

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
БАРБАЛАТА ДМИТРА ОЛЕКСАНДРОВИЧА

«Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

1. Актуальність теми дисертації. Дисертаційна робота Барбалата Д.О. є актуальною. Звичайно для визначення металів головними є методи атомної спектроскопії, які перевершують інші методи за селективністю, мають високу чутливість, яка є в більшості випадків достатньою для визначення металів у різного роду об'єктах аналізу прямо або з використанням попереднього концентрування. Молібден належить до тих іонів металів, для яких визначення методами атомної спектроскопії стикається з численними труднощами. Він погано атомізується. Тому при визначенні методом полуменевого атомно-абсорбційного аналізу треба використовувати найбільш високотемпературне полум'я, спеціальні умови атомізації. Навіть при цій умові чутливість визначення є часто недостатньою. Разом з іншими недоліками цих методів, такими як висока ціна обладнання та обслуговування, це пояснює те, що на даний час інші методи і серед них найбільш часто спектрофотометрія інтесивно використовуються і розробляються.

При використанні спектрофотометричних методів для визначення молібдену актуальним залишається пошук нових достатньо селективних і чутливих фотометричних реагентів. Для визначення молібдену(VI) не має високоспецифічних реагентів. Дисертаційна робота має міждисциплінарний характер. В ній розвиваються методи органічного синтезу похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, досліджуються нові комплексні сполуки зазначеного реагенту з іонами молібдену(VI). Це підкреслює значення роботи для розвитку інших хімічних наук.

Враховуючи, що молібден(VI) міститься в об'єктах аналізу в невеликих кількостях, актуальним є пошук і розробка методів концентрування цього елементу. В останні 20-25 років інтенсивно розвиваються методи мікроекстракційного концентрування, зокрема міцелярна екстракція. Аналіз літератури свідчить, що на відміну від аналітичної хімії інших елементів, для молібдену існує дуже мало публікацій з його мікроекстракційного концентрування зі СФ закінченням (2-3 статті). Оскільки перехід від екстракційного до мікроекстракційного вилучення є однією з найважливіших та необхідних тенденцій, використання в роботі сучасного підходу до пробопідготовки робить її такою, що відповідає світовому рівню досліджень в



області аналітичної хімії.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до теми № 145 "Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями" (2015-2020 р, номер держ. реєстрації 0115/U001937).

2. Загальні дані про структуру дисертації та аналіз її змісту

Дисертація Барбалата Д.О. складається з рефератів українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, двох додатків, серед яких є акт впровадження результатів роботи в начальний процес ОНУ. Списки цитованої літератури наводяться після кожного розділу. Загальний об'єм роботи становить 131 сторінку.

У вступі обґрунтовані актуальність та мета роботи, сформульовані положення наукової новизни, показано її практичне значення, розглянуто особистий внесок дисертанта в роботу.

В огляді літератури розглянуто головні відомості щодо солей бензопірилію, їх синезу, спектральні властивості (спектри поглинання в УФ, видимій та інфрачервоній ділянках спектру, спектри ^1H та ^{13}C ЯМР), кислотно-основні рівноваги. Дано загальну характеристику молібдену, стану йонів у розчині. Коротко охарактеризовані методи визначення молібдену, докладніше надано інформацію і проведено порівняння за деякими хіміко-аналітичними характеристиками для спектрофотометричних та гібридних або комбінованих методів визначення молібдену.

У другому розділі наведені відомості щодо приготування розчинів реагентів, приладів і обладнання. Важливою частиною цього розділу є розроблені методики синезу вихідних речовин для синезу солей бензопірилію, зокрема β -дікетонів, та власне похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію, властивості яких були предметом вивчення цієї роботи (загалом 10 сполук, не враховуючи різні солі). Наведено методику вивчення кислотно-основних властивостей, розчинності 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію. Показано, як було проведено квантово-хімічне дослідження. Наведені процедури, які використовувалися при дослідженні комплексоутворюючих властивостей синезованих нових сполук, оптимізації умов визначення, пробопідготовки.

Третій розділ присвячений дослідженню методів синезу та доказу формули, структури нових аналітичних реагентів на базі 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію, дослідженю їх фізико-хімічних властивостей. Синез похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірилію проводили конденсацією

бенzen-1,2,4-тріолу (одержаного *in situ* гідролізом піrogалолу) з відповідними β -дикетонами. Вихід сполук є достатньо високим і досягає 60% у найкращих випадках. Наданий вірогідний механізм утворення. Доказ формули і структури синтезованих сполук проведений методами ІЧ-КР-спектроскопії, ^1H та ^{13}C ЯМР-спектроскопії та мас-спектрометрії. Розчинність отриманих сполук є помірною, але її достатньо для використання синтезованих сполук як аналітичних реагентів у водних розчинах.

Докладно, набагато більш детально, ніж в інших подібних роботах, з використанням методів спектрофотометрії, кольорометрії, а також із застосуванням DFT-розрахунків досліджені кислотно-основні властивості. Виявлено 5 основних рівноваг, Показано схеми і структури можливих сполук, їх продуктів дисоціації (дециклізації).

Одним з основних в роботі є **четвертий розділ**, в якому досліджені особливості реакцій комплексоутворення 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Mo(VI), загалом 10 нових аналітичних реагентів. Достатньо надійно сукупністю класичних спектрофотометричних методів (метод молярних співвідношень і його варіанти, такі як метод зсуву рівноваги, метод Асмуса, метод ізомолярних серій) встановлено, що у надлишку ліганду утворюються комплекси складу Mo(VI) : реагент = 1 : 2. Мас-спектри комплексних сполук підтверджують утворення комплексу складу 1 : 2. Показано, що в дослідженіх системах також імовірно утворюються інші комплекси, зокрема це багатоядерний комплекс складу 2 : 2. Важливо, що встановлено склад та стійкість, а також інші характеристики комплексів складу 1 : 2, тобто аналітичної форми, з використанням якої розроблено методики визначення молібдену(VI). Не всі реакції є достатньо контрастними. Проведений пошук дозволив знайти найбільш придатні сполуки для використання їх як аналітичних реагентів.

В п'ятому розділі описано розробку методик спектрофотометричного визначення молібдену(VI) з використанням запропонованих реагентів та попереднього концентрування методом міцелярної екстракції. Вперше в міцелярній екстракції для зниження температури розшарування гомогенної суміші води і ПАР, тобто, точки Крафта, утворення міцелярної фази використано ініціацію її дією саліцилатом натрію. Це дало можливість не тільки отримати міцелярну фазу при кімнатній температурі, а й полегшити відбір концентрату, оскільки отримана фаза є в'язкою. Підібрани оптимальні умови вилучення комплексу молібдену, такі як концентрація саліцилату, Тритону X-100, pH, природа і склад розчинника міцелярної фази. Розроблені методики використано при аналізі достатнього великого числа реальних зразків зі складною матрицею, таких як водопровідна та морська вода, плоди шипшини,

біологічно-активна добавка, коров'яче молоко.

3. Наукова новизна дослідження та отриманих результатів

Серед найбільш вагомих наукових результатів, одержаних здобувачем, **головними вважаю такі:**

1. Розроблено методи синтезу низки 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію, вісім з яких отримані вперше.

2. Структуру синтезованих надійно сполук підтверджено методами ІЧ-, КР- та ЯМР-спектроскопії, а також методом мас-спектрометрії. Для 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензо[b]пірилію перхлорату (МФДОХ) проведено рентгеноструктурний аналіз і розшифровано структуру.

3. З використанням кольорометрії та спектрофотометрії із застосуванням квантово-хімічних розрахунків запропоновано деталізовану схему кислотно-основних перетворень у розчинах одержаних похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію і визначено константи іонізації відповідних функціональних груп.

4. Досліджено та ідентифіковано нові аналітичні форми на основі комплексів синтезованих 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з Mo(VI): встановлено оптимальні умови комплексутворення та відповідні хіміко-аналітичні характеристики. Вперше показано можливість поєднання міцелярної екстракції за кімнатної температури для концентрування Mo(VI) у вигляді комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію з подальшим спектрофотометричним детектуванням.

5. Значно розширене число реагентів, які здатні ініціювати процес утворення міцелярної фази при кімнатній температурі. Знайдено, що саліцилова кислота здатна ефективно сприяти утворенню в'язкої міцелярної фази, яка легко відокремлюється від водної фази.

4. Практична цінність роботи

Запропоновані нові аналітичні форми на основі комплексів Mo(VI) із синтезованими 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензо[b]пірилію. Виявлені аналітичні форми покладено в основу розробки простих та високочутливих методик спектрофотометричного визначення Mo(VI) з його попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у вигляді відповідних комплексів. Розроблені методики відповідають принципам зеленої хімії, оскільки ґрунтуються на використанні невеликих кількостей нешкідливих органічних сполук. Методики не потребують нагрівання для отримання міцелярної фази, не потрібне центрифугування для відділення органічної фази, є більш швидкими і простими, ніж більшість інших методик, які використовують міцелярну

екстракцію. Способи синтезу органічних реагентів є простими і доступними.

Розроблені комбіновані спектрофотометричні методики апробовано при аналізі зразків вод різних типів, харчових продуктів, фармацевтичних препаратів, рослинної сировини та показано, що за своїми аналітичними характеристиками не поступаються, а за деякими характеристиками переважають відомі аналоги.

5. Ступінь обґрунтованості наукових результатів та положень

Сформульовані в дисертаційній роботі висновки і узагальнення є коректними результатами досліджень, виконаних на високому теоретичному і експериментальному рівні. Надійність ідентифікації складу та структури нових синтезованих 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензо[*b*]пірілію забезпечено використанням сукупності найбільш інформативних методів фізико-хімічного дослідження, в тому числі ІЧ, ЯМР ^1H та ^{31}C спектроскопії, мас-спектроскопії. Що є дуже рідким для роботи в області аналітичної хімії, розшифровано структуру одного з запропонованих реагентів методом рентгеноструктурного аналізу, що дало можливість отримати надійні дані щодо хімізму запропонованих схем реакцій.

Достовірність отриманих оптимальних умов визначення молібдену, схем протонування забезпечувалася відповідністю отриманих результатів існуючим в літературі даним щодо хімізму протікання реакцій і впливу основних факторів на протікання подібних реакцій.

Результати роботи пройшли значну апробацію на міжнародних конференціях і українських конференціях. За матеріалами дисертації надруковано 7 статей, з них 3 статті у журналах які реферуються базою даних Scopus, у тому числі у таких вагомих журналах з аналітичної, загальної та органічної хімії як *Microchemical Journal* (IF = 4,821), *Tetrahedron* (IF = 2,641), *Chemical Papers* (IF = 1,87). Надруковані праці у повній мірі відображають отримані у роботі наукові результати.

Дисертаційна робота написана літературною науковою українською мовою, легко читається, логічно побудована. У роботі за невеликим виключенням відсутні стилістичні та орфографічні помилки.

Порушення академічної добросесності у дисертації не виявлено.

6. Зауваження та загальна оцінка роботи

1. Такі частини огляду літератури як 1.2.2. Біологічна роль і токсичність сполук Молібдену та 1.2. Загальна характеристика молібдену та його сполук виглядають зайвими. Цей матеріал далі не використовується при обговоренні результатів.

2. Зазначте, якими є переваги реагентів ряду пірілію у порівнянні з

іншими органічними реагентами для визначення молібдену. Чому саме цей клас органічних сполук був вибраний як перспективний для розробки методик визначення молібдену?

3. При обговоренні спектрофотометричних методів визначення молібдену в огляді літератури в основному звертається увага тільки на чутливість, а такий дуже важливій проблемі як селективність присвячено замало уваги. Цей розділ роботи треба було б розширити за рахунок інших частин огляду, надати таблицю порівняння з включенням туди і селективності і інших важливих характеристик методик (час, чи є методика багатостадійною і важкою і т.п.).

4. В роботі і в публікаціях не зазначено, чи заважають такі багатозарядні елементи як W(VI), V(V), Ti. Не вказано, в якому надлишку не заважають іони Fe(II), Fe(III), Cr(III) після маскування (С. 117).

5. Серед методів мікроекстракційного концентрування увагу сконцентровано на методі міцелярної мікроекстракції. Інші методи не процитовані, навіть стаття самого автора (*J Iran Chem Soc* 18 (2020) 109-115 *Dispersive liquid–liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*). Чому? Не наведено відомості про численні гіbridні і комбіновані методи, які поєднують мікроекстракцію та визначення молібдену методами атомної спектроскопії.

6. Міцелярна мікроекстракція має численні недоліки у порівнянні з іншими методами мікроекстракції, такі як обмеженість у виборі екстрагентів, тривалість екстракційного відділення, триває нагрівання, необхідність центрифугування, необхідність розводити екстракт для вимірювань у звичайних кюветах для спектрофотометрії. Інші методи позбавлені всіх або частин цих недоліків. То чому Ви вибрали саме міцелярну мікроекстракцію?

7. В роботі мало сказано про методи очистки, контролю чистоти синтезованих аналітичних реагентів та впливу їх чистоти на аналітичні характеристики відповідних реакцій.

8. Дослідження схеми протонування синтезованих сполук є позитивною відмінністю даної роботи, але вимагає пояснення, чому для сполук Va та VIb на рис. 3.11, С. 92 структури цих сполук є однаковими.

9. Як змогли отримати такий високі молярні коефіцієнти як $1,5 \times 10^5$ моль⁻¹ л см⁻¹ (С. 114) або $5,4 \times 10^5$ моль⁻¹ л см⁻¹ (С. 131).

10. Згідно літературних даних вміст молібдену у морській воді коливається в межах 8-12 мкг/л (*Applied Geochemistry* 84 (2017) 387-432 *Molybdenum in natural waters A review of occurrence, distributions and controls*). В роботі знайдено 210 мкг/л. В таблиці 5.1 вказано, що нижня межа кількісного визначення дорівнює 160 мкг/л. Далі як добавку використовували 120 мкг/л (Табл. 5.3). Наскільки надійними є такі результати?

11. Переваги методик, вказаних, зокрема у висновках (С. 131) не деталізовані. Будь ласка, наведіть такі переваги і більш докладно розкрийте їх сутність. Бажано мати таблицю порівняння зроблених методик та існуючих?

12. В роботі зустрічаються окремі помилки, невдалі вирази, чи терміни. Приклади. Є і флуорисценція і флуоресценція. Спектральні характеристики. УФ-видимі спектри. Положення смуги поглинання з найбільшою довжиною хвилі, ступінчате комплексоутворення, С. 22. УФ-видимих. С. 109 комплексоутворення. С. 27. При підкисленні розчинів молібдату тетрамолібдат не утворюється. Помилка в формулі ізополіаніону $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{6-}$. Правильно $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. С. 36. Mo(VI) при відновленні утворює не гетерополікислоту, а ізополісінъ.

Вказані зауваження і запитання відносяться тільки до уточнень тих чи інших положень та висновків, зроблених у дисертації і ні в якій мірі не зменшують наукової та практичної значущості дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Барбалата Д.О. «Синтез і хіміко-аналітичні характеристики нових похідних 6,7-дигідроксибензопірилю та їх застосування в комбінованих спектрофотометричних методах аналізу» є завершеною науково-дослідною роботою. За актуальністю обраної теми, новизною, практичним значенням, обсягом експериментального матеріалу, рівнем його обговорення, за змістом і оформленням, ступенем опублікування та загальним науковим рівнем робота повністю відповідає всім вимогам Міністерства освіти і науки України щодо дисертацій доктора філософії, а автор дисертаційної роботи **БАРБАЛАТ ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ** заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри аналітичної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, доктор хімічних наук, професор, академік Академії наук вищої школи України

ABZ
А.Б. Вишнікін

Підпис проф. Вишнікіна А.Б. засвідчує
вчений секретар ДНУ ім. О. Гончара

T.B. Ходанен

