

Голові спеціалізованої вченої ради ДФ 41.051.029  
у Одесському національному університеті  
імені І.І. Мечникова  
д.х.н., проф. Стрельцовій Олені Олексіївні

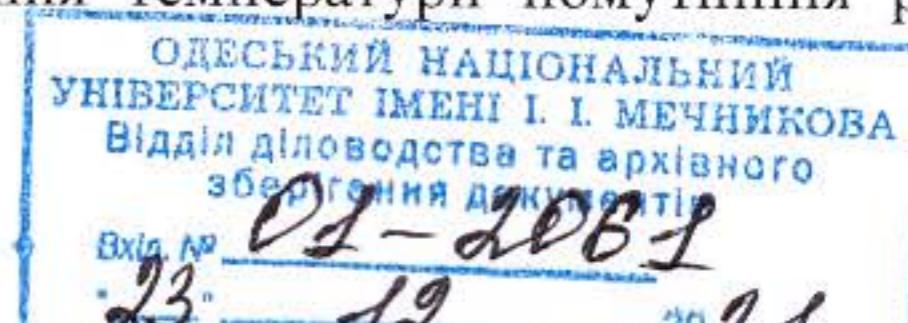
**ВІДГУК**  
**офіційного опонента на дисертаційну роботу**  
**ДУБОВОГО ВІТАЛІЯ ПЕТРОВИЧА**

«Нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в аналізі», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

**1. Актуальність теми дисертаційної роботи.**

Ефективність методів пробопідготовки, що включають операції попереднього концентрування чи виділення цільових мікрокомпонентів, є визначальною для забезпечення прийнятних хіміко-аналітичних та метрологічних характеристик гібридних та комбінованих методик визначення. Зокрема, застосування на етапі концентрування міцелярної екстракції фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР), різновидів дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) забезпечує високу кратність абсолютноого концентрування аналітів при використанні невеликих (5-10 мл) об'ємів аналізованої проби, адекватне сполучення з фізико-хімічними методами визначення, можливість підвищення вибірковості аналітичного сигналу за рахунок супрамолекулярних середовищ ПАР вже на стадії концентрування, простоту, експресність та низьку собівартість рутинного аналізу. Можливість використання обох методів для концентрування іонів металів обумовлюється, насамперед, наявністю зручних аналітичних форм, у переважній більшості випадків, комплексних сполук з органічними аналітичними реагентами, які володіють відповідними гідрофобними властивостями та структурою для розподілу в органічну/міцелярну фазу. Власне, тренд на синтез та застосування нових реагентних систем для міцелярно-екстракційного концентрування іонів металів чітко відслідковується у наукометричних базах Scopus та Web of Science. У цьому зв'язку, похідні 6,7-дигідроксибензопірилію, які автор використав для міцелярно-екстракційного та дисперсійно-екстракційного концентрування іонів Cu(II) вбачаються перспективними реагентами через високу гідрофобність, дифільність структури, простоту синтезу та, відповідно, доступність. Крім того, можливість уведення замісників у 2 та 4 положення бензопірилієвого фрагменту потенційно здатне забезпечити раціональну зміну гідрофобних та спектроскопічних властивостей аналітичних форм на основі таких реагентів.

До важливих напрямків розвитку міцелярно-екстракційного концентрування фазами НПАР варто також віднести пошук нових типів гідротропних добавок для зниження температури помутніння використовуваних поліокситетильованих алкілфенолів. Використання низькотемпературних варіантів міцелярної екстракції значно розширює межі використання методу для екстракції лабільних субстратів. Дійсно, запропоновані автором гідроксіароматичні кислоти для зниження температури помутніння розчинів



комерційного препарату неіонної ПАР Triton X-100 можуть мати перспективу у методі, так званої, кислотно-індукованої міцелярної екстракції.

Тому тему дисертаційної роботи Дубового В.П., яка присвячена вивченю взаємодії іонів Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію (хлоридами 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ), 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (ДФДОХ) та 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію (ДМДОХ)) та наступному використанню нових аналітичних форм на основі відповідних комплексів для розробки комбінованих методик спектроскопічного визначення іонів Cu (II) в об'єктах різної природи з попереднім міцелярно-екстракційним або дисперсійно-екстракційним концентрування вважаю актуальну.

Представлена дисертаційна робота виконувалася 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 pp., державний реєстраційний номер 0115/U001937).

## **2. Загальні дані про структуру дисертації та аналіз її змісту.**

Дисертаційна робота Дубового В.П. складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, який налічує загалом 213 посилань і двох додатків (списку опублікованих здобувачем праць за темою дисертації та акту впровадження результатів науково-дослідної роботи у навчальний процес). Загальний об'єм роботи становить 138 сторінок друкованого тексту, робота містить 17 таблиць та 24 рисунки.

У **вступі** обґрунтовані актуальність та мета роботи, визначені об'єкт та предмет дослідження, сформульовані положення наукової новизни та практичного значення отриманих результатів.

У **першому розділі** дисертаційної роботи автором проведено огляд даних літератури стосовно форм існування іонів Cu (II) у водних розчинах, охарактеризовано їх реакційну здатність та особливості комплексоутворення з лігандами різної природи. Показана перспективність пошуку нових органічних реагентів та аналітичних форм на їх основі для спектрофотометричного та екстракційно-фотометричного визначення іонів металу, зокрема, реагентів, що містять дві *ортого*-гідроксигрупи. Реферативно представлена узагальнена інформація по аналітичних можливостях міцелярно-екстракційного концентрування фазами неіонних ПАР при температурі помутніння, впливу гідротропних добавок на гетерофазні переходи у розчинах НПАР, обґрунтована перспективність застосування кислотно-індукованих варіантів міцелярно-екстракційного концентрування.

У **другому розділі** наведені відомості про використані реагенти та обладнання, описане приготування вихідних та робочих розчинів, представлені методики синтезу використаних у роботі похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, ретельно описані використані у роботі методики спектрофотометричних та атомно-абсорбційних вимірювань. У цьому ж розділі представлені тексти розроблених автором аналітичних методик визначення Купруму у водах, стандартних зразках та лікарських засобах.

У третьому розділі дисертаційної роботи наведені отримані експериментальні результати дослідження комплексоутворення іонів Cu (II) з ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ у водно-органічних розчинах. Представлені фотометричні характеристики утворюваних комплексних сполук ( $\lambda_{\text{max}}$  та  $\epsilon$ ), визначені оптимальні умови утворення досліджених аналітичних форм. При цьому показано, що уведення фенільних замісників у положення 2 та 4 бензопірілієвого циклу реагентів при переході від ДМДОХ до ДФДОХ призводить до підвищення оптимального значення pH взаємодії, збільшення молярного коефіцієнту світлопоглинання та контрастності реакції. Велика увага приділяється визначення складу та стійкості комплексів. Зокрема, встановлено, що у таких системах утворюються комплексні сполуки із співвідношенням Cu(II) : МФДОХ = 1:2, Cu(II) : ДМДОХ = 1:2, Cu(II) : ДФДОХ = 1:2, а розраховані значення  $\lg \beta$  для цих комплексних сполук становлять 9,4, 9,0, та 10,1, відповідно. Варто відзначити, що склад комплексів додатково підтверджений за допомогою мас-спектрометрії. На основі отриманих автором експериментальних даних пропонується схема реакції між іонами Cu (II) та дослідженими реагентами, які вступають у реакцію у формі відповідної ангідрооснови.

Дослідження екстракції комплексної сполуки іонів Cu (II) з МФДОХ в ізоаміловий спирт показало швидке встановлення екстракційної рівноваги та прийнятні коефіцієнти розподілу, що було використано для розробки комбінованої екстракційно-фотометричної методики визначення мікрокількостей Купруму, зокрема, у лікарських засобах.

У четвертому розділі автором представлені результати дослідження екстракційної поведінки знайдених аналітичних форм іонів Cu (II) з похідними 6,7-дигідроксibenзопірілю у класичних рідин-рідинних, дисперсійно-мікроекстракційних та міцелярно-екстракційних системах. Зокрема, встановлено оптимальні умови дисперсійної напівмікроекстракції (хлороформ+метанол) для попереднього концентрування Купруму з ДФДОХ, що дозволяє в оптимальних умовах визначати іон металу з межею виявлення 1,29 мкг/л. Запропонована методика було апробована при аналізі зразків гірських порід та водопровідної води. Комплексні сполуки Купруму з МФДОХ та ДФДОХ були використані для гідротропно-індукованого (у присутності амонійних солей бензойної, o-, m- та n-толуїлових кислот) міцелярно-екстракційного концентрування іону металу. Знову ж таки, на підставі отриманих даних автором запропонований ряд комбінованих методик визначення іонів Cu (II) у водах різних категорій.

П'ятий розділ роботи присвячений дослідженню можливості використання запропонованих міцелярно-екстракційних систем на стадії концентрування іонів Cu (II) перед атомно-абсорбційним визначенням. При цьому, доведена ефективність такої комбінації у варіантах полуменевої та електротермічної атомізації, що дозволило знизити межу виявлення до рівня 0,1 мкг/л та застосувати розроблені методики для аналізу бутильованих мінеральних вод з прийнятними метрологічними параметрами.

### **3. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Наукова новизна та практичне значення роботи.**

Загалом дисертаційна робота логічно спланована та виконана із застосуванням сучасних методів дослідження. Достовірність отриманих результатів по дослідженню комплексоутворення, екстракційної поведінки нових аналітичних форм у різних системах

базується на значному масиві отриманих експериментальних даних, у тому числі, із застосуванням фізичних методів ( $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія, мас-спектрометрія), відповідності отриманих результатів існуючим у літературі уявленням стосовно хімізму реакцій комплексоутворення похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Результати аналітичного застосування запропонованих методик для аналізу реальних об'єктів перевірені із застосуванням арбітражних методик ДСТУ, ISO, а також аналізом стандартних зразків. У цілому висновки до кожного розділу та загальні висновки є науково-обґрунтованими та відображають зміст кожного розділу та дисертаційної роботи, відповідно. Матеріали роботи були оприлюднені на 6 міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Ознайомлення з текстом дисертаційної роботи дозволяє виокремити наступні позиції **наукової новизни**:

- вперше досліджено комплексоутворення іонів Cu (II) з 2,4-заміщеними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію (МФДОХ, ДФДОХ, ДМДОХ) у водно-органічних розчинах, вивчені спектроскопічні властивості нових аналітичних форм, встановлені склад та стійкість утворюваних сполук. Запропонована схема реакції комплексоутворення, де ліганд вступає у реакцію у формі ангідрооснови. Встановлено взаємозв'язок між природою замісника у 2 та 4 положенні бензопіриліевого циклу та спектроскопічними властивостями і умовами утворення комплексних сполук іонів Cu(II) з МФДОХ, ДФДОХ, ДМДОХ.

- вперше використано суміші амонійних та натрієвих солей бензойної та *o*-, *m*-, *n*-толуїлових кислот з сірчаною кислотою як гідротропних добавок для зниження температури помутніння при міцелярній екстракції неіонною ПАР Triton X-100. Створені гідротроп-індуковані міцелярно-екстракційні системи використані в аналітичних цілях.

- використання нових аналітичних форм іонів Cu (II) з МФДОХ, ДФДОХ, ДМДОХ для розробки комбінованих спектрофотометричних та атомно-абсорбційних методик визначення Купруму з попереднім екстракційним, дисперсійно-екстракційним та міцелярно-екстракційним концентруванням.

Комплекс запропонованих автором оригінальних спектроскопічних методик визначення Купруму у лікарських засобах, геологічних матеріалах, водах різних категорій з попереднім екстракційним, дисперсійно-екстракційним та міцелярно-екстракційним концентруванням забезпечує **практичне значення** отриманих результатів. Розроблені методики характеризуються прийнятними хіміко-аналітичними та метрологічними параметрами при аналізі реальних об'єктів. Крім того, окрім матеріалі дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова, зокрема, по програмі курсу «Аналітична хімія навколошнього середовища з основами броматології».

Видимих ознак порушення академічної добродетелі у тексті дисертаційної роботи не виявлено.

#### **4. Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях.**

Результати дисертаційної роботи Дубового Віталія Петровича достатньо відображені у публікаціях автора. За матеріалами дисертації опубліковано 10 наукових праць, серед яких 4 статті у наукових фахових виданнях, серед них 3 у журналах, що

індексуються наукометричними базами даних Scopus та/або Web of science (1 стаття - квартіль Q3, 2 статті - квартіль Q4) та 6 тез доповідей на конференціях.

### **5. Зауваження, запитання, рекомендації та побажання до змісту дисертаційної роботи:**

1. Автором встановлено, що іони  $Cu^{2+}$  утворюють комплексні сполуки з дослідженими реагентами групи ДОХ середньої стійкості (значення  $lg\beta$  знаходяться у діапазоні 9,0-10,1). Однак вигляд кривої насичення на рис. 3.6 свідчить про утворення стійкої комплексної сполуки. Як автор може пояснити певну неузгодженість отриманих даних? На підставі яких експериментальних даних були розраховані константи стійкості комплексних сполук іонів  $Cu^{2+}$  з дослідженими реагентами?
2. У розділі 2 описано метод ізомолярних серій для встановлення складу комплексних сполук. Для яких з досліджених у роботі систем використовувався цей метод?
3. Загалом залежності  $A_{ком}=f(pH)$  для всіх досліджених реагентів характеризуються екстремумами в діапазоні pH 4-5, а незначна зміна кислотності середовища призводить до різкого зменшення оптичної густини, що потребує жорсткої буферизації системи для подальшої роботи. Як автор може пояснити такі вузькі діапазони pH утворення комплексних сполук? З тексту дисертаційної роботи не зрозуміло, чи відомі протолітичні характеристики самих реагентів і їх вплив на параметри комплексоутворення?
4. Автором встановлено, що оптимальним значенням комплексоутворення є pH~5 (рис.3.2, 3.5) залежно від ліганду. Однак, описані у розділі 2 методики дисперсійної мікроекстракції передбачають встановлення значення pH=1,5. За таких умов комплексні сполуки практично не утворюються. На чому базується вибір величин pH роботи цих методик?
5. При дослідженні селективності екстракційно-спектрофотометричної методики визначення Купруму автор використовує концентрацію реагенту  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л у кінцевому розчині. Чи достатньо такої концентрації реагенту для потенційного комплексоутворення з цільовим компонентом та заважаючими іонами металів, вміст яких на декілька порядків вищий? Як правило, процедуру концентрування слід проводити із суттєвим надлишком реагенту.
6. Ототожнювання автором понять ультразвукової (мікрохвильової) інтенсифікації міцелярної екстракції (розділу субстрату між водною та міцелярною фазами) та способів ініціювання фазового розшарування у водних розчинах неіонних ПАР вбачається хибним.
7. Зниження температури помутніння у розчинах поліоксиетильзованих алкілфенолів відбувається за рахунок уведення гідротропних добавок, що у загальному випадку зменшують розчинність неіонних ПАР у воді. В даному випадку таку функцію виконують бензойна та толуїлові кислоти в умовах існування їх електронейтральних молекулярних форм. Чим мотивувалося, на мій погляд, дещо ускладнене використання солей цих кислот у комбінації з сірчаною кислотою? Чи впливає конкурентне утворення відповідних карбоксилатів Купруму на комплексоутворення з дослідженими реагентами?
8. У контексті міцелярної екстракції, вбачається за краще використовувати загальноприйняті терміни «кислотно-індукована» або «гідротропно-індукована» замість терміну «хімічно-індукована..».

9. Потребує уточнення алгоритм дослідження спектральних властивостей комплексу Си-МФДОХ після міцелярно-екстракційного концентрування у присутності гідротропних добавок, адже такі розчини мають мати помітну каламутність.

10. Оцінку ефективності дисперсійно-екстракційних та міцелярно-екстракційних процесів автор проводить з використанням інтегрального показника оптимальної оптичної густини без розрахунків ступенів вилучення та коефіцієнтів розподілу іону металу у досліджених системах. Така методологія утруднює розуміння ефективності процедури вилучення та концентрування. Також у дисертації варто було б розрахувати коефіцієнти абсолютноого концентрування.

11. Особливістю міцелярно-екстракційного концентрування мікрокомпонентів є наступне визначення цільового субстрату у присутності концентрованої матриці неіонної ПАР у міцелярній фазі. У зв'язку з цим виникає питання впливу неіонної ПАР Triton X-100 на оптимальні температури випаровування, піролізу та атомізації Купруму при електротермічному атомно-абсорбційному визначенні у міцелярних концентратах. Чи проводилася автором оптимізація температурних програм при такому визначенні?

12. Для рівнянь представлених градуювальних залежностей варто було б представити похиби для коефіцієнтів  $a$  та  $b$ . Це значно спрощує розуміння наявності систематичної похиби та розрахованих хіміко-аналітичних характеристик запропонованих методик.

13. Робота не позбавлена стилістичних та граматичних помилок, в тексті зустрічаються русизми, неправильне застосування родового відмінка. У підписах до рисунків варто зазначати експериментальні умови.

## **6. Загальний висновок по дисертаційній роботі**

Зроблені зауваження мають переважно рекомендаційно-дискусійний характер і, на мій погляд, допоможуть авторові у його подальшій науковій роботі. Загалом дисертаційна робота Дубового Віталія Петровича «Нові аналітичні форми на основі комплексів Си (ІІ) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірілію та їх застосування в аналізі» є завершеним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю наукових висновків, їх достовірністю відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №167 від 06.03.2019 р. (із змінами від 21.10.2020 року № 979 та від 09.06.2021 року № 608), а її автор, Дубовий Віталій Петрович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент

доцент кафедри аналітичної хімії Київського  
національного університету імені Тараса Шевченка,  
кандидат хімічних наук, доцент



B.O. Дорошук



do - 12