

Голові разової спеціалізованої вченої ради  
Державної наукової установи  
«Науково-технологічний комплекс  
«Інститут монокристалів»  
Національної академії наук України»  
академіку НАН України  
Валентину ЧЕБАНОВУ

## **РЕЦЕНЗІЯ**

кандидата хімічних наук, старшого дослідника,  
завідувача відділу люмінесцентних матеріалів та барвників ім. Б.М Красовицького  
Інституту хімії функціональних матеріалів  
Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс  
«Інститут монокристалів» Національної академії наук України»

**Татарця Анатолія Леонідовича**

на дисертаційну роботу **Чернякової Маргарити Юріївни**  
«(Глибоко)евтектичні розчинники на основі ментолу як екстракційні середовища  
для аналітичного концентрування елементних домішок»,  
подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
за спеціальністю 102 «Хімія», Галузь знань 10 «Природничі науки»

### **1. Актуальність дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами.**

Визначення вмісту елементних домішок є важливим завданням для фармацевтичних виробництв, харчової промисловості та контролю стану навколишнього середовища. Нормативні документи регламентують низькі допустимі рівні важких металів, що зумовлює необхідність високочутливих та селективних методів аналізу. Значну складність у визначенні становить вплив органічних речовин та інших макрокомпонентів проб, що потребує ефективного попереднього розділення аналіту з матрицею. Одним із перспективних напрямів вирішення цієї проблеми є екстракційні методи, проте традиційні підходи передбачають використання значних об'ємів токсичних і дорогих розчинників.

За останні роки стрімко зростає інтерес до використання

глибокоевтектичних розчинників для різних завдань, в тому числі аналітичних, оскільки такі системи розглядаються як екологічно безпечні, ефективні та доступні екстрагенти. Дисертаційна робота М.Ю. Чернякової спрямована на створення та дослідження нових евтектичних розчинників на основі ментолу для вилучення іонів металів з водних розчинів та складних матриць, таких як фармацевтичні препарати.

Дисертаційна робота виконувалась у відділі аналітичної хімії ім. А. Б. Бланка НТК «Інститут монокристалів» НАНУ і є частиною двох науково-дослідних робіт відомчого замовлення НАН України: «Новітні підходи для вирішення хіміко-аналітичних задач дослідження складу функціональних матеріалів та контролю якості фармацевтичної продукції» (№ держреєстрації 0122U002561, 2022–2024 рр.) та «Нові супрамолекулярні екстракційні системи для аналітичного розділення, концентрування та визначення перехідних металів» (№ держреєстрації 0125U001065, 2025–2027 рр.).

## **2. Ступінь обґрунтованості наукових положень в дисертації, їхні достовірність та новизна.**

Наукові положення дисертаційної роботи М.Ю.Чернякової ґрунтуються на комплексному підході, що включає широкий спектр теоретичних та експериментальних методів дослідження, а саме диференціальну сканувальну калориметрію, атомну емісійну та рентгенофлуоресцентну спектрометрію, молекулярну спектроскопію (інфрачервону, протонного магнітного резонансу), хроматографію, а також молекулярно-динамічне моделювання та напівемпіричні квантово-хімічні розрахунки. Використання цих методів дозволило обґрунтувати процес пошуку нових евтектичних розчинників, вивчення їх фізико-хімічних і екстракційних властивостей та забезпечити достовірність отриманих результатів.

Новизна роботи полягає в отриманні ряду нових евтектичних розчинників, розвитку класифікації таких систем, зокрема окрім глибокоевтектичних та нормальноевтектичних систем вперше запропоновано термін мілкоевтектичні системи. Вивчено фізико-хімічні властивості нових евтектичних систем, у тому числі фазові рівноваги та їхню структурну організацію. Досліджено їх екстракційні властивості та визначено перспективні евтектичні розчинники для вилучення та концентрування елементних домішок таких як Hg(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) та Cu(II).

### 3. Загальні дані про структуру дисертації та аналіз її змісту.

Дисертаційна робота М.Ю. Чернякової викладена на 235 сторінках, із яких 139 сторінок основного тексту, вона складається з анотації, вступу, огляду літератури (Розділ 1), трьох розділів, присвячених обговоренню власних результатів (Розділи 2–4), експериментальної частини (Розділ 5), висновків, списку цитованих джерел (206 найменувань) та восьми додатків. Робота містить 52 рисунки, 24 таблиці та 14 формул.

**Анотація** роботи чітко відображає основні положення дисертації та відповідає її змісту.

У **вступі** представлено актуальність теми, визначено мету та завдання дослідження, окреслено об'єкти та предмет дослідження, а також наведено використані методи дослідження, наукову новизну та практичну значимість одержаних у роботі результатів.

У **першому розділі** проведено аналіз сучасних літературних даних за темою дисертації. Наведено загальну характеристику евтектичних розчинників, описано підходи до їх класифікації та основні методи отримання, також пояснюється значення терміну «глибока евтектичність» та описуються підходи до вивчення фазової поведінки та фізико-хімічних властивостей таких систем. Особливу увагу приділено застосуванню евтектичних розчинників на основі ментолу для екстракції елементних домішок та органічних сполук в аналітичній хімії.

У **другому розділі** розглядається розробка нових двокомпонентних евтектичних сумішей на основі ментолу. Представлено методологію створення евтектичних розчинників з використанням скринінгу за параметрами енергії міжмолекулярної взаємодії компонентів. За результатами експериментальних досліджень сумішей *L*-ментолу з органічними сполуками було відібрано 11 систем, що проявляли гідрофобні властивості та зберігали рідкий агрегатний стан при відносно низьких температурах.

У **третьому розділі** представлено результати експериментальної характеристики нових евтектичних композицій *L*-ментолу з дев'ятьма органічними сполуками: ваніліном, *o*-ваніліном, антипірином, саліцилальдоксимом, *n*-диметиламінобензальдегідом, 8-гідроксихіноліном, тіоктовою кислотою, новокаїном та резорцином. Крім того, уточнено відомі дані для композицій *L*-ментолу з олеїною кислотою та ібупрофеном. Здійснено аналіз термічних

профілів методом диференціальної сканувальної калориметрії, побудовано фазові діаграми та оцінено ступінь відхилення від ідеальної поведінки. Для систем з негативними відхиленнями від ідеальності методом ЯМР-спектроскопії досліджено міжмолекулярні водневі взаємодії. Система ментол:саліцилальдоксим (М:С) додатково охарактеризована за реологічними параметрами та змодельована методами молекулярної динаміки.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню екстракційного потенціалу розроблених гідрофобних евтектичних систем. Вивчено взаємодію нових екстрагентів з катіонами важких металів (Hg(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)) та проаналізовано вплив ключових параметрів на ефективність розподілу. Детально охарактеризовано системи ментол:саліцилальдоксим (1:1) та ментол:8-гідроксихінолін (6:1), що містять відповідні хелатуючі компоненти для підвищення селективності вилучення. Розроблено аналітичну методику концентрування домішок у препараті «Венокор» з використанням фази евтектичного розчинника та подальшим рентгенофлуоресцентним аналізом органічного екстракту.

**П'ятий розділ** (експериментальна частина) включає в себе методи підготовки сумішей і розчинів, детальний опис експериментальних процедур з використанням інструментальних методів аналізу, а також інформацію про застосовані підходи до теоретичних обчислень.

**Висновки** дисертаційної роботи є достатньо обґрунтованими і відповідають поставленій меті.

У **додатках**, окрім списку публікацій здобувачки, містяться додаткові літературні та експериментальні данні по евтектичним розчинникам та їхнім екстракційним властивостям.

Таким чином, робота відповідає всім вимогам для дисертації на здобуття ступеня доктора філософії, включаючи необхідні розділи та відповідну структуру. Опис експериментів та обговорення результатів викладені чітко і зрозуміло.

#### **4. Повнота опублікування результатів дисертації, кількість наукових публікацій та конкретний особистий внесок здобувача.**

Матеріали дисертації представлені в 4 статтях, що реферуються у базі даних Scopus, серед яких 2 статті відносяться до першого та другого кuartилів згідно з класифікацією SCImago Journal and Country Rank. Крім того, результати

досліджень представлено у 11 тезах доповідей на 10 міжнародних та українських наукових конференціях. Треба відмітити, що у всіх публікаціях Маргарита Юрїївна є першим автором, що свідчить про її активну участь та значний вклад у підготовку публікацій. Список публікацій містить інформацію про особистий внесок здобувачки, який включає аналіз та систематизацію літературних даних по системах евтектичних розчинників на основі ментолу, створенню та дослідженню фізико-хімічних та екстракційних властивостей різних сумішей на основі *L*-ментолу.

На мою думку, основні наукові положення дисертації належним чином висвітлені авторкою у представлених наукових публікаціях, а їхній рівень і кількість разом з особистим внеском авторки підтверджують наукову значущість виконаного дослідження та є достатніми для подання дисертації до захисту.

#### **5. Загальна оцінка дисертації та зауваження.**

Дисертаційна робота М.Ю. Чернякової є завершеним науковим дослідженням, яке не має істотних недоліків та не викликає принципових зауважень. Текст роботи викладено логічно та послідовно, практично не містить помилок, тому після ознайомлення з дослідженням сформувалося позитивне враження. Загалом здобувачкою проведено значний за обсягом комплекс експериментальних та розрахункових досліджень, який безперечно має як наукову новизну, так і вагоме практичне значення, особливо для аналітичної хімії. І хоча в роботі немає явних недоліків, разом з тим виникають деякі питання та зауваження до змісту та форми наданого матеріалу.

1) Хоча зазначеною метою роботи «є розвиток методології створення та застосування екстракційних систем на основі (глибоко)евтектичних розчинників, що містять ментол, для вирішення проблем визначення елементних домішок» у загальних висновках до дисертаційної роботи не вистачає висновку, в чому саме полягав розвиток цієї методології?

2) На початку підрозділу 1.3.3, незважаючи на те, що він присвячений полярності евтектичних розчинників, згадується гідрофобність ментолу ( $\log P = 3.40$ ). Однак логічніше було б у цьому підрозділі порівняти полярність ментолу з полярністю другого компонента суміші. Чи можна було б здійснити таке порівняння за параметрами дипольного моменту та діелектричної проникності?

4) Незрозуміло, чому, якщо однією з переваг евтектичних розчинників для аналітичних застосувань є їхня низька температура плавлення, у дослідженні було використано оптично чистий ізомер, *L*-ментол, а не рацемічну суміш, яка має нижчу температуру плавлення і потенційно могла б сильніше знизити температуру плавлення евтектичної композиції.

5) На сторінці 93 для опису температурних залежностей густини для сумішей M:S (2:1) та M:S (1:1) (рисунок 3.13) «була використана лінійна функція:  $\rho = a + b \cdot T$  (формула 3.2), де  $a$  – густина при 0 K ( $\text{г/см}^3$ ),  $b$  – коефіцієнт об'ємного розширення ( $\text{г/(\text{см}^3 \cdot \text{К})}$ )». Зазвичай, густина змінюється по закону  $\rho_1 = \rho_0 / (1 + \beta (t_1 - t_0))$ , де  $\rho_0$  – густина при температурі  $t_0$ ,  $\rho_1$  – густина при температурі  $t_1$ , а  $\beta$  – коефіцієнту об'ємного розширення визначається з розмірністю  $\text{К}^{-1}$ . Чи можна пояснити, чому для апроксимації цієї залежності було обрано саме лінійну модель?

б) У тексті дисертації трапляються невдалі формулювання. Наприклад, у підрозділі 1.1.2 наведено фразу: «Практично всі суміші речовин, які повністю або частково не змішуються у твердій фазі, мають евтектичну точку, яка теоретично знаходиться на перетині кривих плавлення чистих речовин». Імовірно, йшлося про перетин кривих плавлення на фазових діаграмах температур плавлення систем з різним вмістом двох речовин (їхніх сумішей), а не чистих речовин.

На стор. 59 вказано, що «Крім того, небажана хімічна реакція між компонентами ES може відбутися при підходящому температурному режимі. Наприклад, при підвищенні температури до 50 °C ментол : оцтова кислота (1:1) зникає, оскільки перетворюється на ментилацетат та оцтовий ангідрид [131].». По-перше, не зрозуміло, що саме зникає у суміші при підвищенні температури, мабуть малоось на увазі, що вони починають реагувати один з одним; по-друге, при реакції ментолу з оцтовою кислотою з утворенням естеру, ментилацетату, другим продуктом реакції буде вода, а не оцтовий ангідрид.

7) У роботі майже не зустрічається описок та граматичних помилок. Тільки при уважному прочитанні мені вдалося знайти пару помилок: так у Додатку В на рисунку В3 (j) у підписі правильно вказано, що представлено дані для суміші ментол:резорцин (M:R), тоді як на рисунку стоїть літера N, яка відповідає новокаїну; а на сторінці 63 написано «притягання алкілних» замість «притягання алкільних». До оформлювальних недоліків, можна віднести те, що окремі

ілюстрації дисертаційної роботи внаслідок надто малого розміру зображень (ІЧ-спектри у Додатку Г) або невдалого вибору фону (Рис. 2.2) не забезпечують належної візуальної чіткості та читаємості.

Зазначені зауваження мають уточнюючий, технічний характер або є побажаннями. Вони не торкаються суті дослідження і не зменшують його наукової цінності.

### **Відсутність порушень академічної доброчесності.**

У дисертації та наукових публікаціях здобувача не виявлено порушень академічної доброчесності.

### **6. Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам.**

Вважаю, що дисертаційна робота Чернякової Маргарити Юріївни «(Глибоко)евтектичні розчинники на основі ментолу як екстракційні середовища для аналітичного концентрування елементних домішок» за своєю актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів відповідає вимогам «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 № 44 (зі змінами), а її авторка, Чернякова Маргарита Юріївна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія в галузі знань 10 Природничі науки.

### **Офіційний рецензент:**

Завідувач відділу люмінесцентних  
матеріалів та барвників ім. Б.М  
Красовицького Інституту хімії  
функціональних матеріалів  
Державної наукової установи «Науково-  
технологічний комплекс  
«Інститут монокристалів» Національної  
академії наук України», кандидат  
хімічних наук, старший дослідник

Анатолій ТАТАРЕЦЬ