

Рішення
разової спеціалізованої вченої ради
про присудження ступеня доктора філософії

Здобувачка ступеня доктора філософії Маргарита ЧЕРНЯКОВА, 1996 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила у 2020 році Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна за спеціальністю Хімія, навчається в аспірантурі Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків, працює молодшим науковим співробітником у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків, виконала акредитовану освітньо-наукову програму «Хімія».

Разова спеціалізована вчена рада, утворена наказом Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків, від «07» липня 2025 року № 91, у складі:

Голови разової

спеціалізованої вченої ради – Валентина ЧЕБАНОВА,

доктора хімічних наук, професора, академіка НАН України, першого заступника генерального директора Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України»

Рецензентів –

Катерини БРИЛЬОВОЇ, кандидата хімічних наук, старшого дослідника, старшого наукового співробітника відділу аналітичної хімії ім. А.Б.Бланка Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України»

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

Офіційних опонентів –

Дениса СНИГУРА, кандидата хімічних наук, доцента, доцента кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова Сергія СУХАРЕВА, доктора хімічних наук, професора, завідувача кафедри екології та охорони навколишнього середовища Ужгородського національного університету,

(власне ім'я, прізвище, науковий ступінь, вчене звання, посада, місце роботи)

на засіданні «26» серпня 2025 року прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки Маргариті ЧЕРНЯКОВІЙ на підставі публічного захисту дисертації «(Глибоко)евтектичні розчинники на основі ментолу як екстракційні середовища для аналітичного концентрування елементних домішок» за спеціальністю (спеціальностями) 102 Хімія.

Дисертацію виконано у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», м. Харків

Науковий керівник:

Костянтин БСЛІКОВ, кандидат хімічних наук, старший дослідник, Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», заступник генерального директора з наукової роботи.

Дисертацію подано до захисту у вигляді спеціально підготовленого рукопису державною мовою. Дисертація містить нові науково обґрунтовані результати проведених

здобувачкою досліджень щодо пошуку нових гідрофобних (глибоко)евтектичних розчинників на основі ментолу, дослідження їх фізико-хімічних властивостей, зокрема фазової рівноваги та структурних особливостей, та вивчення їх екстракційних властивостей відносно іонів металів. Рукопис оформлено відповідно до наказу МОН України від 12.01.2017 № 40 (зі змінами, внесеними наказом МОН України від 31.05.2019 № 759).

Здобувачка має 4 (чотири) наукових публікацій за темою дисертації, з яких дві опубліковано у вітчизняному виданні категорії А фахових видань України, дві – у зарубіжних періодичних виданнях інших держав, віднесених до першого та другого квартилю (Q1, Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank, усі публікації входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

1. **M. Yu. Cherniakova**, O. V. Vashchenko, I. O. Zinchenko, V. I. Musatov, and K. N. Belikov, New menthol-based eutectic solvents and their extraction properties towards metal ions, *Functional Materials*, vol. 31, no. 4, pp. 619–629, 2024, doi: 10.15407/fm31.04.619.

2. **M. Yu. Cherniakova**, A. V. Kyrychenko, and K. N. Belikov, Microstructure, dynamics, and temperature behavior of L-menthol, salicylaldehyde, and their binary mixture: a molecular dynamics simulation study, *Functional Materials*, vol. 32, no. 1, pp. 77–86, 2025, doi: 10.15407/fm32.01.77.

3. **M. Cherniakova**, V. Varchenko, and K. Belikov, Menthol-based (deep) eutectic solvents: a review on properties and application in extraction, *The Chemical Record*, vol. 24, no. 2, p. e202300267, 2023, doi: 10.1002/tcr.202300267.

4. **M. Yu. Cherniakova**, O. V. Vashchenko, J. M. Stolper, P. V. Vashchenko, L. N. Lisetski, and K. N. Belikov, New low transition temperature mixture menthol:salicylaldehyde – a designer solvent for extraction of metal species, *New Journal of Chemistry*, vol. 48, no. 33, pp. 14527–14531, 2024, doi: 10.1039/D4NJ02497D.

У дискусії взяли участь та висловили зауваження:

БРИЛЬОВА Катерина Юріївна, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії ім. А.Б.Бланка Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України» (рецензент), оцінила роботу позитивно, висловила наступні зауваження/питання:

1) У анотації та висновках авторка зазначає, що наявність глибокої евтектики не пов'язана з екстракційними властивостями DES. Водночас у дисертації значна увага приділена фізико-хімічним характеристикам досліджуваних систем, зокрема їх фазовій поведінці. На мою думку, доцільно було б сильніше акцентувати на значущості цих даних у контексті загального аналізу екстракційної здатності систем.

2) У роботі наведено результати напівемпіричних квантово-хімічних розрахунків щодо здатності певних компонентів утворювати евтектичні системи (ES). Чи підтвердили подальші експериментальні дослідження можливість формування бінарних систем із бажаними властивостями?

3) У роботі детально досліджено процес розчинення DES після контакту з водною фазою. Чи може зміна співвідношення компонентів під час екстракції впливати на властивості (глибоко)евтектичного розчинника?

4) Авторка зазначає, що густина та в'язкість досліджуваних DES очікувано зменшуються зі збільшенням температури. Чи відомі випадки DES із протилежною, зворотною залежністю цих властивостей від температури?

5) Дослідження екстракційних властивостей DES у роботі значною мірою зосереджені на елементах першої групи переліку ICH Q3D (Cd, Hg, Pb), а також на міді. Водночас до найнебезпечніших токсикантів належить і арсен, який, як зазначено, не вдалося вилучити за допомогою евтектичних систем на основі ментолу. У чому, на Вашу думку, може полягати причина цього явища?

ТАТАРЕЦЬ Анатолій Леонідович, кандидат хімічних наук, старший дослідник, завідувач відділу люмінесцентних матеріалів та барвників ім. Б.М.Красовицького Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України» (рецензент), оцінив роботу позитивно, висловив наступні зауваження/питання:

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?

3) 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.

4) На сторінці 93 для опису температурних залежностей густини для сумішей M:S (2:1) та M:S (1:1) (рисунк 3.13) «була використана лінійна функція: $\rho = a + b \cdot T$ (формула 3.2), де a – густина при 0 K (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 ρ_0 – густина при температурі t_0 , ρ_1 – густина при температурі t_1 , а β – коефіцієнту об'ємного розширення визначається з розмірністю К^{-1} . Чи можна пояснити, чому для апроксимації цієї залежності було обрано саме лінійну модель?

5) 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 малося 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.

6) 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.

СНІГУР Денис Васильович, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова (опонент), оцінив роботу позитивно, висловив наступні зауваження/питання:

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 pH 1,0 ступінь вилучення Cu збільшується до 70%? До того ж, при переході до рис. 4.3b при pH 7 ступінь вилучення різко зменшується до 55% замість 85% (рис. 4.3a).

5) Особливістю прямого ЕТААС визначення, в даній роботі Co, 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 4.3a?

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».

СУХАРЕВ Сергій Миколайович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Ужгородського національного університету (опонент), оцінив роботу позитивно, висловив наступні зауваження/питання:

1) Огляд літератури не містить конкретних даних, наприклад, у вигляді таблиці порівняння аналітичних можливостей використання різних екстракційних (мікроекстракційних) систем в аналітичній хімії. Крім того, досить не звичним є те, що опис процедур (Розділ 5. Експериментальна частина) наводиться після результатів дослідження.

2) В роботі автор показує можливість застосування методу рентгенофлуоресцентної спектроскопії для прямого аналізу органічної фази після концентрування елементних домішок, проте, вочевидь, інші методи також можна застосовувати для аналізу таких об'єктів. Бажано було б навести критерії, на основі яких можна зробити вибір відповідного методу аналізу.

3) При дослідженні екстракційних властивостей евтектичних розчинників (розділ 4) використано механічну екстракцію (диспергування), магнітну мішалку та ультразвук, що, як відомо з літератури, не є достатньо ефективними способами для мікроекстракції. На мою думку, доцільно було б використати також вортекс-змішувач, який є найбільш ефективним для рідинно-рідинної мікроекстракції.

4) Механізми екстракції потребують більш змістовного пояснення. Має місце специфічна чи неспецифічна сольватація, які значення сольватних чисел, тощо. Наприклад, чому хелатоутворюючий реагент сольватує $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (стор. 132), а не реагує з $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

Механізм екстракції, очевидно, є іншим. Механізм фізичного розподілу (стор. 134) потребує обґрунтування та пояснення.

5) В табл. 4.5 представлено ступені вилучення іонів металів з PDTC у системі М : S (1:1), але розбіжність результатів між аналізом водної фази та екстракту не обговорена. Розбіжність значна, можливо має місце часткова флотація комплексів металів? Пояснення (стор. 152), що розбіжність результатів визначення ступеня вилучення (за водною та органічною фазою) «... може бути зумовлено внесенням похибки проведених аналітичних процедур» є непереконливим.

6) В розділі 4.3.2 при апробації процедури концентрування та визначення важких металів в препараті «Венокор» не пояснюється причина вибору саме цього об'єкту та не порівнюються результати аналізу з результатами незалежного методу.

7) В роботі зустрічаються поодинокі неточності в оформленні та орфографії, в т.ч. невдалі вислови. Наприклад, отримання «фундаментальних даних», «біологічні організми», «у якості», тощо. При представленні окремих даних у таблицях (наприклад, табл. 4.5, 4.8, тощо) не наведено кількості паралельних досліджень та їх збіжність.

ЧЕБАНОВ Валентин Анатолійович, доктор хімічних наук, професор, академік НАН України (голова СВР) позитивно оцінив виконану роботу. Відмітив піонерський, інноваційний характер дисертації М. Чернякової, як і усіх дисертаційних робіт, що заслуховуються на засіданнях разових СВР в НТК ІМК НАНУ, тобто такі дослідження знаходяться на фронті наукових досліджень, які проводяться науковими центрами у світі, публікуються у провідних високореєтингових наукових журналах. Вважає, що Маргарита Юрїївна є висококваліфікованим науковцем, який заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії, а її дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням, і внесок Маргарити Юрїївни у це дослідження є вирішальним на усіх стадіях виконання даної дисертаційної роботи.

Результати відкритого голосування:

«За» – 5 членів ради,

«Проти» – 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує

Маргариті ЧЕРНЯКОВІЙ

(власне ім'я, прізвище, здобувачки у давальному відмінку)

ступінь доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки

(галузь знань)

за спеціальністю (спеціальностями) 102 Хімія

(код і найменування спеціальності (спеціальностей) відповідно до Переліку галузей знань і спеціальностей, за якими здійснюється підготовка здобувачів вищої освіти)

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова разової спеціалізованої вченої ради


(підпис)

Валентин ЧЕБАНОВ
(власне ім'я та прізвище)

Підпис Валентина ЧЕБАНОВА засвідчую

Вчений секретар

НТК «Інститут монокристалів» НАНУ

Д.Т.Н., С.Д.





Ірина БЕСПАЛОВА