

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Хеджазі Мехіддіна «АГРЕГАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ПРИ
УТВОРЕННІ ІОННИХА СОЦІАТИВ З ПРОТИІОНАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ
І ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ В АНАЛІЗІ», яка представлена на здобуття наукового
ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія, галузь знань 10 –
Природничі науки

Дисертаційну роботу Хеджазі Мехіддіна присвячено дослідженню реакцій утворення специфічних іоно-асоціативних комплексів (ІА) між органічними барвниками та протиіонами різної природи, використанню їх в хімічному аналізі.

Актуальність теми дисертації. Іонно-асоціативні комплекси (ІА), утворені між катіонними або аніонними органічними барвниками та об'ємними іонами, що походять з неорганічних або органічних сполук, є одними з найбільш привабливих аналітичних форм для визначення різних сполук молекулярно-спектроскопічними методами, насамперед через надзвичайно інтенсивне забарвлення отриманих речовин.

Вважаю, що дисертаційна робота Хеджазі Мехіддіна *є актуальною* через те що зміни в спектрі поглинання, які відбуваються при утворенні ІА катіонних або аніонних барвників з гетерополіаніонами, галогенідними комплексами металів, органічними сполуками, що містять четвертинні амонієві солі, вторинні або третинні аміногрупи та інші об'ємні та гідрофобні катіони та аніони, *не пояснювалися до даної дисертаційної роботи* в рамках екситонної теорії агрегацією іонів барвника або їх л-л дисперсійною взаємодією. Слід також зазначити, що явища гасіння люмінесценції, а також резонансного релєївського розсіювання, які виникають при утворенні специфічних ІА, лише епізодично використовувалися до даної роботи в аналітичній хімії.

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

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара відповідно до держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України № 0117U001204 «Нові типи іонних асоціатів і комплексних сполук для аналізу гідрооб'єктів гірничодобувних підприємств, лікарських препаратів, продуктів харчування» та № 0122U001227 «Нові методи мікроекстракційного і сорбційного концентрування та відділення, їх використання при розробці сенсорів, гібридних та автоматизованих методів аналізу».

Оцінка змісту дисертації, її завершеності. Дисертаційна робота Хеджазі Мехіддіна *є завершеною науковою працею* і складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку цитованої літератури, який включає 295 джерел, містить 83 рисунки, 25 таблиць. Загальний обсяг дисертації - 234 сторінки машинописного тексту.

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

У **першому розділі** автором розглянуті відомості щодо реакцій утворення таких іонних асоціатів, які розглядається в дисертаційній роботі, а також супроводжується відповідними аналітичними ефектами. Дана загальна характеристика феномену агрегації. Наведені основні положення екситонної теорії.

Із аналізу літературних даних автором встановлено, що на протилежність численним відомостям, які містяться в літературі щодо використання явища агрегації барвників в науці та техніці, в жодній з робіт в області аналітичної хімії аналітичні ефекти, які спостерігалися при утворенні ІА, не пояснювалися з використанням екситонної теорії. У зв'язку з чим, до даної роботи, не було можливості щодо обґрунтування поведінки специфічних ІА, і як результат – не було можливості знайти найкращі оптимальні умови їх утворення.

У **другому розділі** наведені відомості щодо використаних органічних барвників та реагентів, приладів та обладнання, методи квантово-хімічних розрахунків.

У **третьому розділі** наведені результати дослідження утворення специфічних ІА між йодидними комплексами бісмуту(III), кадмію(II) та ртуті(II) з поліметиновими, родаміновими та трифенілметановими барвниками. Характерним для І-агрегатів спектральним проявом є поява в спектрах поглинання батохромно зміщеної смуги з малою напівшириною. Показано, що важливою передумовою є утворення малорозчинних часток, які є стійкими впродовж декількох годин при умові, що концентрація металу не перевищує приблизно 4×10^{-6} М.

Розроблені, експресні, високочутливі та селективні спектрофотометричні та проточно-інжекційні методики визначення бісмуту(III), кадмію(II) та ртуті(II) з використанням їх йодидних комплексів з астрафлосином та родаміновими барвниками.

Знайдено, що для коректного квантово-хімічного моделювання спектру поліметинового барвника Астрафлосина є необхідним розрахунок методом TD-DFT колиально розділеного спектру за принципом Франка-Кондона. PBE1PBE функціонал виявився найбільш придатним для точного опису положення та форми смуг барвника у видимій частині спектру.

Знайдено, що утворення специфічних ІА аніонних йодидних комплексів супроводжується гасінням флуоресценції астрафлосина та появою в спектрі смуги резонансно підсиленого розсіяного світла. Розроблені методики аналізу за гасінням люмінесценції, межа визначення в яких склала 6.3×10^{-8} М (13 мкг/л) та 1.5×10^{-7} М (17 мкг/л) для Bi(III) та Cd(II), відповідно. Вимірювання інтенсивності розсіяного світла виявилось більш чутливим варіантом проведення визначення. Знайдений новий прийом вимірювання сигналу-

вимірювання сигналу розсіяного світла, який полягає у вимірюванні в режимі люмінесценції (а не синхронного сканування) при збудженні довжиною хвилі, яка знаходиться в області, де не збуджується люмінесценція барвника. Межа визначення для бісмуту(III) склала 1 мкг/л (5×10^{-9} М).

Четвертий розділ представляє собою продовження раніше виконаних досліджень взаємодії молібденових гетерополіаніонів фосфору(V) та силіцію(IV) з катіонними барвниками. Ці реакції вперше інтерпретовано в рамках екситонної теорії. Показано, що будь який представник катіонних барвників здатний до утворення специфічних ІА. Інтенсивність смуги агрегованого барвника корелює з молярним коефіцієнтом мономерної форми барвника, але також сильно залежить від просторової структури агрегата і пов'язаного з цим перерозподілу вихідної інтенсивності барвника між смугами Н-і J-агрегатів.

В п'ятому розділі представлені результати дослідження нових аналітичних систем, де реакція агрегації барвників відіграє вирішальну роль. Органічні сполуки, які містять атом Нітрогену, здатний протонуватися, в певних умовах утворюють малорозчинні іонні асоціати з барвниками флуоресцеїнового ряду. В даній роботі вперше для ініціювання агрегації барвників запропонований новий прийом, який ґрунтується на зменшенні розчинності ІА за рахунок ефекту висолювання. Близькі до насичення концентрації сульфату амонію, хлориду амонію та інших типових висолювачів дозволили для мікроконцентрацій перхлорат іонів отримати малорозчинні ІА і таким чином розробити високочутливу, просту і селективну реакцію визначення перхлорату. Межа визначення перхлорату складає біля 3×10^{-6} М.

Шостий розділ містить розроблені методики аналізу ряду реальних об'єктів. Реакція утворення ІА тетраїodobісмутату з астрафлоксином була використана для аналізу лікарських препаратів та сплавів. Аналогічна реакція йодидного комплексу кадмію(II) з астрафлоксином застосована при розробці методик його визначення у шахтних водах та сплавах. Високочутливі і селективні методики одночасного визначення ортофосфату та силікату були використані для аналізу сталей, високочистих реактивів, природних вод. Правильність методик визначення дротаверину та мебеверину була показана при аналізі ряду лікарських препаратів.

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.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в наступному:

Показано, що екситонна теорія є придатною для пояснення змін спектрів поглинання в наступних аналітичних системах: ІА галогенідних комплексів металів, гетерополіаніони і перхлорати з катіонними барвниками, органічні сполук, що містять аміногрупи з аніонними барвниками.

Показано, що ефект висолювання може сприяти процесам агрегації барвників.

Зміни, що відбуваються в спектрах поглинання при утворенні специфічних ІА в усіх досліджуваних системах є наступними – замість кожної первинної смуги барвника з'являються одна або дві нові смуги, зміщені гіпсо- та батохромно приблизно на 50-70 нм по відношенню до смуг мономерного барвника. Це повністю відповідає екситонній теорії. Співвідношення їх інтенсивностей визначається кристалічною структурою утвореного осаду і взаємним просторовим розташуванням іонів барвника відносно один одного.

Встановлено, що для коректного квантово-хімічного моделювання спектру поліметинових барвників необхідно розрахувати за допомогою методу TD-DFT коливально-роздільний спектр за принципом Франка-Кондона. Функціонал PBE1PBE виявився найбільш придатним для точного опису положення та форми смуг барвника у видимій частині спектра.

Сформульовано умови утворення конкретних специфічних ЙА. Головною передумовою є утворення малорозчинної сполуки, що передбачає участь в утворенні ІА достатньо великих і гідрофобних протиіонів. Інші фактори також є важливими, включаючи здатність барвника до агрегації, досить низьку температуру та відсутність поверхнево-активної речовини або органічного розчинника.

Встановлено, що вибір органічного барвника в реакції, де утворюються специфічні ІА, повинен відповідати трьом попереднім умовам: молярний коефіцієнт поглинання барвника має бути якомога вищим, інтенсивність нової батохромно зміщеної смуги агрегованого барвника має бути вищою, ніж для гіпсохромно зміщеної смуги, оптична густина холостого розчину повинна бути якомога нижчою при аналітичній довжині хвилі.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблені експресні та селективні безекстракційні спектрофотометричні методики визначення Bi(III) , Hg(I) , Hg(II) та Cd(II) , які базуються на утворенні ІА між їхніми йодидними комплексами та поліметиновими або родаміновими барвниками. Розроблені методики були застосовані для визначення Bi(III) , Hg(I) , Hg(II) та Cd(II) у сплавах, шахтних водах і фармацевтичних препаратах.

Розроблені методики аналізу на основі гасіння люмінесценції, межі виявлення яких становили $6,3 \times 10^{-8}$ М (13 мкг/л) та $1,5 \times 10^{-7}$ М (17 мкг/л) для Bi(III) і Cd(II) , відповідно. Межа виявлення для визначення Bi(III) методом резонансного світлорозсіювання дорівнювала 1 мкг л⁻¹ (5×10^{-9} М).

Методика одночасного визначення фосфату і силікату дає можливість визначати ці сполуки за наявності навіть дуже великого, до 1000-кратного, надлишку іншого іона навіть без маскування. Відповідно, коли силікат маскується фторидом або фосфат лимонною кислотою, цей надлишок стає значно більшим

Для визначення органічних речовин, що містять вторинну або третинну групу, розроблені методики, які відрізняються від відомих у літературі експресністю та тим, що не потребують використання органічних розчинників.

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях.

Дисертаційна робота оформлена належним чином, матеріал викладено чітко та логічно. Результати дисертаційної роботи Bi(III) , Hg(I) , Hg(II) та Cs(I) повністю відображені у публікаціях автора. За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті у виданнях, що індексуються науково-метричною базою даних Scopus, у тому числі одна стаття опублікована в журналі, що належить до другого квартилю бази даних Scopus, розділ у монографії, виданій за кордоном, 6 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

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:

1. Однією з головних ідей дисертаційної роботи є положення щодо агрегації йонів барвника. В літературі є багато даних щодо спектрів родамінових та поліметинових барвників. Чи співпадають спектри агрегатів барвників, отримані Вами та ті, що є в інших роботах?

2. Чи можна сказати, що запропонований Вами підхід є достатньо універсальним? В яких ще аналітичних системах є можливим використання запропонованих аналітичних ефектів?

3. Оскільки як Ви кажете, в розчині утворюється фактично суспензія малорозчинної солі, то наскільки фактично стабільною є дана система. Чому Ви відмовилися від використання поверхнево-активних речовин для стабілізації розчинів? Чи є можливим використання ПАР?

4. Чому Ви не використовували інші фізико-хімічні методи для доказу того, що відбувається саме агрегація йонів барвника. Я маю на увазі методи ІЧ-спектроскопії, ЯМР спектроскопії та інші?

5. Чому чутливість визначення Фосфору та Силіцію майже на порядок вище, ніж чутливість визначення інших речовин запропонованим підходом? Адже використовується один і той же барвник?

6. В таблиці 4.2 (стор. 150) вказано, що визначенню Силіцію не заважає 10^{-3} молярна концентрація фторид-йонів. Поясніть це. Дійсно така велика концентрація фториду не заважає?

7. Як і чому Ви вибирали аналітичну довжину хвилі при вимірюванні інтенсивності розсіяного світла? Чому Ви стверджуєте, що смуга, яка

з'являється у спектрах випромінювання окрім смуги флуоресценції барвника, є смугою саме розсіяного світла?

7. Як можна охарактеризувати селективність Ваших методик визначення йонів металів та лікарських сполук? Чи є вона кращою, ніж для відомих методик?

9. Чому чутливість визначення перхлорат-йонів є гіршою (0.3 мг/л), ніж для інших розроблених методик? В дисертації вказано (стор. 176), що молярний коефіцієнт світлопоглинання для цієї методики складає 9250 одиниць. Чи є це істинне значення молярного коефіцієнту?

10. В роботі є суміш назв хімічних елементів за старою і новою українською номенклатурою, деякі терміни не відповідають їх поширеній назві, наприклад, часто зустрічається термін «калібрувальний» графік замість «градувальний».

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 Хеджазі Мехіддіна «АГРЕГАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ПРИ УТВОРЕННІ ІОННИХ АСОЦІАТИВ З ПРОТИІОНАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ І ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ 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, а її автор, Хеджазі Мехіддін 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



О.М. Бакланов
Начальник ВК УІПА
дата