплексу Феруму(III) з ДФДОХ характеризується широким діапазоном визначення (6–900 мкг/л) та низькими межами виявлення і визначення, що забезпечує її придатність для контролю якості води;
- обґрунтовані умови міцелярно-екстракційного концентрування продукту взаємодії Хрому(VI) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, а також встановлена інертність Хрому(III), що створює основу для селективного визначення форм Хрому(III, VI) у водних об'єктах;
- запропонований інноваційний підхід до дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції із використанням донорно-активних розчинників (ДМФА) дозволяє керовано пригнічувати вилучення окремих валентних форм Ванадію, що підвищує селективність визначення;
- розроблені напівмікроекстракційні спектрофотометричні методики визначення Ванадію(IV, V) характеризуються достатньо низькими межами виявлення та широкими діапазонами лінійності, що забезпечує їх ефективне застосування в аналітичній практиці;

- запропоновані 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 розширюють можливості селективного аналізу багатовалентних металів;
- достовірність отриманих результатів підтверджена їх узгодженістю з даними альтернативних методів аналізу, а впровадження окремих матеріалів роботи в навчальний процес сприяє підготовці фахівців у галузі аналітичної хімії.

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях. Результати дисертаційної роботи Демчук Ангеліни Валеріївни в достатній мірі відображені в 4 статтях (із них дві у виданнях, що індексуються наукометричною базою Scopus) у фахових виданнях, та 6 тезах доповідей у матеріалах конференцій різного рівня.

Дискусійні положення, зауваження та запитання до змісту дисертаційної роботи.

1. Похідні 6,7-дигідроксибензопірилію утворюють комплекси з багатьма металами. Чим обумовлений їх вибір в якості реагентів для визначення катіонів, які мають різні властивості?
2. У роботі використовуються різні солі реагентів (хлориди, броміди, перхлорати). Чи вивчався вплив природи аніона на вихідну розчинність реагентів та стабільність їхніх водних розчинів, особливо при тривалому зберіганні?
3. В роботі використовувалися вихідні розчини Fe(II), Fe(III), Cr(III) Cr(VI) з молярною концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При цьому стандартизацію цих розчинів проводили за 0,1 н розчинами калію дихромату, тіосульфату та солі Мора. Проведення титрування, коли концентрація робочого розчину (титранту) у 10 разів перевищує концентрацію досліджуваного розчину, є нестандартним підходом. У класичній титриметрії намагаються брати

- розчини приблизно однакової концентрації. Які прийоми титрування при цьому використовували?
4. В описі ідентифікації синтезованих сполук (ІЧ, ЯМР, мас-спектрометрія) не вказано кількісний вміст основної речовини після синтезу, її фізичний вигляд, температура плавлення та брутто формула. Як контролювалася відсутність побічних продуктів (наприклад, альдегідів чи фенолів), які також можуть взаємодіяти з іонами металів?
 5. Для вимірювань використовували різні спектрофотометри. Чи проводилася перевірка відтворюваності молярних коефіцієнтів поглинання на цих приладах для однієї і тієї ж системи?
 6. Чому заміна метильних груп (ДМДОХ) на фенільні (ДФДОХ) призводить до радикального зміщення оптимального рН комплексоутворення з 7,0 до 3,0? Чи не пов'язано це з незворотною деградацією пірилієвого кільця при різних значеннях кислотності?
 7. У водопровідній воді часто присутній залишковий Al(III) (коагулянт). Оскільки *орто*-дигідроксифенольне угруповання реагентів є універсальним, як вдалося уникнути заважаючого впливу алюмінію при рН 3,0?
 8. Авторка виявила, що Cr(III) не утворює забарвлених комплексів з похідними 6,7-дигідроксібензопірилію. Тому є обмеження використання методики для прямого визначення загального хрому без попередньої пробопідготовки.
 9. Як теоретично пояснюється стехіометричний склад комплексів 2:4 продуктів взаємодії Cr(VI) з похідними 6,7-дигідроксібензопірилію в розчинах?
 10. Авторка позиціонує методику як «зелену». Проте використання Triton X-100 (ПАР, що має певну екотоксичність) та необхідність термічного ініціювання енергетично навантажують процес. Чи розглядалися альтернативні «холодні» методи фазового розділення?
 11. При визначенні форм ванадію авторка розглядала різноманітні розчинники в якості екстрагенту. Чому в якості основного екстрагенту було обрано хлороформ и не було розглянуто використання хлористого метилена, який є менш токсичним і легше видаляється з реакційних сумішей?

12. Використання диметилформаміду для пригнічення екстракції V(IV) є оригінальним, але токсикологічно сумнівним рішенням. Чому було обрано саме токсичний ДМФА, а не менш небезпечні донорно-активні розчинники, наприклад, DMSO?
13. Більшість методик апробовано на мінеральних або питних водах. Це «чисті» об'єкти. Можливість використання даних методик для стічних вод (промислові зразки і технологічні розчини, де задекларовано актуальність) не підтверджена, хоча вміст органічних домішок там може повністю заблокувати міцелярну екстракцію або змінити хід окисно-відновних реакцій.
14. Для Хрому межа визначення ($LOQ = 0,05$ мг/л) методика працює на межі ГДК для питної води. Це означає, що вона не дозволяє надійно фіксувати невеликі перевищення норми, що обмежує її практичну цінність для екологічного моніторингу.
15. Авторка порівнює результати визначення V(IV) і V(V) у модельних сумішах та питній воді з ICP-OES. Проте ICP-OES визначає загальний вміст елемента. Таким чином, правильність роздільного визначення форм V(IV) та V(V) або Cr(III) та Cr(VI) підтверджена лише непрямо, через сумарний вміст.

Зазначені вище дискусійні 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.

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 дигідроксибензопіриліно та їх застосування в аналізі» є завершеною науковою працею, яка за своєю 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 авторка, Демчук Ангеліна Валеріївна заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

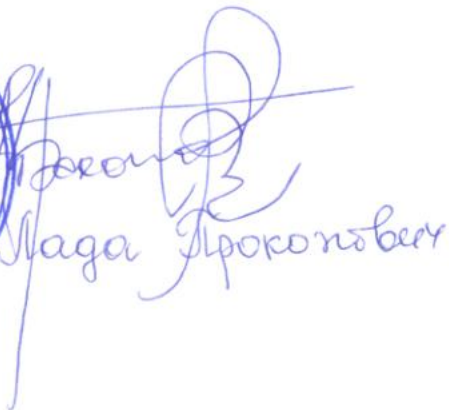
Офіційний опонент:

доцент кафедри хімічних технологій
Національного університету
«Одеська політехніка»,
канд. хім. наук, доцент



Ільдар РАКІПОВ

Учений секретар
Вченої ради
Національного університету
«Одеська політехніка»



Ольга Прокопівна