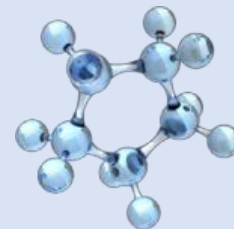




*Державна наукова установа
«Науково-технологічний комплекс
“Інститут монокристалів” НАН України»*



ЗВІТ

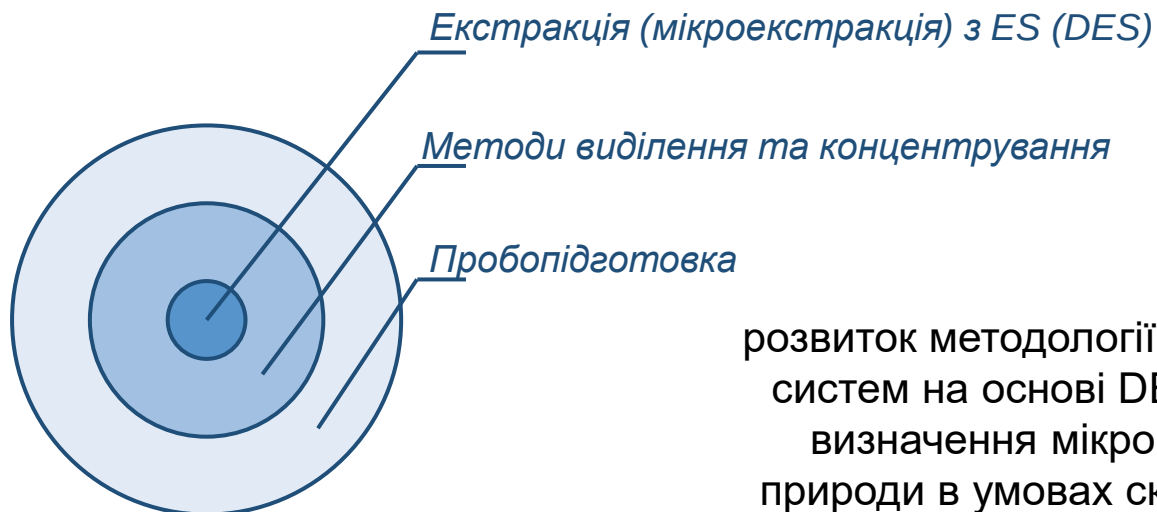
за III рік навчання в аспірантурі (2023 – 2024 р.)

Чернякова Маргарита Юріївна
*аспірантка (спеціальність 102 Хімія),
м.н.с. відділу аналітичної хімії ім. А.Б. Бланка*

Науковий керівник: **Бєліков Костянтин Миколайович**
*к.х.н., с.д., заступник ген. директора з наукової роботи,
зав. відділу аналітичної хімії ім. А.Б. Бланка*

Тема дисертації:

Глибокоевтектичні розчинники як екстракційні системи для вирішення хіміко-аналітичних задач



Мета:

розвиток методології застосування екстракційних систем на основі DES для вирішення проблем визначення мікрокількостей аналітів різної природи в умовах складних матричних впливів.

ICH Q3D(R1) - International Council for Harmonization of technical requirements for pharmaceuticals for human use. Guideline for elemental impurities.

Клас за ICH Q3D		Елементи	Допустима добова доза
Клас 1		As, Hg, Cd, Pb	1 – 30 мкг/доб
Клас 2	Клас 2A	Co, Ni, V	1 – 200 мкг/доб
	Клас 2B	Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Se, Tl	1 – 300 мкг/доб
Клас 3		Ba, Cr, Cu, Li, Mo, Sb, Sn	3 – 11000 мкг/доб
Інші		Al, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, W, Zn	



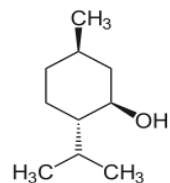
Досліджувані (глибоко)евтектичні розчинники

Природна
сполука

Низька
реакційна
здатність

Низька
температура
плавлення
 $T_m \sim 43\text{ C}$

Не токсичний



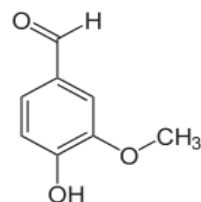
L-Ментол (М)

Легко
зберігати

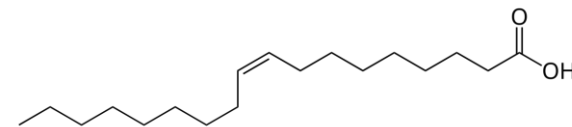
Гідрофобність
 $\log P \sim 3,4$

Стабільність у
воді
 $pK_a \sim 19$

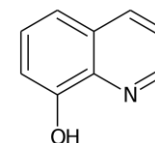
Низька вартість
1 kg ($\geq 99\%$) $\sim \text{€}110$



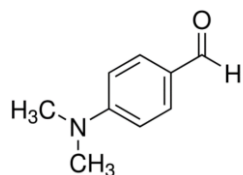
Ванілін (V)
 $\log P=3$
 $pK_a=7,4$



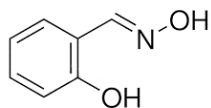
Олеїнова кислота (OA)
 $\log P=7,6$
 $pK_a=5,02$



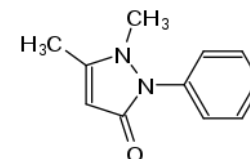
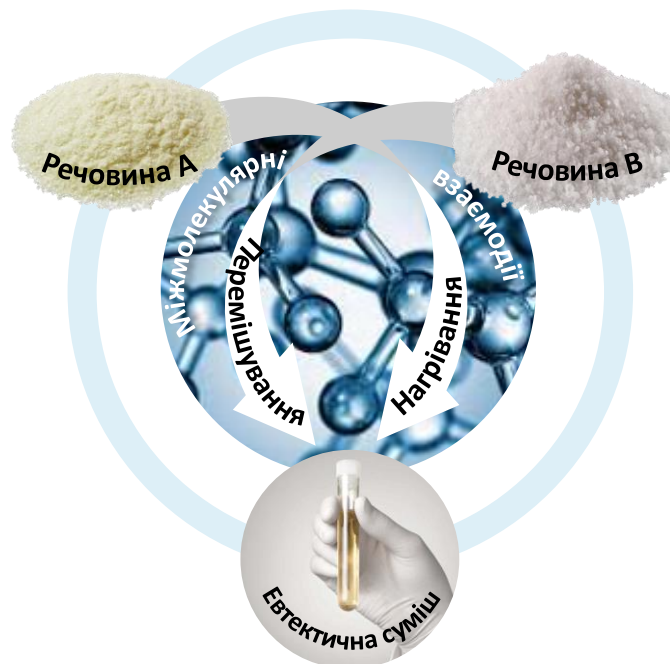
8-гідроксихінолін (Ox)
 $\log P=2,02$
 $pK_a=4,91; 9,81$



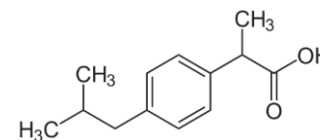
**п-Диметиламіно-
бензальдегід (DMAV)**
 $\log P=1,8$



Саліцилальдоксим (S)
 $\log P=1,4$
 $pK_a=1,37; 9,18; 12,11$

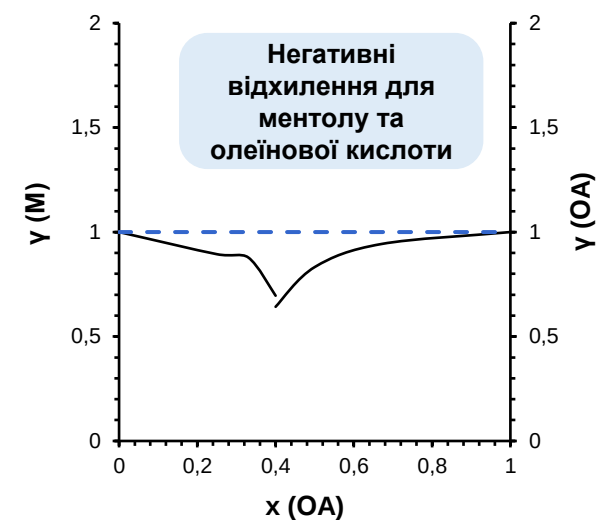
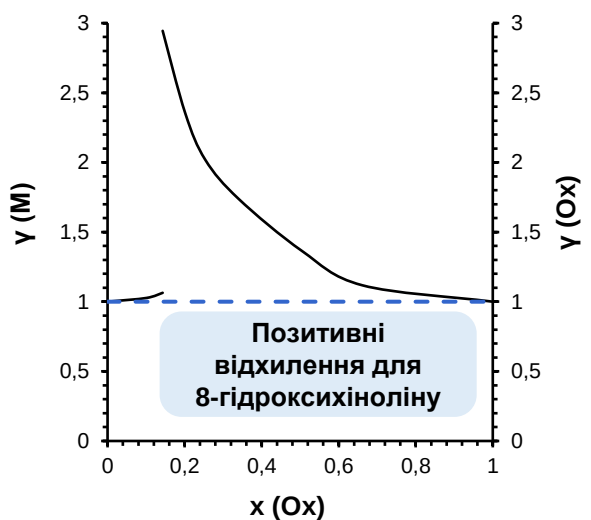
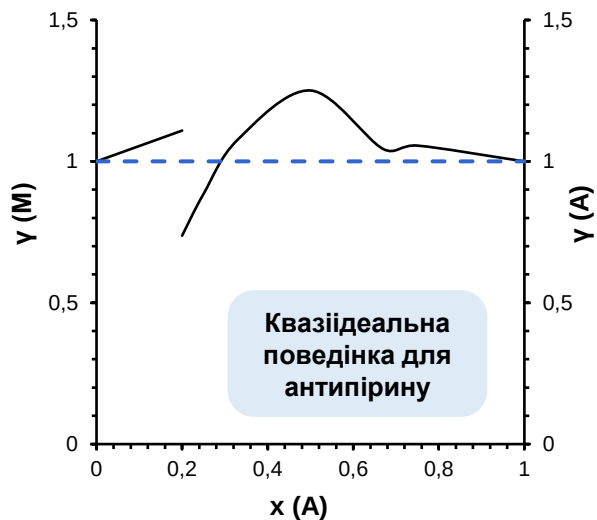
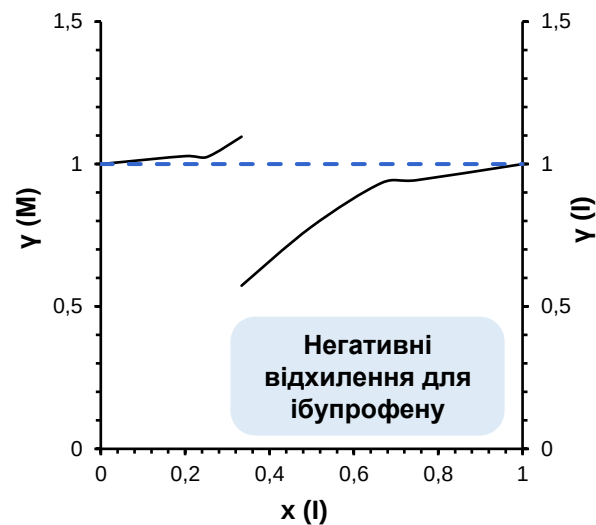
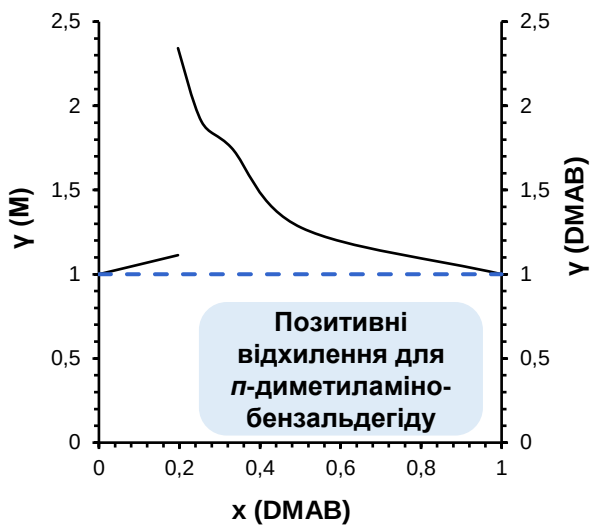
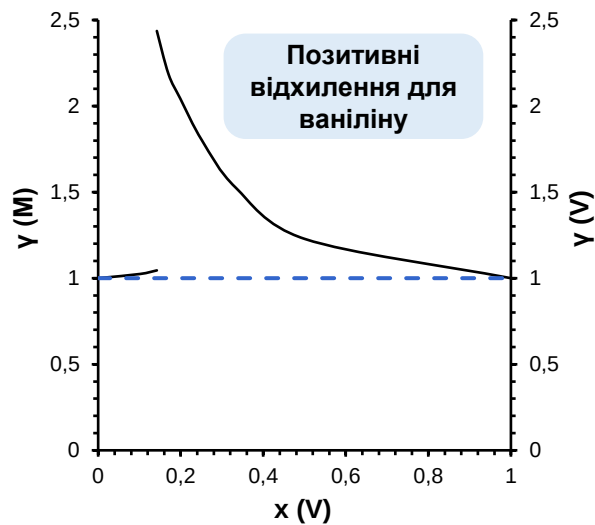


Антипірін (A)
 $\log P=0,38$
 $pK_a=1,4$

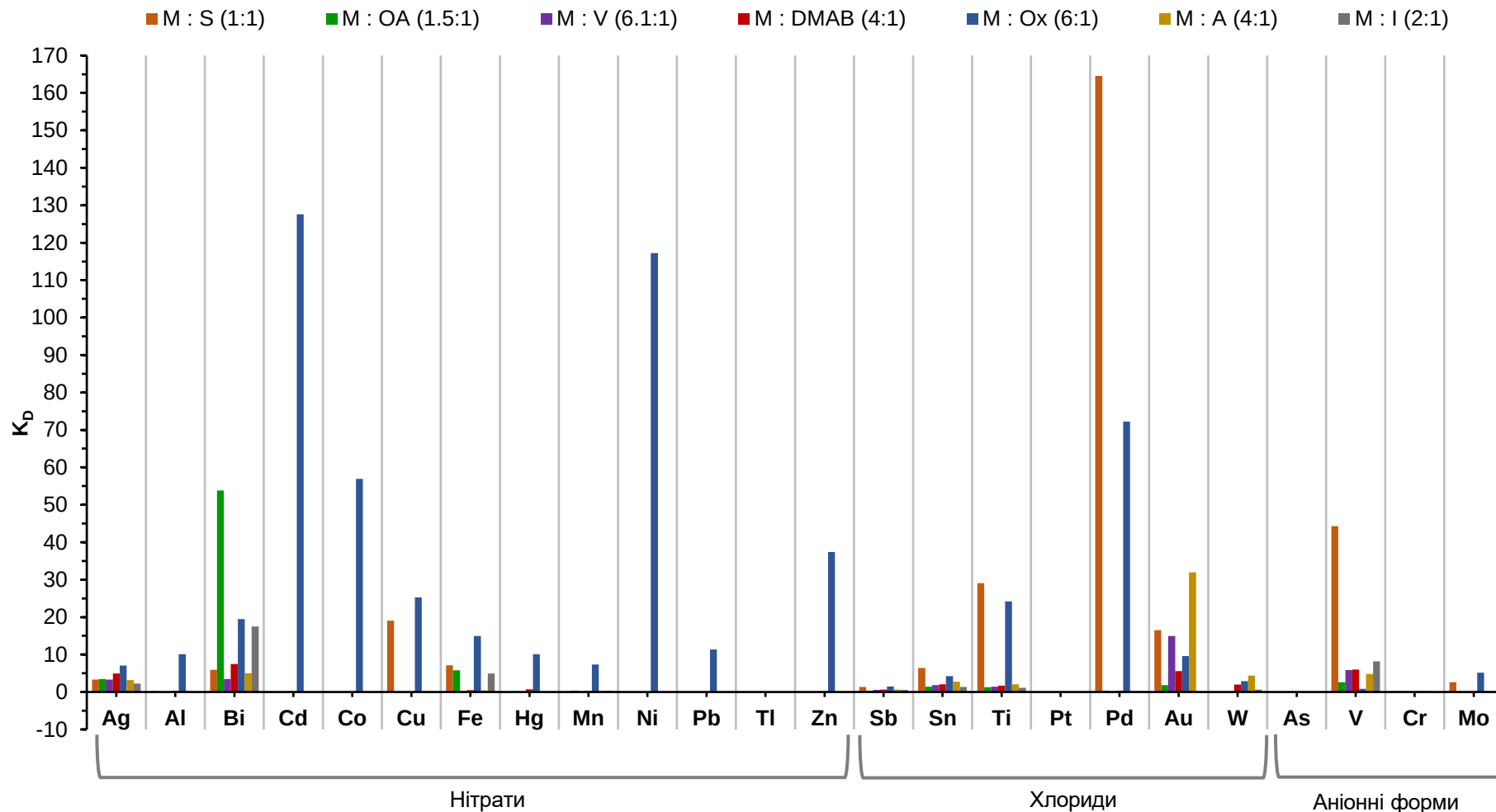


Ібупрофен (I)
 $\log P=3,97$
 $pK_a=5,3$

Неідеальність рідкої фази



Екстракційні властивості евтектичних розчинників



Високі коефіцієнти розподілу:

M : S (1:1) – Cu, Ti, Pd, V

M : Ox (6:1) – Al, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Ti, Pd

M : OA (1.5:1) – Bi

M : A (4:1) – Au

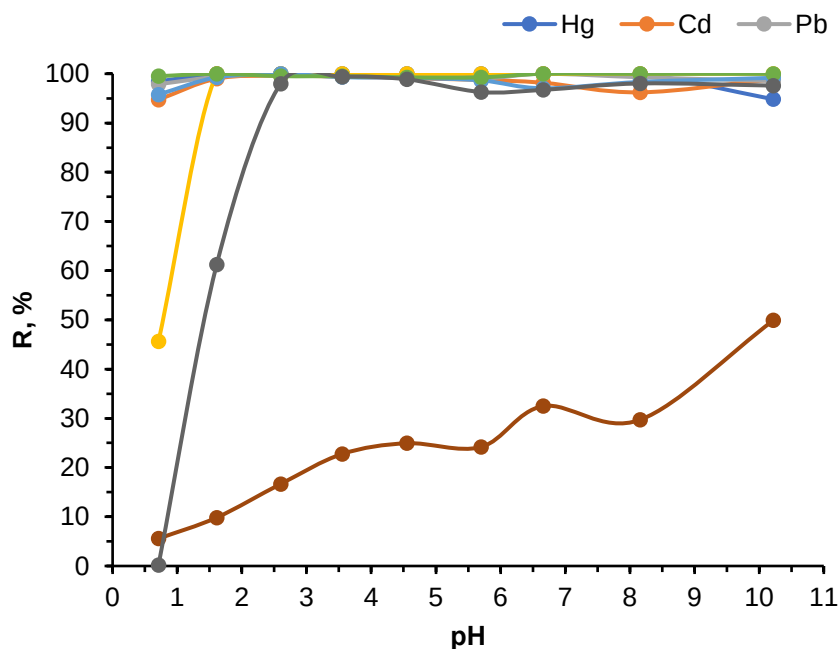
pH≈3 (розч. HNO_3 / NaOH)
V(ES)=500 мкл

Умови екстракції іонів металів в систему M : S (1:1)

- Вплив pH середовища

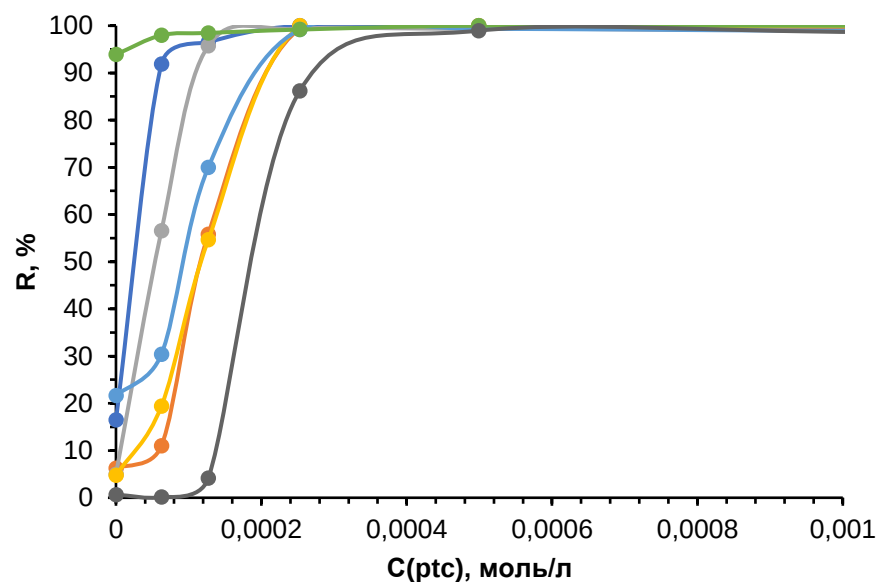
- Вплив концентрації ліганду

на ефективність групового вилучення іонів металів з
пірролідиндитіокарбаматом амонію (ptc)



pH: розч. HNO_3 / NaOH
ptc: $C=0,158$ моль/л, $V=100$ мкл
 $V(\text{ES})=500$ мкл

pH 4
(ацетатний буфер)

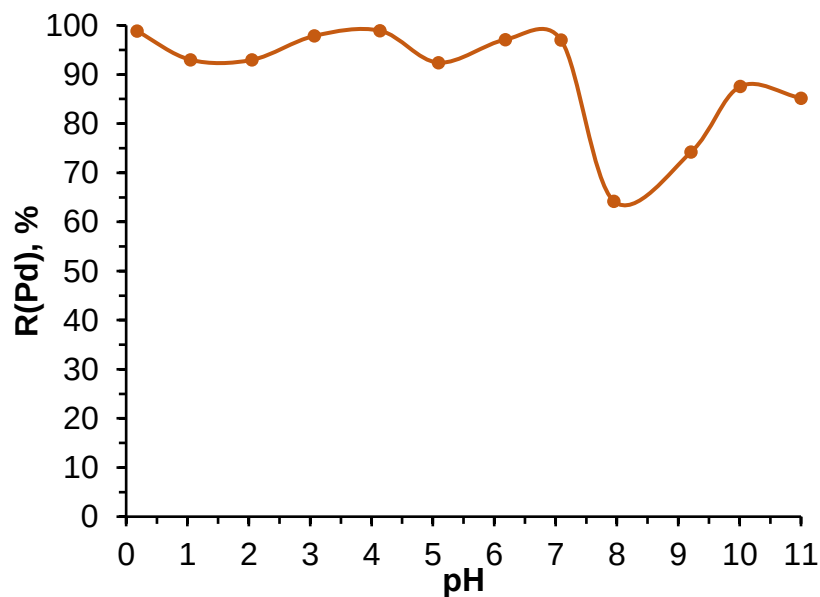


pH 4 (ацетатний буфер)
 $V(\text{ES})=500$ мкл

**C(ptc) достатньо 0,6 ммоль/л,
оптимально 1 ммоль/л**

Екстракційні властивості системи М : S (1:1) щодо Pd(II)

Залежність ступеню вилучення Pd(II) від pH



pH: розч. HNO_3 / NaOH
 $V(\text{ES})=500$ мкл

pH 4

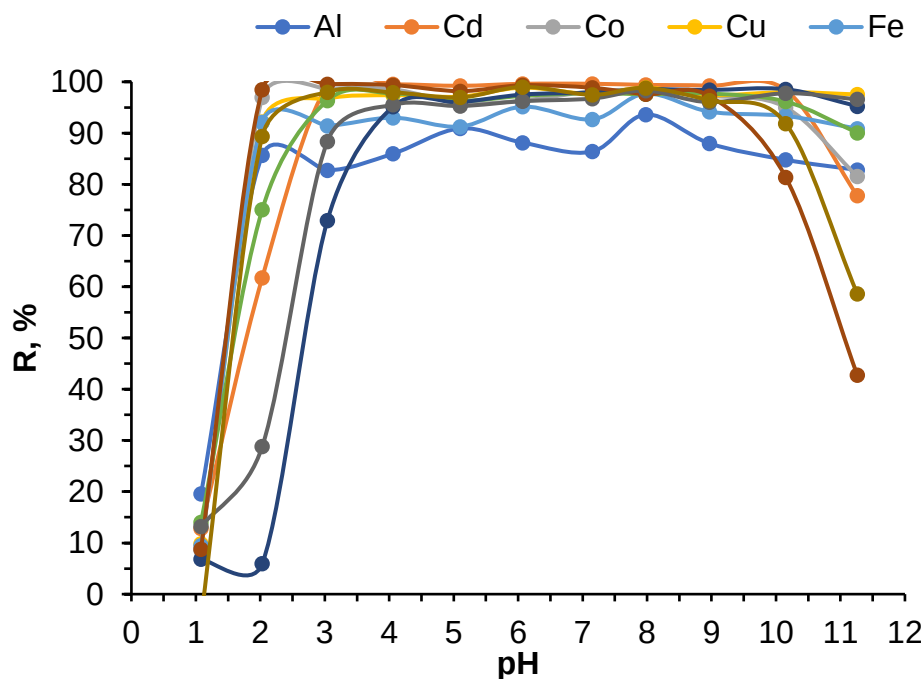
Екстракційні властивості системи М : Ох (6:1) щодо іонів металів

8

- Вплив рН середовища

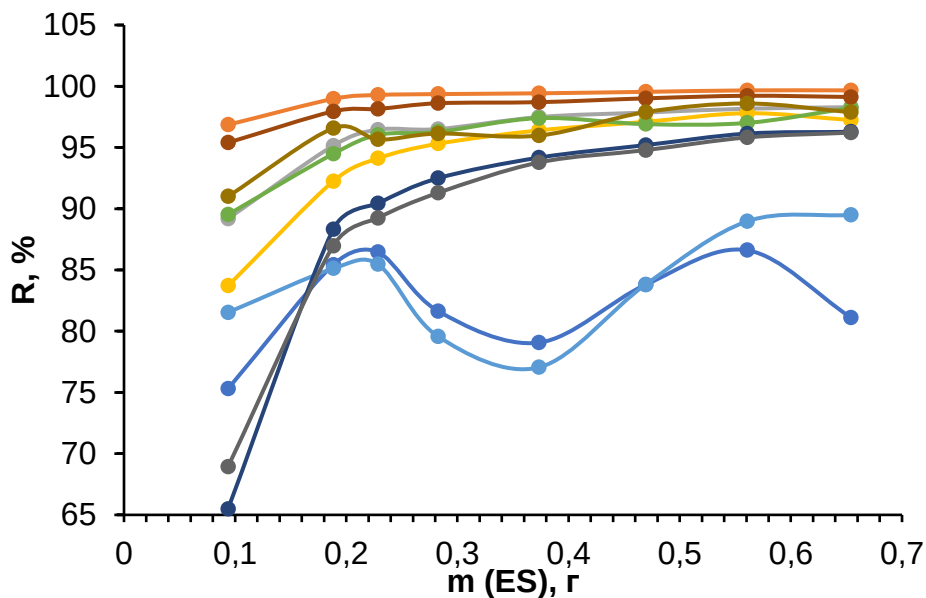
- Вплив кількості екстагента

на ефективність групового вилучення іонів металів



pH: розч. HNO_3 / NaOH
 $V(\text{ES})=500$ мкл

pH 5



pH $\approx$ 5 (розч. HNO_3 / NaOH)

$V(\text{ES})=600$ мкл

Висновки

1. Досліджувані системи відносяться до різних підкласів евтектичних розчинників (глибокоевтектичні, нормальноевтектичні та мілкоевтектичні).
2. Суміш ментол : 8-гідроксихінолін має температуру евтектики вище кімнатної, що може бути зручним для розділення фаз при проведенні екстракції. Вона перспективна в якості екстракційної системи для групового вилучення іонів металів.
3. Суміш ментол : саліцилальдоксим є перспективною для вилучення Pd(II).
4. Здатність вилучати іони металів залежить більше від природи компонентів евтектичного розчинника, ніж від наявності глибокоевтектичності. Використання хелатуючих реагентів як компонентів евтектичних розчинників дозволяє створювати дизайнерські розчинники для екстракції елементних домішок.

Публікації

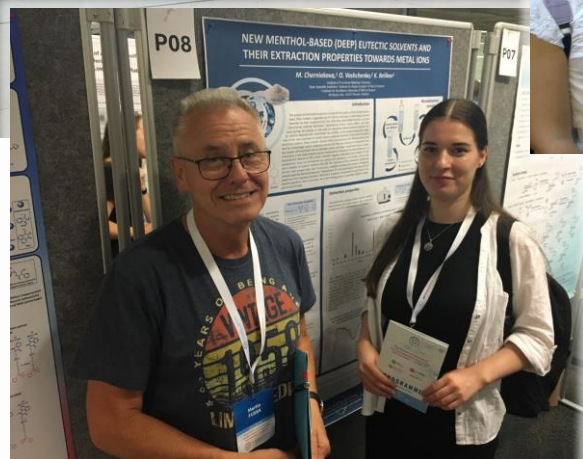
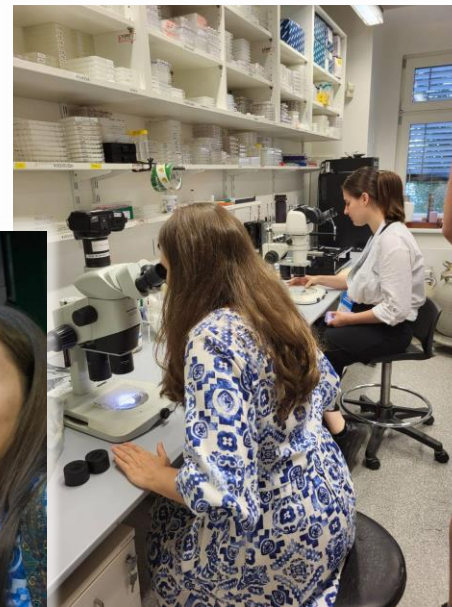
1. M. Yu. Cherniakova, O. V. Vashchenko, J. M. Stolper, P. V. Vashchenko, L. N. Lisetski and K. N. Belikov, New low transition temperature mixture menthol : salicylaldehyde – A designer solvent for extraction of metal species. *New J. Chem.*, 2024, 48, 14527-14531. DOI: 10.1039/D4NJ02497D (*New Journal of Chemistry* – Q2, IP 2.7)
2. M. Yu. Cherniakova, O. V. Vashchenko, I. O. Zinchenko, V. I. Musatov, K. N. Belikov. New menthol-based eutectic solvents and their extraction properties towards metal ions. / подано у *Functional materials* /

Конференції

1. Чернякова М.Ю., Беліков К.М. Оптимізація умов екстракції металів з водних розчинів за допомогою дизайнерського глибокоевтектичного розчинника ментол : саліцилальдоксим як екстракційної системи. *Хімічні проблеми сьогодення* : тези доп. VII Міжнар. (XVII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених, м. Вінниця, 19-21 березня 2024 р. / Донецький національний університет ім. В. Стуса, 2024. С. 24.
2. Чернякова М., Беліков К. Екстракційні властивості (глибоко)евтектичних розчинників на основі ментолу відносно катіонів металів. *Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024* : тези доп. I наук. конф. з міжнар. участю, м. Одеса, 9 – 11 вересня 2024 р. / Одеський нац. ун-т ім. І.І. Мечникова, 2024. С. 66.
3. Чернякова М. Ю., Беліков К. М. Ментоловмісні (глибоко)евтектичні розчинники для екстракції іонів металів. *Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції – 2024* : тези доп. Міжнар. наук. конф., м. Київ, 16-18 жовтня 2024 р. / КНУ ім. Т. Шевченка, 2024.

Літня школа

Cherniakova M., Vashchenko O., Belikov K. New menthol-based (deep) eutectic solvents and their extraction properties towards metal ions. *10th Prague – Weizmann Summer School “Drug discovery and development from basic research to clinical trials”*, Prague, Czech Republic, 2 – 6 September, 2024.



10TH PRAGUE – WEIZMANN
SUMMER SCHOOL

Drug Discovery and Development from Basic Research to Clinical Trials

PRAGUE, CZECH REPUBLIC, SEPTEMBER 2ND – 6TH, 2024



IOCB TEC-H

WWW.PRAGUESUMMERSCHOOL.CZ

Виконання навчального плану на 3 рік

Асистентська педагогічна практика:

Практичне заняття «Визначення вмісту елементних домішок на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою у зразках сировини NaI»	✓
Загальна кількість годин - 50	✓
Звіт затверджено на Вченій раді ІХФМ	✓

Наукова складова:

Дослідження стабільності (розчинності) у водному середовищі евтектичних розчинників на основі ментолу	✓
Дослідження екстракційних властивостей глибокоевтектичного розчинника ментол : саліцилальдоксим по відношенню до іонів металів	✓
Оптимізація процедури мікроекстракції елементних домішок з системою ментол : саліцилальдоксим	☯
Оцінка ефективності використання евтектичних розчинників на основі ментолу для вилучення елементних домішок	⌚
Застосування процедури екстракції на реальних об'єктах	⚙
Написання двох розділів дисертації (літературний огляд та методологічна частина)	⌚
Звіт за третій рік навчання в аспірантурі	✓