

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Дубового Віталія Петровича

«Нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в аналізі»,

яка представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія, галузь знань 10 – Природничі науки

Дисертаційну роботу Дубового В.П. присвячено дослідженню умов взаємодії Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, пошуку нових аналітичних форм на основі відповідних комплексів та їх екстракційного вилучення для розробки комбінованих методик визначення Cu(II) в об'єктах різної природи.

Актуальність теми дисертації. На сьогоднішній день, розширення можливостей мініатюризованих методів розділення та концентрування, які з одного боку задовольняють вимогам «зеленої хімії», а з іншого характеризуються більшою ефективністю є однією із задач важливих та своєчасних задач сучасної аналітичної хімії. Відомими є підходи щодо модифікування рідинної екстракції, наприклад екстракція супрамолекулярними та евтектичними розчинниками, екстракція (мікроекстракція) розчинниками з регульованою гідрофобністю, рідинна мікроекстракція та ряд інших. Важливе місце серед них займають дисперсійна рідинна екстракція (мікроекстракція), а також міцелярна екстракція, завдяки простоті виконання та можливості поєднання зі спектроскопічними методами аналізу.

Вважаю, що дисертаційна робота Дубового В.П., у якій представлено розробку оригінальних методик ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури, а також дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції з подальшим детектуванням аналітичного сигналу методами спектрофотометрії та атомно-абсорбційної спектрометрії з полум'яною та електротермічною атомізацією є *актуальною*.

Зв'язок теми дисертації з науковими програмами, планами, темами.

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

Оцінка змісту дисертації, її завершеності. Дисертаційна робота Віталія Петровича Дубового є *завершеною науковою працею* і складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел і двох



додатків; містить 17 таблиць і 24 рисунків. Загальний об'єм роботи становить 138 сторінок з урахуванням списку використаних джерел, який наведений окремо для кожного розділу, 2 додатків (списку опублікованих здобувачем праць за темою дисертації та акту впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, встановлено мету та завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

Перший розділ містить огляд літератури, в якому розглянуто форми існування іонів Купруму у водних розчинах, їх реакційну здатність та особливості взаємодії з неорганічними та органічними лігандами. Відмічено, що одним із напрямків, що продовжує розвиватись є пошук нових, більш ефективних органічних реагентів із покращеними хіміко-аналітичними характеристиками. Відзначено, що на даний час спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектрометрія залишаються одними з найбільш доступних і простих методів визначення Купруму(II), а чутливість визначення може бути суттєво підвищена за допомогою попереднього концентрування. Коротко узагальнено інформацію щодо можливостей міцелярно-екстракційного концентрування фазами на основі неіоногенних поверхнево-активних речовин та проаналізовано підходи до її інтенсифікації: ультразвукове та мікрохвильове опромінення і зазначено, що можливості хімічного ініціювання утворення міцелярної фази досліджені недостатньо.

У другому розділі дисертації описано методики виконання досліджень, використані реактиви та обладнання.

У третьому розділі дисертаційної роботи представлено результати дослідження комплексоутворення в системах «Купрум(II)–ДОХ» та показано, що взаємодія компонентів супроводжується батохромним зсувом смуги світлопоглинання до $\lambda=480$ нм, $\lambda=540$ нм та $\lambda=560$ нм для ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно. Встановлені хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії у розчинах: $\text{Cu(II):ДМДОХ} = 1:2$, ($\text{pH}_{\text{опт}} 4,1$; $\epsilon_{480} = 0,5 \cdot 10^4$); $\text{Cu(II):МФДОХ} = 1:2$, ($\text{pH}_{\text{опт}} 4,5$; $\epsilon_{540} = 3,0 \cdot 10^4$); $\text{Cu(II):ДФДОХ} = 1:2$, ($\text{pH}_{\text{опт}} 5,0$; $\epsilon_{560} = 3,5 \cdot 10^4$). Запропоновано схему реакції, згідно з якою комплексоутворювачем виступає катіон Cu^{2+} , а похідні ДОХ вступають у реакцію у формі відповідної ангідросоєди. Показано, що введення фенільних замісників у положення 2 та 4 бензопірилієвого циклу реагентів при переході від ДМДОХ до ДФДОХ призводить до підвищення оптимального рН взаємодії, збільшення молярного коефіцієнта світлопоглинання та контрастності реакцій, а також призводить до утворення більш міцних комплексів: $\lg\beta$ складає 9,0; 9,4 та 10,1 для комплексів з ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно.

На прикладі комплексу Купруму(II) з МФДОХ вивчено можливість та визначені оптимальні умови його екстракційного вилучення. Встановлено, що найбільш повно комплекс екстрагується ізоаміловим спиртом, рівновага екстракції встановлюється протягом 45-60 с, а розраховані коефіцієнт розподілу (D) і ступінь екстракційного вилучення (R) відповідно складають 61 і 92%. Показано, що найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси Купруму (II) з МФДОХ та ДФДОХ, а відповідні нові аналітичні форми на їх основі представляються ефективними для розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення мікрокількостей Cu(II).

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячено розробці методики екстракційного вилучення комплексу Купруму(II) з МФДОХ складу 1:2, який утворюється в розчині при рН 4,5. Розроблено екстракційно-спектрофотометричну методику визначення Cu(II) в інтервалі 0,02-0,96 мкг/мл з використанням МФДОХ, яка характеризується високою чутливістю (LOD = 0,007 мкг/мл) і відносною простотою та була апробована при аналізі вод різних категорій.

Встановлено оптимальні умови дисперсійної рідинної напівмікроекстракції для попереднього концентрування Cu(II) з використанням ДФДОХ: рН 5, максимум смуги поглинання 570 нм та змішаний екстрагент, що містить 1 мл хлороформу та 1 мл метанолу. В оптимальних умовах градувальний графік є лінійним у діапазоні концентрації Cu(II) 4,32–65 мкг/л, а межа виявлення становить 1,29 мкг/л. Методику було апробовано при аналізі зразків гірських порід та водопровідної води.

Запропоновано нові ініціатори міцелярної екстракції за кімнатної температури та показано, що натрієві (амонійні) солі ароматичних карбонових кислот (бензойної, о-, м- та п-толуїлових кислот) спричиняють спонтанне утворення міцелярної фази Тритону X-100, яка придатна для цілей аналітичного концентрування. Пропонований спосіб міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексів з МФДОХ та ДФДОХ використано для подальшого спектрофотометричного детектування Купруму(II), а розроблені методики було апробовано при аналізі зразків води.

В п'ятому розділі дисертаційної роботи вперше показано принципову можливість поєднання хімічно-ініційованої міцелярної екстракції з полум'яною та електротермічною атомно-абсорбційною спектрометрією. Зазначено, що нові аналітичні форми на основі комплексів Купруму(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію є зручними для розробки на їх основі комбінованих атомно-абсорбційних методик визначення мікрокількостей Купруму(II) після їх міцелярно-екстракційного концентрування за кімнатної температури.

Вивчено і оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) у вигляді комплексу з МФДОХ в хімічно-індуковану міцелярну фазу

неіоногенного ПАР Тритону X-100. Градувальний графік для атомно-абсорбційного визначення Cu(II) з полум'яною атомізацією є лінійним в інтервалі концентрацій 5,0-213 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно складають 1,5 і 5,0 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі природних і питних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4%.

Досліджено і оптимізовано умови атомно-абсорбційного з електротермічною атомізацією визначення мікрокількостей Купруму(II) після його хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного вилучення у формі комплексу з МФДОХ. Градувальний графік є лінійним в інтервалі концентрацій 0,3-110 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно - 0,1 і 0,3 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі бутильованих мінеральних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 5%.

Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, їх новизна, достовірність та значущість.

Висновки до кожного розділу та загальні висновки є науковими, відображають зміст кожного розділу та дисертаційної роботи, обґрунтовані на основі одержаних експериментальних даних та відомих теоретичних уявлень. Достовірність результатів дисертації підтверджена значним масивом одержаних експериментальних даних з використанням сучасного обладнання, інтерпретацією одержаних результатів, які проходили багаторазову перевірку у вигляді доповідей на конференціях різного рівня та рецензуванні публікацій у фахових наукових виданнях.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в наступному:

1) Детально досліджено комплексоутворення Cu(II) з 2,4-заміщеними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та визначені відповідні хіміко-аналітичні характеристики. На підставі сукупності спектрофотометричних і мас-спектрометричних даних запропонована схема реакції комплексоутворення та показано, що комплексоутворювачем виступає катіон Cu^{2+} , а ліганд вступає в реакцію у формі ангідрооснови. Відзначено, що введення фенільних замісників в положення 2 і 4 бензопірилієвого циклу при переході від диметильного до дифенільного похідного супроводжується зсувом оптимального рН комплексоутворення в слабокисле середовище та збільшенням молярного коефіцієнта поглинання й контрастності реакції, а також призводить до утворення більш міцних комплексів.

2) Запропоновано використовувати хімічно-ініційовану солями ароматичних карбонових кислот міцелярну екстракцію фазами нейоногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100. Показано, що амонійні та натрієві солі бензойної та о-, м-, п-толуїлових кислот викликають моментальне утворення міцелярної фази за кімнатної температури, що скорочує час екстракції до кількох хвилин.

3) Нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з хлоридами 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію покладено в основу розробки комбінованих екстракційно-(міцелярно-екстракційно-) спектрофотометричних (атомно-абсорбційних) методик визначення мікрокількостей Купруму(II).

Практичне значення Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці методик ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури, а також дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції з подальшим детектуванням аналітичного сигналу методами спектрофотометрії та атомно-абсорбційної спектрометрії з полум'яною й електротермічною атомізацією. Розроблені методики є простими та екологічно безпечними. Запропоновані методики апробовано при аналізі зразків водопровідної, мінеральної бутильованої та морської води, а також фармацевтичних препаратів і геологічних зразків. Правильність запропонованих методик аналізу підтверджена аналізом стандартних зразків та порівнянням отриманих результатів аналізу з результатами отриманими з використанням альтернативних методик аналізу.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова при вивченні спецкурсу: «Аналітична хімія навколишнього середовища з основами броматології».

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях.

Дисертаційна робота оформлена належним чином, матеріал викладено чітко та логічно. Результати дисертаційної роботи Дубового Віталія Петровича повністю відображені у публікаціях автора. За матеріалами дисертації опубліковано 10 наукових праць, серед яких 4 статті у наукових фахових виданнях (з яких 3 – у виданнях, що індексуються міжнародними науково-метричними базами Scopus та/або Web of science) і 6 тез доповідей на науково-практичних конференціях. Текст дисертаційної роботи і публікації в яких наведені основні положення свідчать про належний теоретичний, науковий та експериментальний рівень автора.

Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи та її оформлення:

1. На думку офіційного опонента до складу підрозділів огляду літератури «Сполуки Купруму з неорганічними лігандами» та «Комплекси Купруму(II) з органічними лігандами» слід було б для більшої зручності та інформативності навести таблиці з характеристиками існуючих неорганічних та органічних лігандів. Бажано було б також навести *інформацію щодо недоліків відомих неорганічних та органічних лігандів*, щоб потім показати, що ці недоліки не є притаманними для

реагентів, запропонованих автором дисертаційної роботи. Недоліки існуючих неорганічних та органічних лігандів як реагентів для визначення вмісту Купруму бажано було б навести також і у висновках до літературного огляду і цим ще більше обґрунтувати необхідність даної роботи.

2. Автором запропоновані нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з хлоридами 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію. У зв'язку з чим, виникає питання, чому на *нові аналітичні форми* не оформлені патенти на винахід або хоча б патенти на корисні моделі ?
3. Автор розглядає рідинну екстракцію, дисперсійну рідинну екстракцію та міцелярну екстракцію комплексів Купруму(II) з похідними бензопірилію з подальшим спектрофотометричним детектуванням, проте не порівнює між собою ці підходи.
4. Чому серед відомого асортименту нейногенних ПАР (Твіни (20, 60, 80), Брідж 35, Тритон X-305, Тритон X-114, ОП-7 тощо) для розробки методик міцелярно-екстракційного концентрування використовувався Тритон X-100?
5. В дисертаційній роботі автором пропонуються нові реагенти для визначення Купруму(II) комбінованими спектроскопічними методами, проте з тексту роботи не зрозуміло чи досліджувались кислотно-основні властивості цих реагентів.
6. Селективність запропонованих методик описано дуже стисло та зводиться до констатації допустимих мольних відношень. Автором не вказуються в яких мольних співвідношеннях не заважають іони Феруму(II,III) та інші після їх маскування.
7. На рис. 4.10б наведено залежність інтенсивності світлопоглинання від величини параметра Дімрота-Райхердта, проте не зрозуміло з якою метою. В подальшому, в розділі 4.4. автором розглядається розробка аналогічної методики де замінено МФДОХ на ДФДОХ але подібні залежності для ДФДОХ вже не наведено. Чому?
8. В дисертаційній роботі автором пропонується новий підхід для ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури. При цьому інші підходи для інтенсифікації міцелярної екстракції, зокрема дією ультразвуку (ultrasound-assisted cloud point extraction), майже не описано в огляді літератури та практично не обговорюється при порівнянні можливостей запропонованого підходу з відомими.
9. На думку офіційного опонента, автор дисертаційної роботи вільно поводить з термінами «методика аналізу» та «метод аналізу». Коли говорять про метод аналізу, то мають на увазі принцип покладений в

його основу, кількісний вираз зв'язку між складом і якоюсь вимірюваною властивістю, а також пристрої для його реалізації. Методика аналізу – це докладний опис аналізу даного об'єкта на вибрані компоненти з використанням вибраного методу. Тобто методика це є порядок дій з використанням того чи іншого методу аналізу по визначенню вмісту аналіту (якщо це кількісний аналіз). У той же час, автор дисертаційної роботи на стор. 98(останній абзац) пише «Розроблена екстракційно-спектрофотометрична методика визначення $\text{Cu}(\text{II})$..., а її правильність перевірена ... порівнянням з результатами визначення методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) з електротермічною атомізацією».

Зазначенні зауваження не мають принципового характеру при загальній позитивній оцінці роботи, не стосуються і не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи.

Загальний висновок по дисертаційній роботі

Дисертаційна робота Дубового Віталія Петровича «Нові аналітичні форми на основі комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ 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, Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 06.03.2019 року № 167 зі змінами внесених згідно з Постановами Кабінету Міністрів України від 21.10.2020 року № 979 та від 09.06.2021 року № 608, а її автор, Дубовий Віталій Петрович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

професор кафедри освітніх технологій та охорони праці
Української інженерно-педагогічної академії, доктор хімічних
наук, професор

О.М. Бакланов

