ВІДГУК

офіційного опонента 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

Дисертацію присвячено вивченню особливостей утворення хімічно-індукованих міцелярних фаз нейоногенних поверхнево-активних речовин (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.

Актуальність теми. Одним з важливіших напрямків розвитку аналітичної хімії сьогодення є розробка нових та удосконалення відомих методів розділення та концентрування, які забезпечують високу чутливість і селективність детектування цільового аналіту. Арсенал методів розділення та концентрування є достатньо різноманітним, проте його більшість складають методи рідинної екстракції, котрі дозволяють проводити концентрування аналітів різної природи із матриць різної складності. Особливе місце посідає міцелярна екстракція, яка дозволяє суттєво зменшити або повністю виключити використання токсичних органічних розчинників, мініатюризувати екстракційний процес, підвищити ефективність концентрування аналітів. Недоліком, який значно стримує розвиток та розширення аналітичного застосування міцелярної екстракції, є термічне ініціювання утворення міцелярної фази, яке потребує нагрівання аналізованих розчинів.

Контроль над вмістом Ge(IV) у зразках різної природи є важливим для напівпровідникового виробництва. З іншого боку, Ge(IV) є важливим есенційним мікроелементом, що обумовлює необхідність його визначення в об’єктах довкілля, продуктах харчування, біологічно-активних добавках тощо. Одним із основних методів визначення Ge(IV) є спектрофотометрія, проте використання реагентів класів 2,3,7-триоксифлуоронів та 3,4,5-триоксифлуоронів не дозволяє досягти селективності детектування, а реакції утворення гетерополіаніонів є малочутливими. Атомно-абсорбційна спектроскопія дозволяє селективно визначати Германій але при його помірно високому вмісті. В свою чергу, невичерпаними лишаються можливості розробки комбінованих методів аналізу, а міцелярна екстракція легко поєднується з найпоширенішими в лабораторній практиці аналітичними методами – спектрофотометрією та атомно-абсорбційною спектроскопією.

Отже, необхідність свідомого вибору умов ініціювання міцелярної екстракції, її раціонального поєднання із спектрофотометричним та атомно-абсорбційними методами детектування при створенні простих, екологічно привабливих та економічно рентабельних, чутливих і вибіркових методик визначення слідових кількостей Ge(IV) обумовлює ***актуальність теми дисертаційного дослідження***.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до теми №323 «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» (2021-2026, номер держ. реєстрації 0122/U00230).

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку цитованої літератури, який налічує 271 джерел, містить 25 рисунків, 14 таблиць та 2 додатки. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 176 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, зазначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, систематизовані дані літературних джерел щодо сучасного стану та перспектив розвитку методів рідинної екстракції. Особливу увагу зосереджено на міцелярно-екстракційному концентруванні та відповідних сучасних модифікаціях.

У **другому розділі** наведено опис використаних реактивів, характеристики устаткування та обладнання, які застосовували у роботі. Представлені методики синтезу та ідентифікації похідних 6,7-дигідроксибензопірилію, які використовувались в даній роботі. Наведено методики, умови й основні етапи експериментальних досліджень.

Третій розділ присвячено вивченню сольватохромних властивостей ряду похідних перхлорату 6,7-дигідроксибензопірилію: 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію, 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію.

Четвертий розділ присвячено дослідженню комплексоутворення Германію(IV) з низкою алкіл- та феніл- похідних 6,7-дигідроксибензопірилію. Склад комплексів Ge(IV):R = 1:2 встановлено класичними спектрофотометричними методами. На підставі сукупності даних запропоновано хімізм комплексоутворення. Із залученням квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини запропоновано найбільш ймовірну структуру комплексу, а із залученням індексів молекулярної полярності обґрунтовано високу екстракційну спорідненість запропонованої

аналітичної форми.

П’ятий розділ присвячено дослідженню ініціаторів низькотемпературної міцелярної екстракції та наведено результати визначення констант іонізації (pKa) бензойної, 4-хлорбензойної, *о*-нітробензойної, 2,4-дигідроксибензойної, *о-, м-, п*-толуїлових та саліцилової кислот у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейоногенної поверхнево-активної речовини Тритону Х-100 при різних концентраціях останнього в системі методом потенціометричного титрування.

У **шостому розділі** висвітлено нові комбіновані спектрофотометричні (атомно-абсорбційні) методики визначення слідових кількостей Германію(IV) після його низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.

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

Ступінь обґрунтованості результатів та їх наукова новизна. Достовірність результатів дисертації підтверджена значним масивом одержаних експериментальних даних з використанням сучасних фізико-хімічних методів та квантово-хімічних розрахунків, які проходили апробацію під час доповідей на конференціях різного рівня та публікацій у рецензованих фахових наукових виданнях. Висновки до кожного розділу та загальні висновки є науковими, відображають зміст кожного розділу та дисертаційної роботи є обґрунтованими на основі одержаних експериментальних даних та відомих теоретичних уявлень.

Наукова новизна представленої роботи полягає у:

1. Вперше вивчено вплив природи розчинників (метанолу, етанолу, н-пропанолу, ізо-пропанолу, н-бутанолу, ізо-бутанолу, н-пентанолу, ізо-пентанолу, н-гексанолу, н-гептанолу, н-нонанолу, деканолу, диметилформаміду, диметилсульфоксиду, тетрагідрофурану, ацетонітрилу, бутилацетату, толуену та хлороформу) на спектрофотометричні характеристики ряду перхлоратів 6,7-дигідроксибензопірилію та показано, що при заміні полярного розчинника менш полярним спостерігається батохромний зсув максимуму смуги поглинання, що відповідає $n \rightarrow \pi^*$ електронному переходу. Відзначено, що спостерігається задовільна кореляція ($R = 0,795\text{-}0,993$) між положенням максимуму поглинання барвників і величинами параметрів Хансена, Камлета-Тафта, а також донорним та акцепторним числами за Гутманом.
2. Запропоновані нові ініціатори низькотемпературної міцелярної екстракції – солі ароматичних карбонових кислот: бензойної, 4-хлорбензойної,

о-нітробензойної, 2,4-дигідроксибензойної, *о-, м-, п*-толуїлових та саліцилової кислот. Із використанням методу потенціометричного титрування встановлено величини показників їх констант іонізації (pKa) у водних розчинах та організованих середовищах на основі нейоногенної поверхнево-активної речовини Тритону Х-100. Показано, що на характер та ступінь зміни кислотно-основних властивостей досліджуваних ароматичних карбонових кислот впливають їх природа і фізико-хімічні властивості середовища. Запропоновано критерії вибору ініціаторів міцелярної екстракції, які дозволяють проводити аналітичне концентрування за кімнатної температури.

3. Вперше вивчено комплексоутворення Ge(IV) з 2,4-заміщеними похідними 6,7-дигідроксобензопірилію у широкому інтервалі кислотності середовища. Із залученням спектрофотометричного методу визначено стехіометрію координаційних сполук, які утворюються в досліджуваних хімічних систмах, що становить Ge(IV):R = 1:2. На підставі сукупності даних запропоновано хімізм комплексоутворення. Показано, що комплексоутворювачем є катіон $Ge(OH)_2^{2+}$, а ліганд взаємодіє у формі ангідрооснови. Визначені хіміко-аналітичні характеристики комплексів та зазначено, що найбільш інтенсивно забарвленими та стійкими є комплекси Ge(IV) з солями 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію.

4. Вперше досліджено будову продукту взаємодії Германію(IV) з катіоном 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію із залученням квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини та запропоновано найбільш ймовірну структуру координаційної сполуки, а із залученням індексів молекулярної полярності обґрунтовано високу екстракційну спорідненість запропонованої аналітичної форми.

Щодо практичної значущості одержаних результатів, особливо відмітити необхідно наступне:

1. Запропоновано спектрофотометричну методику визначення Ge(IV) з 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилієм після його міцелярної екстракції. За оптимальних умов визначення: pH 1, вміст 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію $1,8–2\cdot10^{-5}$ моль/л, вміст ініціатору міцелярної екстракції (бензоату амонію) 0,12 моль/л, концентрація Тритону Х-100 1 об.% градуювальний графік лінійний в інтервалі концентрацій Германію(IV) 4–490 мкг/л, а межа виявлення становить 1,2 мкг/л.

2. Запропоновано спектрофотометричну методику визначення Ge(IV) з 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилієм після його міцелярної екстракції. Встановлено оптимальні умови визначення: pH 1,5, вміст 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію $1,8–2\cdot10^{-5}$ моль/л, вміст ініціатору міцелярної екстракції

(бензоату амонію) 0,12 моль/л, концентрація Тритону Х-100 1 об.%. За вказаних умов градуювальний графік лінійний в інтервалі концентрацій Германію(IV) 4,36–472 мкг/л, а межа виявлення становить 1,31 мкг/л.

3. Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градуювальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,05-5,5 мг/л, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,015 та 0,5 мг/л. Запропонована методика апробована при аналізі стандартних зразків геологічних матеріалів, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4,9%.

Розроблені авторкою методики характеризуються низкою переваг, а саме: застосування невеликої кількості реагентів, зокрема органічних розчинників, а проведення запропонованого варіанту низькотемпературного міцелярно-екстракційного концентруванням не потребує спеціального устаткування й додаткових етапів ініціювання утворення міцелярної фази.

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях. Результати дисертаційної роботи Жуковецької Олени Михайлівни в достатній мірі відображені в 5 статей у фахових періодичних наукових виданнях, із них 3 у виданнях, що індексуються науковометричною базою Scopus та 6 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

До змісту дисертаційної роботи є наступні **зауваження та запитання:**

1. Зазначте, якими є переваги реагентів, похідних 6,7-дигідроксибензопірилію у порівнянні з іншими органічними реагентами для визначення Германію(IV). Чому саме цей клас органічних сполук був вибраний як перспективний для розробки методик визначення Германію(IV)?
2. В роботі мало сказано про методи очистки, контролю чистоти синтезованих аналітичних реагентів, а також впливу їх чистоти на аналітичні характеристики відповідних методик.
3. В цілому в дисертаційній роботі при обговорені спектрофотометричних (атомно-абсорбційних) методик визначення Германію(IV) в основному звертається увага тільки на чутливість, а селективності присвячено замало уваги. Доцільно було б навести порівняння розроблених та відомих методик визначення Германію(IV) із включенням туди селективності та інших важливих характеристик методик (час виконання одного елементо-визначення, багатостадійність, оцінити їх трудомісткість тощо).
4. В роботі не зазначено, чи заважають такі багатозарядні елементи як W(VI), V(V), Ti(IV) тощо. Не вказано, в якому надлишку не заважають іони Fe(II), Fe(III), Cr(III) після маскування.

5. На думку офіційного опонента до огляду літератури слід було б для більшої зручності та інформативності навести таблиці з характеристиками існуючих неорганічних та органічних аналітичних реагентів, які запропоновані для визначення Германію(IV). Недоліки існуючих неорганічних та органічних лігандів як реагентів для визначення вмісту Германію(IV) бажано було б навести також і у висновках до літературного огляду і цим додатково підкреслити актуальність даної роботи.
6. Авторка розглядає спектрофотометричні та атомно-абсорбційну методики визначення Германію(IV) після його міцелярно-екстракційного вилучення з похідними бензопіриліюпірилію, проте не порівнює між собою ці підходи.
7. Чому серед достатньо широкого асортименту нейоногенних ПАР для розробки методик міцелярно-екстракційного концентрування використовувався саме Тритон Х-100?
8. Ототожнювання автором понять ультразвукової (мікрохвильової) інтенсифікації міцелярної екстракції (розподілу субстрату між водною та міцелярною фазами) та способів ініціювання фазового розшарування у водних розчинах неіонних ПАР вбачається некоректним.
9. Особливістю міцелярно-екстракційного концентрування мікрокомпонентів є наступне визначення цільового субстрату у присутності концентрованої матриці неіонної ПАР у міцелярній фазі. У зв'язку з цим виникає питання впливу неіонної ПАР Тритону Х-100 на оптимальні температури випаровування, піролізу та атомізації Германію при електротермічному атомно-абсорбційному визначенні у міцелярних концентратах. Чи проводилася автором оптимізація температурних програм при такому визначенні?

Однак, вищевказані зауваження та побажання не є принциповими, не носять систематичний характер і не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, не стосуються і не зменшують наукову та практичну цінність представленої дисертаційної роботи.

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.

Офіційний опонент:
професор кафедри хімічної метрології
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна,
д-р. хім. наук, професор Олександр БАКЛАНОВ

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
Начальник відділу діловодства
Центру документації
В. Ярова