

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу
БЕНЬКОВСЬКОЇ Тетяни Сергіївни

*Кислотно-основна взаємодія при хемосорбції діоксиду сірки цитратними
буферними системами*

подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

Основною проблемою, яка розробляється в рецензованій дисертації, є комплексний підхід до дослідження кислотно-основної взаємодії між неорганічними кислотами та буферними розчинами на основі моноетаноламонійних цитратів, що можна використати при розробці нових методів для створення методик синтезу нових матеріалів із специфічними фізико-хімічними властивостями. У таких системах у залежності від умов проведення взаємодії можуть утворитися різні за складом продукти, що визначається можливим різноманіттям у їх складі аніонної частини. Серед таких продуктів можливі катіон-молекулярні комплекси, йонні асоціати та Н-зв'язані комплекси між подвійними сольовими іонними рідинами і молекулярними компонентами. Таке різноманіття безумовно цікаве в плані вибору дослідження будови та властивостей цих сполук, що і свідчить про актуальність роботи в теоретичному аспекті. З практичної точки зору такі сполуки можуть бути цікаві як хемосорбенти у газовому аналізі, іонообмінному хроматографічному розділенні сульфурвмісних аніонів та сорбентів для санітарного очищення газів від діоксиду сірки. Не менш перспективним є їх використання як антимікробних та протигрибкових препаратів в медицині завдяки широкому спектру мікробіологічної активності. В цілому дослідження фізико-хімічних процесів при взаємодії діоксиду сірки з компонентами буферних розчинів, розробка методик синтезу та вивчення будови сполук, що утворюються в результаті такої взаємодії, сприяє вирішенню важливої науково-практичної проблеми – встановленню взаємозв'язку між складом цитратних буферних систем та їх кислотно-основними, електрохімічним, гідратаційними та хемосорбційними властивостями та вносить відповідний внесок в розвиток як прикладної, так і теоретичної фізико-неорганічної та фізико-органічної хімії.

Про актуальність теми дисертації свідчить і її зв'язок з науковими програмами, планами і темами, що пов'язані з питаннями сорбційного уловлювання SO_2 N-вмісними хемосорбентами, має успішний досвід розвитку у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України (ФХІЗНСІЛ; нині Фізико-хімічному інституті захисту здоров'я людини і довкілля Одеського національного університету імені І. І. Мечникова (ФХІЗЗЛІД ОНУ імені І. І. Мечникова)) Мечникова в рамках держбюджетних тем ДР 0119U002103 "Теоретичні засади створення

високоєфективних сорбційно-фільтруючих матеріалів і респіраторів на їх основі" (2020-2021 рр.), ДР 0122U000864 "Наукові засади проектування і освоєння дослідного виробництва легких респіраторів подвійного призначення" (2022-2023 рр.), ДР 0124U000930 "Наукові засади створення гібридних волокнистих фільтрувальних матеріалів для засобів індивідуального та колективного захисту" (2024-2026 рр.), ДР 0125U001717 "Наукові засади створення біоцидних хемосорбційно-фільтруючих матеріалів з активною індикацією та каталізаторів для засобів індивідуального захисту" (2025-2027 рр.).

Дисертаційна робота є обґрунтованим, логічно побудованим, завершеним науковим дослідженням. Вона складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел і чотирьох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 205 сторінок. Робота містить 27 рисунків та 48 таблиць. Претензій до оформлення тексту дисертації немає.

Дисертанткою вивчено особливості кислотно-основної та електрохімічної поведінки цитратних буферних систем при хемосорбції діоксиду сірки. Вперше синтезовано три Н-зв'язані комплекси між подвійними сольовими іонними рідинами (гідросульфід-дигідроцитратом моноетаноламонію або гідросульфід-гідроцитрат моноетаноламонію) і молекулярними компонентами (SO_2 , лимонна кислота (H_3Cit), H_2O). З використанням методів рН-, редокс-, кондукто- і денситометрії вперше встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у буферних розчинах лимонна кислота – моноетаноламін (MEA) – вода та лимонна кислота – поліетиленполіамін (PEPA) – вода. Показано, що зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах іон-молекулярних комплексів та іонних асоціатів. Оцінено міжмолекулярні взаємодії у вказаних системах у порівнянні із розчинами лимонна кислота – цитрат натрію (Na_3Cit) – вода. Показано, що введення у водний розчин H_3Cit MEA та PEPA, на відміну від Na_3Cit , призводить до структурування системи за рахунок Н-зв'язування.

З використанням методів рН-, редокс- і кондуктометрії вперше встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у буферних розчинах SO_2 – H_3Cit – Ам – H_2O (Ам – MEA, PEPA; $\text{H}_3\text{Cit} : \text{Am} = 1,0 : 3,0$ та $1,0 : 6,0$); вивчені їх основні реакції та розроблено моделі іон-молекулярних рівноваг у цих системах. Зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів відповідних амонієвих катіонів.

Порядок додавання компонентів суттєво впливає на значення кислотно-основних характеристик отриманих розчинів, а також хемосорбційних IFCS-амфолітів (IFCS-A) щодо SO_2 та NH_3 і колориметричних IFCS-A з пасивною індикацією "спрацьовування" (IFCS-AI) на їх основі, на відміну від електрохімічних та структурних самих розчинів.

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

Ступінь обґрунтованості результатів та їх наукова новизна. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, підтверджується сукупністю досліджень із застосуванням ряду традиційних і сучасних методів дослідження: елементного та газового аналізів; денситометрії, волюмометрії, гравіметрії, рН-метрії, редоксметрії, кондуктометрії, колориметрії; ІЧ, ^1H та ^{13}C ЯМР спектроскопії і мас спектрометрії.

Дисертанткою виконаний великий об'єм роботи і отримані результати і висновки, новизна і наукова цінність яких полягає у такому:

- ✓ синтезовано три комплекси між подвійними сольовими іонними рідинами (гідросульфід-дигідроцитратом моноетаноламонію або гідросульфід-гідроцитрат моноетаноламонію) і молекулярними компонентами (SO_2 , лимонна кислота (H_3Cit), H_2O);
- ✓ встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у буферних розчинах $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ та $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_k\text{H} - \text{H}_2\text{O}$; зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах іон-молекулярних комплексів та іонних асоціатів; оцінено міжмолекулярні взаємодії у вказаних системах у порівнянні із розчинами $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3 - \text{H}_2\text{O}$;
- ✓ встановлено склад амонієвих сполук, що утворюються у буферних розчинах $\text{SO}_2 - \text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COOH})_3 - \text{Am} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Am} - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MEA), $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_k\text{H}$ (PEPA); $\text{H}_3\text{Cit} : \text{Am} = 1,0 : 3,0$ та $1,0 : 6,0$); вивчені їх основні реакції та розроблено моделі іон-молекулярних рівноваг у цих системах; зазначена взаємодія супроводжується утворенням у розчинах сульфідів, гідросульфідів та піросульфідів відповідних амонієвих катіонів;
- ✓ порядок додавання компонентів суттєво впливає на значення кислотно-основних характеристик цитратно-моноетаноламонійних буферних розчинів, а також хемосорбентів-амфолітів (IFCS-A) щодо SO_2 та NH_3 і колориметричних IFCS-A з пасивною індикацією "спрацьовування" (IFCS-AI) на їх основі, на відміну від електрохімічних та структурних характеристик самих розчинів;
- ✓ моно-, ді- та тризаміщені цитрати моноетаноламонію $((\text{MEAH})\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{MEAH})_2\text{HCit}$ та $(\text{MEAH})_3\text{Cit}$, відповідно) інгібують ріст штамів *Staphylococcus aureus*, *Proteus vulgaris*, *Escherichia coli*; $(\text{MEAH})\text{H}_2\text{Cit} - \text{Enterococcus faecalis}$, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella enterica*; $(\text{MEAH})\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{MEAH})_2\text{HCit} - \text{Micrococcus luteus}$ та *Bacillus subtilis*; $(\text{MEAH})_3\text{HCit} - \text{Pseudomonas aeruginosa}$ та *Candida albicans*; зазначені цитрати мають певний рівень протимікробної активності по відношенню до штаму *Enterococcus faecalis*; $(\text{MEAH})_2\text{HCit}$ та $(\text{MEAH})_3\text{Cit} - \text{Klebsiella pneumoniae}$, *Salmonella enterica*; $(\text{MEAH})_3\text{Cit} - \text{Micrococcus luteus}$ та *Bacillus subtilis*; зростання ступеня заміщення кислотних протонів H_3Cit на моноетаноламонійні катіони призводить до пониження антимікробної дії цитрату до грампозитивних мікроорганізмів.

Практичне значення роботи не викликає сумнівів, оскільки кінцевим результатом дисертації є прості в приготуванні з доступної сировини імпортозамінюючі IFCS-A та IFCS-AI, які впроваджені у виробничий процес при виготовленні протигазових елементів респіраторного призначення Дослідного виробництва ФХІЗЗЛІД ОНУ імені І.І. Мечникова. Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова. Розроблено два технологічних регламенти та чотири Технічних умов України на виготовлення хемосорбентів та респіраторів на їх основі

Основний зміст роботи опублікований у 10 статтях (дві із них індексуються в наукометричних базах Scopus/WoS) у фахових виданнях та дев'яти тезах доповідей на конференціях. Пріоритет та новизна запропонованих технічних рішень та їх практичне значення підтверджено п'ятьма патентами України на корисну модель.

По роботі є такі зауваження, запитання та побажання:

1. Основний акцент в роботі зроблено на рівноважних характеристиках систем, тоді як кінетика процесів хемосорбції SO_2 розглянута обмежено. Для практичного застосування (особливо в динамічних умовах) саме кінетичні параметри можуть бути визначальними.

2. У дисертаційній роботі наведено значна кількість кореляційних рівнянь, що описують залежності між фізико-хімічними параметрами досліджуваних систем. У зв'язку з цим необхідно уточнити: яке їх теоретичне (наукове) значення та практичне застосування? Чи дозволяють встановлені кореляції поглибити уявлення про механізми досліджуваних процесів? Чи можуть вони бути використані для прогнозування властивостей аналогічних систем?

3. Дисертаційна робота має деякі недоліки оформлення. Окремі розділи перевантажені складними синтаксичними конструкціями, подекуди спостерігаються неточності у поданні формул та позначень.

Перелічені зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Т.С. Беньковської.

Загальний висновок по дисертаційній роботі. Дисертаційна робота Беньковської Тетяни Сергіївни за актуальністю обраної теми, об'ємом експериментального матеріалу, науковою новизною, практичною значимістю, обґрунтованістю висновків та рекомендацій 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, Бєньковська Тетяна Сергіївна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент:

доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії
Одеського національного університету імені
І. І. Мечникова, доцент, канд. хім. наук



Ольга ПЕРЛОВА

