

ВІДГУК

офіційного опонента Макоти Оксани Іванівни
на дисертацію Андрійчук Юлії Мирославівни «Комплекси
перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та
4-амінобензенсульфамідом як інгібітори вільнорадикальних процесів»,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність роботи.

Інгібітори вільно-радикальних реакцій знаходять широке застосування у багатьох галузях промисловості, медицині та сільському господарстві. Завдяки своїй здатності обривати реакційні ланцюги вони використовуються для стабілізації паливно-мастильних матеріалів, полімерів, волокон, харчових продуктів, косметичних товарів, лікарських засобів. Асортимент відомих антиоксидантів включає декілька сотень найменувань, проте їх висока токсичність, недостатня ефективність, малодоступність або висока вартість вихідної сировини обмежують їхнє використання. Тому пошук нових, високоефективних інгібіторів окиснення органічних речовин є важливим і актуальним завданням.

Цікавими як антиоксиданти є комплексні сполуки d-елементів, серед яких відомі інгібітори з різним механізмом дії, зокрема такі комплекси можуть або обривати ланцюги окиснення реагуючи з вільними радикалами або руйнувати гідропероксиди без утворення вільних радикалів.

Комплексні сполуки d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом є перспективними антиоксидантами, оскільки такі ліганди містять інгібіторні центри та проявляють фізіологічну активність. Зокрема, тіосемікарбазони ароматичних альдегідів володіють бактерицидною, антибластичною та канцеростатичною дією, а 4-амінобензенсульфамід має антибактеріальну дію.

Дисертаційна робота виконана у межах наукової тематики кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства Інституту біології, хімії та біоресурсів ЧНУ імені Юрія Федьковича і є складовою держбюджетних тем цієї кафедри.

Наукова новизна. У дисертаційній роботі проведено систематичне вивчення антиоксидантних властивостей комплексних сполук d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом із застосуванням методів розкладу кумен гідропероксиду та ініційованого окиснення кумену.

Запропоновано використати процес розкладу кумен гідропероксиду в диметилформаміді як модельну реакцію для дослідження інгібіторних властивостей тіосемікарбазонів ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфаміду та комплексних сполук d-елементів на їх основі.

Встановлено, що тіосемікарбазони ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамід сповільнюють індукований розклад кумен гідропероксиду внаслідок обриву ланцюгів внаслідок утворення стабільніших проміжних вільних радикалів. Електронодонорні замісники в бензеновому ядрі тіосемікарбазонів посилюють їхні інгібіторні властивості за рахунок додаткової стабілізації проміжних радикалів.

Встановлено, що комплекси Cd, Ni, Zn і Mn із 4-амінобензенсульфамідом є ефективними інгібіторами розкладу кумен гідропероксиду внаслідок гальмування його індукованого розщеплення. Водночас аналогічні комплекси купруму інгібіторними властивостями не володіють, а є каталізаторами даного процесу. Розраховано основні кінетичні параметри.

Показано, що антиоксидантні властивості комплексних сполук d-елементів у процесі розкладу кумен гідропероксиду залежать від природи ліганда (наявності інгібіторних центрів) і центрального йона, зокрема його електронної конфігурації.

Волюмометричним методом (ініційоване окиснення кумену) встановлено, що металоорганічні комплекси з 4-амінобензенсульфамідом і тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів є перспективними інгібіторами окиснення. Найефективнішими інгібіторами є комплексні сполуки кадмію з 4-амінобензенсульфамідом, купруму з тіосемікарбазоном бензальдегіду, купруму та нікелю з тіосемікарбазонами саліцилового та 2,4-дигідроксибензальдегіду, антиоксидантна здатність яких вища, ніж у іонолу.

Розроблено технологію синтезу наноструктур CdSe та CdSe/ZnS типу core-shell, які володіють мультиколірним випромінюванням. Встановлено, що для високотемпературного синтезу наночастинок кадмій селеніду діаметром 2 – 3 нм в октадецені з використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом і елементарного селену як прекурсорів оптимальним є температурний інтервал 200 – 250 °С. Використання комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом дозволяє усунути необхідність створення інертної атмосфери, оскільки комплекс є ефективним інгібітором окиснення.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків, їх достовірність. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи показує, що дослідження виконані на належному науковому рівні з використанням сучасних фізичних методів дослідження хімічних сполук, включаючи ІЧ-спектроскопію, мас-спектрометрію, раман-спектроскопію, кондуктометрію, атомно-адсорбційний аналіз, мікроскопію, диференційну сканувальну калориметрію. Дослідження антиоксидантних властивостей комплексних сполук здійснено кінетичними методами: процес розкладу кумен гідропероксиду та волюмометричний метод ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем. Установлення розмірів та доведення будови синтезованих наночастинок та наноструктур здійснено з використанням атомно-силової мікроскопії, просвічувальної електронної мікроскопії, рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Усі наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації, базуються на експериментальних дослідженнях, логічно витікають з отриманих результатів і є достовірними.

Практичне значення роботи. Встановлено, що металоорганічні комплекси з 4-амінобензенсульфамідом і тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів є перспективними інгібіторами вільнорадикальних процесів. З використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом розроблено технологію синтезу наноструктур CdSe та CdSe/ZnS типу Core-Shell, які володіють мультиколірним випромінюванням.

Структура і обсяг роботи. Дисертація побудована класично і містить вступ, 5 розділів, висновки, список літератури, що нараховує 150 посилань, 18 таблиць та 77 рисунків та додаток, в якому подано перелік публікацій за темою

дисертації. Загальний обсяг дисертації складає 180 сторінок.

У першому розділі проведено огляд літератури з кінетичних методів дослідження антиоксидантних властивостей речовин. Проаналізовано відомості щодо будови та практичного значення металокомплексів з тіосемікарбазонами та сульфаніламидами. Описано механізми досліджуваних у роботі реакцій.

У другому розділі описано результати власних досліджень. Наведено деталі синтезу досліджуваних речовин, опис установок та методик для проведення кінетичних досліджень. Окремий підрозділ містить опис синтезу наночастинок кадмій селеніду із використанням комплексу кадмію з 4-амінобензенсульфамідом. Частина розділу присвячена уточненню будови металоорганічних комплексів на основі одержаних експериментальних даних.

Третій розділ містить результати дослідження тіосемікарбазонів, 4-амінобензенсульфаміду та їх металоорганічних комплексів як інгібіторів у реакції розкладу кумен гідропероксиду. Акцентовано увагу щодо впливу будови тіосемікарбазонів на їхню здатність сповільнювати розклад кумен гідропероксиду. Досліджено вплив природи ліганда та центрального йона на здатність металоорганічних комплексів сповільнювати розклад кумен гідропероксиду. Також описано особливу поведінку комплексів Купруму, які, на відміну від комплексів інших металів, каталізують розклад кумен гідропероксиду.

Четвертий розділ містить результати дослідження антиоксидантної здатності комплексів d-елементів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів і 4-амінобензенсульфамідом волюмометричним методом у модельній реакції ініційованого окиснення кумену. Розраховані швидкість поглинання кисню, швидкість ініційованого окиснення кумену за різних концентрацій металоорганічних комплексів, а також співвідношення констант швидкостей продовження і обриву ланцюгів $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$.

У п'ятому розділі відображене практичне значення досліджуваних комплексних сполук як антиоксидантів. Цей розділ присвячено використанню кадмієвого комплексу з 4-амінобензенсульфамідом для отримання люмінесцентних частинок кадмій селеніду та частинок CdSe/ZnS типу ядро-

оболонка.

Повнота опублікування результатів дисертації у наукових фахових виданнях. Основні положення дисертаційної роботи достатньо ґрунтовно висвітлено у 11 статтях у наукових фахових виданнях, 2 з яких індексуються наукометричною базою даних Scopus, 1 патенті України та тезах 12 доповідей на наукових конференціях. Автореферат за змістом відповідає дисертації та відображає суть роботи.

Зауваження дисертаційної роботи.

1. В дисертації немає чітких даних щодо розчинності досліджуваних комплексів в реакційному середовищі, а також продуктів їх перетворення.
2. Залишається не зрозумілим, що мається на увазі під поняттям «гальмівної дії» досліджуваних речовин. А також, можливо, слід було уточнити, як обчислювали середню константу швидкості розкладу гідропероксиду (ст. 79).
3. Дещо нерозкритим залишається питання щодо різного впливу комплексів купруму на процес розкладу ГПК та процес окиснення кумену.
4. У випадку комплексу Cd-ТСК 2,4-дигідроксибензальдегіду (18) на відміну від інших комплексів (в діапазоні концентрацій $2,5-5,0 \cdot 10^3$ моль/л) ГПК не розкладається. Бажано було б звернути на це увагу в тексті дисертації.
5. У дисертації стверджується, що «ІЧ-спектри комплексів з 4-амінобензенсульфамідом за своєю структурою близькі до спектрів чистого ліганда (рис. 2.8) (ст. 54). Проте у випадку комплексу з кадмієм спостерігається деяка відмінність для деформаційних коливань NH_2 групи в області $1635-1625 \text{ см}^{-1}$ та симетричних коливань NH групи в області $3267-3250 \text{ см}^{-1}$.
6. Автором не вказано, чи є екологічно безпечним і економічно вигідним використання комплексів d-металів з тіосемикарбазонами у вільнорадикальних процесах як сполук з антиоксидантними властивостями.
7. У роботі також зустрічаються описки та неточності:
 - у підписі до рис. 1.2 не вказано розмірності концентрації гідропероксиду та швидкості реакції (ст. 33);

- у підписі до рис. 1.2 вказується, що концентрація гідропероксиду $[ROOH] = 0,21$, тоді як на рисунку наведено кінетичну криву витрати $ROOH$ в часі (ст. 33);
- для константи швидкості реакції (ст. 16), а також для середньої константи швидкості розкладу ГПК (ст. 79) використовується те ж саме позначення k ;
- не дотримується міжнародної системи одиниць, наприклад: час реакції – мин (ст. 33), хв (ст. 74).

Ці зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Вважаю, що за актуальністю та новизною одержаних результатів, їх практичним значенням дисертаційна робота «Комплекси перехідних металів з тіосемікарбазонами ароматичних альдегідів та 4-амінобензенсульфамідом як інгібітори вільнорадикальних процесів» відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Андрійчук Юлія Мирославівна, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – фізична хімія.

Офіційний опонент

доктор хімічних наук, професор кафедри
фізичної, аналітичної та загальної хімії

Національного університету "Львівська політехніка"



О.І. Макога

Підпис О.І. Макоги засвідчую:

Вчений секретар

Національного університету "Львівська політехніка"




Р.Б. Брилинський