

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Чернякової Маргарити Юріївни

(Глибоко)евтектичні розчинники на основі ментолу як екстракційні середовища для аналітичного концентрування елементних домішок,
подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

Дисертаційну роботу здобувача присвячено створенню нових екстракційних систем на основі (глибоко)евтектичних розчинників для концентрування та подальшого визначення елементних домішок.

Актуальність дослідження.

Багатокомпонентність та складність матриці реальних зразків унеможлиблює пряме визначення багатьох аналітів. Одним із ефективних підходів до подолання цих перешкод є використання методів розділення та концентрування, зокрема екстракційних, на стадії пробопідготовки. Сучасна аналітична хімія приділяє значну увагу мініатюризації та пошуку нових екологічно привабливих екстракційних систем, які відповідають вимогам «Зеленої хімії». Таким вимогам відповідають (глибоко)евтектичні розчинники, які активно досліджуються останніми роками та зарекомендували себе як ефективні екстрагенти.

Гідрофобні (глибоко)евтектичні розчинники є перспективними для екстракції сполук з водних середовищ, а одним зі зручних компонентів для створення таких систем є ментол. Цікавим підходом є використання в якості акцепторів водневого зв'язку молекул аналітичних реагентів, зокрема 8-оксихіноліну та саліцилальдоксиму, які не тільки є другим компонентом (глибоко)евтектичного розчинника, а також є неселективними аналітичними реагентами, що може суттєво покращувати ефективність екстракційного концентрування елементних домішок такими супрамолекулярними системами.

Враховуюче викладене вище, ***актуальність дисертаційної роботи*** Чернякової Маргарити Юріївни, у якій продемонстровано потенціал (глибоко)евтектичних розчинників з керованими властивостями для

концентрування мікрокількостей іонів металів та їх детектування спектроскопічними методами, *безумовно не викликає сумнівів*.

Дисертаційну роботу виконано у відділі аналітичної хімії ім. А. Б. Бланка НТК «Інститут монокристалів» НАНУ у рамках наступних проєктів:

- проєкт НАН України «Нові супрамолекулярні екстракційні системи для аналітичного розділення, концентрування та визначення перехідних металів» (2025 – 2027 рр., № держреєстрації 0125U001065);

- проєкт НАН України «Новітні підходи для вирішення хіміко-аналітичних задач дослідження складу функціональних матеріалів та контролю якості фармацевтичної продукції» (2022 – 2024 рр., № держреєстрації 0122U002561).

Структура та зміст дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури (206 найменувань) та 8 додатків. Розділи дисертації містять 52 рисунки, 24 таблиці та 14 формул. Загальний обсяг дисертації становить 235 сторінок, обсяг основної її частини – 139 сторінок.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету й задачі дослідження, висвітлено наукову новизну та практичну значимість результатів, також зазначено особистий внесок здобувача.

У *першому розділі* дисертації (Огляд літератури) проаналізовано способи одержання, фізико-хімічні властивості та приклади аналітичного застосування (глибоко)евтектичних розчинників.

Другий розділ дисертації присвячено пошуку двокомпонентних евтектичних сумішей на основі ментолу. Розглянуто вимоги до компонентів евтектичних сумішей, а також продемонстровано теоретичні та експериментальні шляхи вибору відповідних компонентів.

У *третьому розділі* дисертації висвітлено результати вивчення фізико-хімічних характеристик (глибоко)евтектичних розчинників на основі ментолу. Детально вивчено фазові рівноваги, реологічні властивості та особливості утворення водневих зв'язків розглянутих (глибоко)евтектичних розчинників.

Четвертий розділ дисертації присвячений вивченню екстракційних властивостей (глибоко)евтектичних розчинників на основі ментолу для

концентрування елементних домішок. Вивчено вплив основних умов мікроекстракції іонів Hg(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) та Cu(II) у системи M : V, M : o-V, M : DMAВ, M : I, M : A, M : 8-HQ, M : S, M : OA, M : R на її ефективність, у тому числі рН водного розчину, мольне співвідношення компонентів ES, присутність органічного ліганду та кількість ES. Системи M : S (1:1) та M : 8-HQ (6:1) є найбільш перспективними для екстракції іонів цих металів. Система M : 8-HQ (6:1), незважаючи на температуру евтектики вище кімнатної, має потенціал у застосуванні для групової екстракції та концентрування Hg(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) та Cu(II). Більш того, така її температурна особливість є зручною для створення випромінювачів для РФС.

Використання хелатуючих агентів як компонентів ES дозволяє створювати дизайнерські розчинники для екстракції елементних домішок, що було представлено як новий підхід до розробки дизайнерських ES. В цілому, було продемонстровано придатність ES на основі ментолу як ефективних і налаштовуваних екстракційних систем для аналітичних застосувань, зокрема для вилучення та концентрування іонів металів.

У *п'ятому розділі* дисертаційної роботи описано використане обладнання та устаткування й методики приготування розчинів, (глибоко)евтектичних розчинників, а також висвітлені методики розрахункових досліджень.

Відомості про дотримання академічної доброчесності. В дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувача відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження підтверджується великим обсягом експериментальних даних, отриманих із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів. Ці результати пройшли апробацію під час виступів на конференціях різного рівня та були опубліковані у рецензованих фахових наукових виданнях. Висновки до кожного розділу, а також загальні висновки є науковими та

відповідають змісту розділів і всієї дисертації, є обґрунтованими на основі отриманих експериментальних результатів та відомих теоретичних положень.

Наукова новизна представленої дисертаційної роботи полягає у тому, що:

- вперше отримано наступні (глибоко)евтектичні розчинники: ментол : ванілін, ментол : о-ванілін, ментол : п-диметиламінобензальдегід, ментол : антипірин, ментол : 8-гідроксихінолін, ментол : саліцилальдоксим, ментол : тіоктова кислота, ментол : резорцин, ментол : новокаїн;
- досліджено фазову рівновагу, відхилення від ідеальності нових бінарних систем, а також систем ментолу з олеїною кислотою та ібупрофеном, що дозволило розширити класифікацію евтектичних розчинників за типом неідеальності рідкої фази;
- встановлено особливості структурної організації у суміші з низькою температурою переходу ментол : саліцилальдоксим;
- отримано дані про розподіл елементів у нові системи ментолу з ваніліном, о-ваніліном, п-диметиламінобензальдегідом, антипірином, 8-гідроксихіноліном, саліцилальдоксимом, тіоктовою кислотою, резорцином, новокаїном та у відомі системи ментолу з олеїною кислотою, ібупрофеном;
- вивчено екстракційні властивості систем ментолу з антипірином, п-диметиламінобензальдегідом, резорцином стосовно Cd(II) та Pb(II), систем ментолу з ваніліном, о-ваніліном, олеїною кислотою стосовно Cd(II), Pb(II) та Hg(II), систем ментолу з ібупрофеном, 8-гідроксихіноліном, саліцилальдоксимом стосовно Hg(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) та Cu(II);
- запропоновано підхід для створення (глибоко)евтектичних розчинників для екстракції іонів металів, що полягає у введенні хелатуючого агента до складу (глибоко)евтектичного розчинника.

Щодо **практичної значущості** одержаних результатів, необхідно особливо відмітити наступне:

- результати опису фізико-хімічних характеристик (глибоко)евтектичних розчинників на основі ментолу сприяють розвитку стратегії пошуку та розробки нових систем;
- отримані дані дозволяють уточнити уявлення про екстракційні властивості (глибоко)евтектичних розчинників, що має принципове значення для пояснення механізму екстракції іонів металів та застосування екстракційних систем на основі (глибоко)евтектичних розчинників;
- доведена у роботі ефективність нових систем ментолу з 8-гідроксихіноліном та саліцилальдоксимом як екстрагентів іонів металів є основою для створення методик мікроекстракційного концентрування для пробопідготовки в екологічному моніторингу, харчовому та фармацевтичному аналізі.

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях. Результати дисертаційної роботи Чернякової Маргарити Юріївни в достатній мірі відображені в 4 статтях у фахових наукових виданнях, які індексуються науково-метричною базою даних Scopus та 11 тезах доповідей у матеріалах конференцій різного рівня.

Дискусійні положення, зауваження та запитання до змісту дисертаційної роботи.

1. Авторка неодноразово в тексті роботи пише про різні механізми екстракції/зміну механізму екстракції. Про які саме механізми екстракції йде мова?
2. В роботі розглядається занадто вузький інтервал температур (15-40°C) тому виникає питання наскільки доречним є використання лінійної моделі для опису залежності густини від температури (рис. 3.13)?
3. Чи не спостерігається кореляція між зміщенням/зміною інтенсивності смуг поглинання в ІЧ-спектрах з характеристиками водневого зв'язку, отриманими методами молекулярно-динамічного моделювання?
4. Викликає непорозуміння, чому на рис. 4.3b, порівняно із рис. 4.3a при рН 1,0 ступінь вилучення Си збільшується до 70%? До того ж, при переході до рис. 4.3b при рН 7 ступінь вилучення різко зменшується до 55% замість 85% (рис. 4.3a).

5. Особливістю прямого ЕТААС визначення, в даній роботі Со, в концентратах є наявність органічної матриці (глибоко)евтектичного розчинника, а отже виникає питання її впливу на температури сушіння, озолення та атомізації.

6. Деякі неточності, стилістичні та технічні недоліки:

6.1. Чим рисунок 4.6b відрізняється від 4.3а?

6.2. Фраза «...які залежать від теплової історії.» (стор. 78) виглядає невдалим перекладом з англійської.

6.3. На підставі чого вирішено використовувати 500 мкл ES та співвідношення об'ємів водного та ES розчинів 20:1 (стор. 116)?

6.4. Стор. 139 «Таким чином, зміна мольного співвідношення досліджуваних DES не є ключовим фактором, що визначає механізм екстракції та (не) дозволяє значно підвищити ефективність екстракції», ймовірно пропущено частку «не»?

6.5. Стор. 28 елементні домішки визначають, а не аналізують;

6.6. Зустрічаються невдалі вирази, наприклад стор. 29 «Це робить його підходящим кандидатом...», стор. 29 «...визначити претендентів для подальшого дослідження».

Зазначені вище дискусійні зауваження й побажання не є принциповими, не мають систематичного характеру і не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, а також не стосуються і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи.

Загальний висновок по дисертаційній роботі. Дисертаційна робота Чернякової Маргарити Юріївни *«(Глибоко)евтектичні розчинники на основі ментолу як екстракційні середовища для аналітичного концентрування елементних домішок»* є завершеною науковою працею, яка за своєю 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, Постановою Кабінету Міністрів України від 19.05.2023 року № 502 та Постановою Кабінету Міністрів України від 03.05.2024 року № 507, а її авторка, Чернякова Маргарита Юріївна заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

доцент кафедри аналітичної та
токсикологічної хімії Одеського
національного університету
імені І. І. Мечникова,
канд. хім. наук, доцент

Денис СНИГУР