

## РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу Жуковецької Олени Михайлівни

**«Хімічно-ініційована міцелярна екстракція та її застосування для концентрування і визначення Германію(IV) спектроскопічними методами»,**

подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія»

**Актуальність тематики дослідження.** Дисертаційна робота Жуковецької О.М. присвячена вивченню особливостей утворення хімічно-індукованих міцелярних фаз нейногенних ПАР, встановленню їх екстракційної здатності щодо комплексів Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та розробці відповідних комбінованих спектроскопічних методик його визначення.

Різноманітні органічні аналітичні реагенти широко використовуються для розділення, концентрування, маскування й визначення елементів та їхніх сполук у практично всіх відомих методах аналізу та пробопідготовки. Особливо актуальним є пошук нових реагентів для визначення Германію, оскільки його вміст у природніх об'єктах часто дуже незначний. Насьогодні до арсеналу методів визначення Ge(IV) належать мас-спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією та гідридною генерацією, рентгенівська флуоресценція, а також різноманітні електрохімічні методи, зокрема вольтамперометрія. Однак, найбільш поширеним та простим методом є спектрофотометрія. Тому актуальним є дослідження нових сполук, зокрема похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, як високочутливих реагентів для комбінованих спектроскопічних методик визначення Ge(IV).

Про актуальність проблематики досліджень свідчить зв'язок дисертаційної роботи з тематикою кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, науково-дослідною роботою №323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів

контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (2021-2026).

**Структура і зміст дисертаційної роботи.** Представлена дисертаційна робота викладена на 176 сторінках тексту, містить 14 таблиць та 25 рисунків. Список літератури включає 271 джерело. Структура дисертації відповідає вимогам до робіт такого рівня. Вона складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, основної частини, яка розділена на 6 розділів, переліку використаних літературних джерел, висновків та 2 додатків.

У *вступі* надано обґрунтування актуальності дисертаційного дослідження, вказано на зв'язок з науковою темою, відповідно до якої виконувалась дисертація, визначена мета і завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, представлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Вказано особистий внесок здобувачки, результати апробації роботи, відомості щодо публікацій, структури і обсягу роботи.

*Перший розділ* присвячено обговоренню літературних даних за темою дисертації. Викладена інформація стосується проблематики дослідження та носить вичерпний характер. Проведено ґрунтовний аналіз літературних даних щодо сучасного стану та перспектив розвитку методів рідинної екстракції. Особливу увагу приділено міцелярно-екстракційному концентруванню та його сучасним модифікаціям.

У *другому розділі* наведено методики синтезу та ідентифікації похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, що використовувались в дослідженні, перелік реактивів, устаткування та обладнання.

*Третій розділ* присвячено результатам експериментального вивчення сольватохромних властивостей ряду похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію: 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію.

У *четвертому розділі* систематизовано результати дослідження комплексоутворення Германію(IV) з низкою алкіл- та фенілпохідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Визначено склад комплексів, запропоновано хімізм



процесу. Визначено хіміко-аналітичні характеристики комплексів. Використовуючи солі 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, розроблено методику визначення Германію(IV) після його екстракційного відділення.

Особливу увагу привертають проведені авторкою квантово-хімічні розрахунки у межах теорії функціоналу густини, на основі яких запропоновано найімовірнішу структуру комплексу найбільш ефективної аналітичної форми, що утворюється внаслідок взаємодії Германію(IV) з катіоном 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію, та обґрунтовано високу екстракційну спорідненість запропонованої аналітичної форми.

У *п'ятому розділі* досліджено ініціатори низькотемпературної міцелярної екстракції та запропоновано критерії їхнього вибору, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

*Шостий розділ* є обговоренням одержаних результатів щодо нових комбінованих спектрофотометричних (атомно-абсорбційних) методик визначення слідових кількостей Германію(IV) після його низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію. Запропоновано спектрофотометричну методику визначення Германію(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм після його міцелярної екстракції.

Зроблені автором *висновки* стосуються усіх аспектів роботи та відображають сутність одержаних результатів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В роботі вперше детально вивчені сольватохромні властивості солей 2,4-заміщених похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Вивчено комплексоутворення Германію(IV) із солями 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію, визначено склад відповідних комплексів на підставі сукупності спектрофотометричних даних та результатів квантово-хімічних розрахунків, запропоновано відповідну схему взаємодії. Визначені хіміко-аналітичні характеристики найбільш інтенсивно забарвлених та стійких комплексів Ge(IV).

**Практичне значення результатів.** Отримані результати важливі для спеціалістів, які працюють в області аналітичної та координаційної хімії. Авторкою запропоновано просту методику прямого спектрофотометричного визначення Германію(IV) із 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилії хлоридом (перхлоратом, бромідом), яку апробовано при аналізі фармацевтичного препарату. Розроблені комбіновані методики апробовано при аналізі зразків коксу, геологічних матеріалів, біологічно-активній добавці, рослинних матеріалах і показано, що за своїми аналітичними характеристиками вони не поступаються, а в деяких випадках і перевершують відомі аналоги. Окремі матеріали роботи впроваджено в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова.

Основні результати роботи опубліковані в 5 статтях у фахових вітчизняних та зарубіжних журналах (з них 3 у виданнях, що індексуються науковою базою Scopus) та пройшли належну апробацію на наукових конференціях (6 тез доповідей). Стиль написання є чітким, а сама робота добре оформлена і відповідає існуючим вимогам.

До змісту дисертаційної роботи Жуковецької О.М. є певні **питання та зауваження:**

1. В дисертаційній роботі авторкою пропонуються нові реагенти для визначення Германію(IV) комбінованими спектроскопічними методами. Окремий розділ дисертаційної роботи присвячено дослідженню сольватохромії цих барвників, проте з тексту роботи не зрозуміло чи досліджувались кислотно-основні властивості саме цих реагентів і як результати цього розділу було застосовано для подальших досліджень.
2. В роботі знайдено кореляції між положенням максимуму смуги поглинання досліджуваних реагентів від параметрів Хансена, Камлета-Тафта, донорних (акцепторних) чисел за Гутманом. Чи було на даних об'єктах встановлено залежності зміни молярного коефіцієнту світлопоглинання у розчинних різної природи від параметру їх полярності Дірота-Райхердта?



3. В дослідженні для стабілізації та попередження випадіння в осад комплексів Германію(IV) з реагентами (ДМДОХ, МФДОХ, ДФДОХ) пропонується вводити полівініловий спирт. Чим обумовлений його вибір? Які переваги полівінілового спирту порівняно з іншими стабілізаторами?
4. Яким чином підтримували сталу концентрацію Тритону X-100 при визначенні констант дисоціації ароматичних карбонових кислот?
5. В тексті зустрічаються незначні неточності, наприклад, на стор. 11 одну і ту саму сполуку названо по-різному: 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилії та 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилії тощо.

### Загальний висновок по дисертаційній роботі.

Дисертаційна робота Жуковецької Олени Михайлівни «Хімічно-ініційована міцелярна екстракція та її застосування для концентрування і визначення Германію(IV) спектроскопічними методами» є завершеною науковою працею. За 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 Постановами Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022 року та №502 від 19.05.2023 року, а її автор, Жуковецька Олена Михайлівна, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент

завідувачка кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

доктор хімічних наук, професор



Підпис громад. Олени Марцинко  
посада зав. кафедри  
**ЗАВІРЯЮ:**  
Проректор ОНУ імені І. І. Мечникова  
Запорожченко О. В.

Олена МАРЦИНКО