



## **ЗВІТ**



**за другий рік навчання на аспірантурі  
(2022 – 2023 р.)**

**+**

**стипендіата НАН України  
(березень – вересень 2023 р.)**

аспірантки (спеціальність 102 Хімія),  
стипендіата НАН України  
**Чернякової Маргарити Юріївни**

Науковий керівник: **Бєліков К.М.**,  
к.х.н., с.д., заст. ген. дир. НТК ІМК НАНУ з наукової роботи,  
зав. відділу аналітичної хімії ім. А.Б. Бланка

Тема дисертації:  
**Глибокоевтектичні розчинники як екстракційні системи для вирішення хіміко-аналітичних задач**

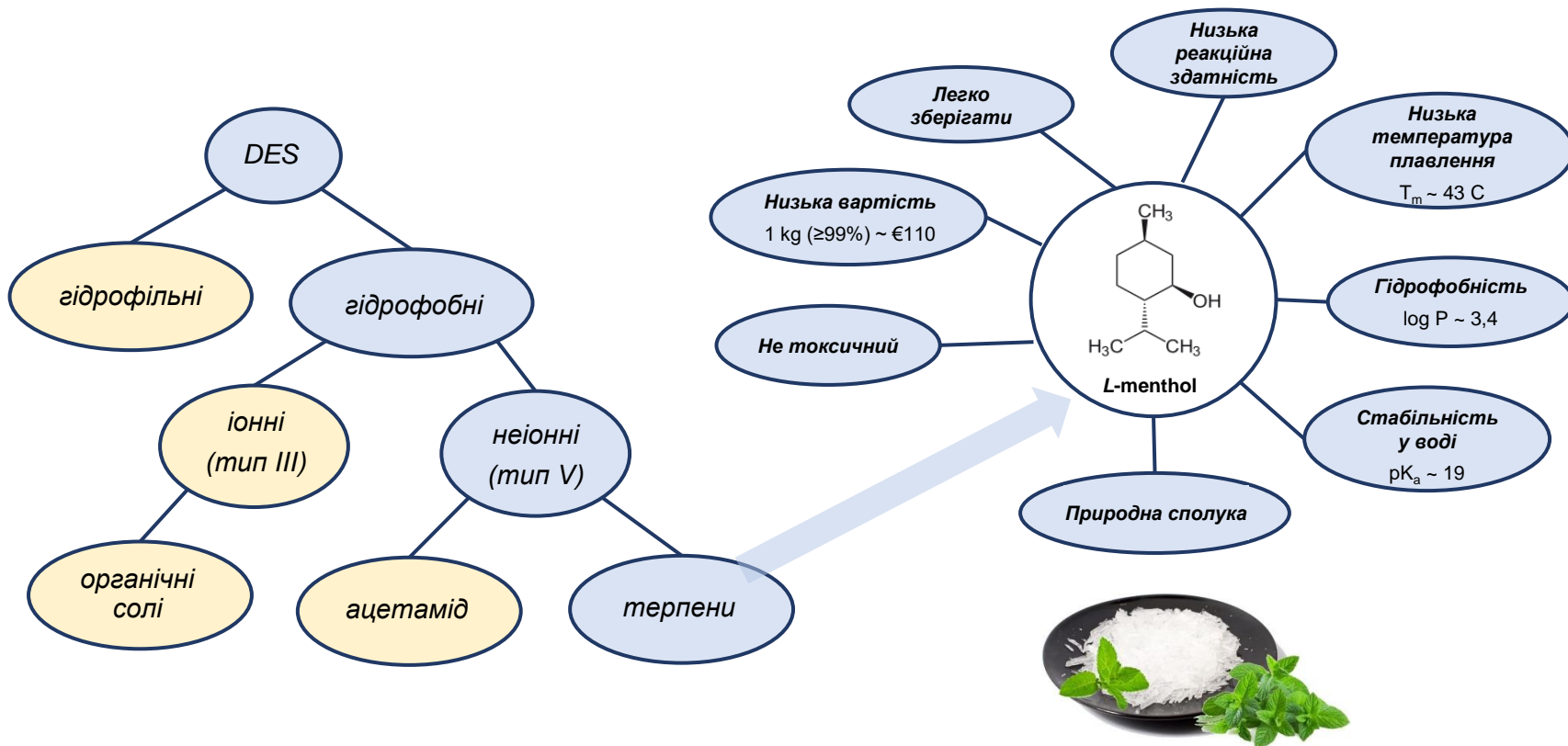


**Мета:**

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

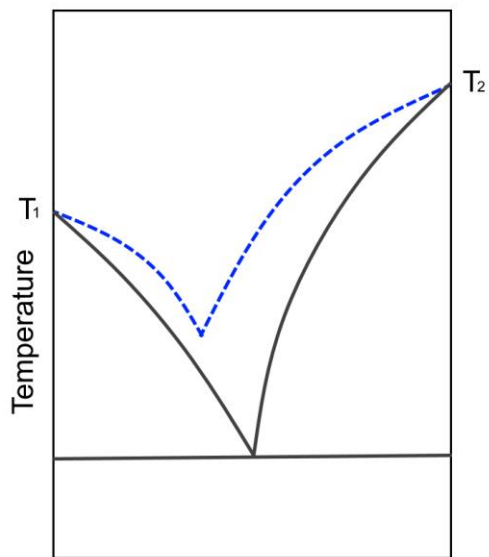
# (Глибоко)евтектичні розчинники на основі ментолу

**Глибокоевтектичні розчинники** (з англ. deep eutectic solvents, **DES**) складаються з компонентів, які є кислотами і основами Бренстеда і Льюїса, що здатні до самоасоціації, зазвичай за рахунок водневих зв'язків (ВЗ), в результаті чого утворюється суміш з пониженою евтектикою.



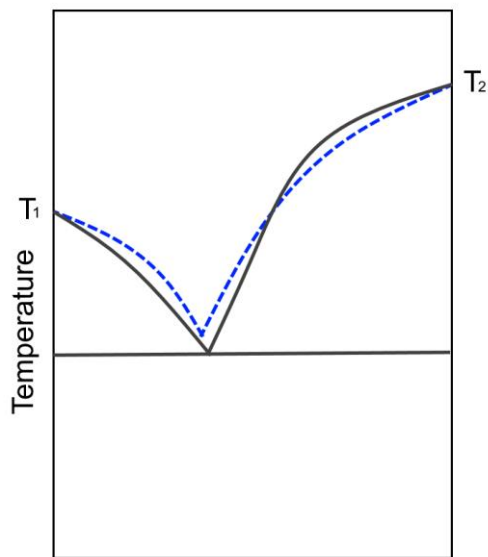
# Розширення класифікації за евтектичністю

*Глибокоевтектичний  
розчинник*



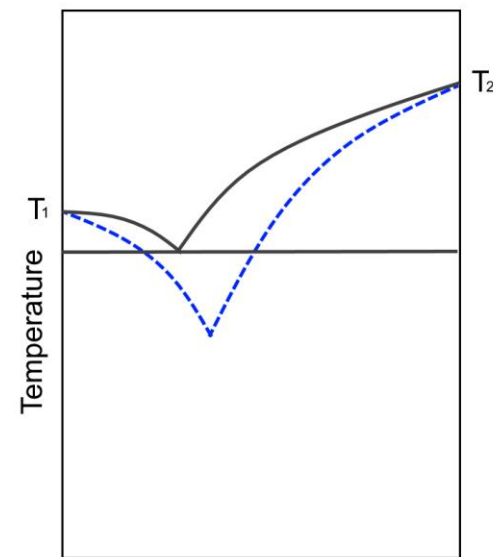
Composition

*Нормальноевтектичний  
розчинник*



Composition

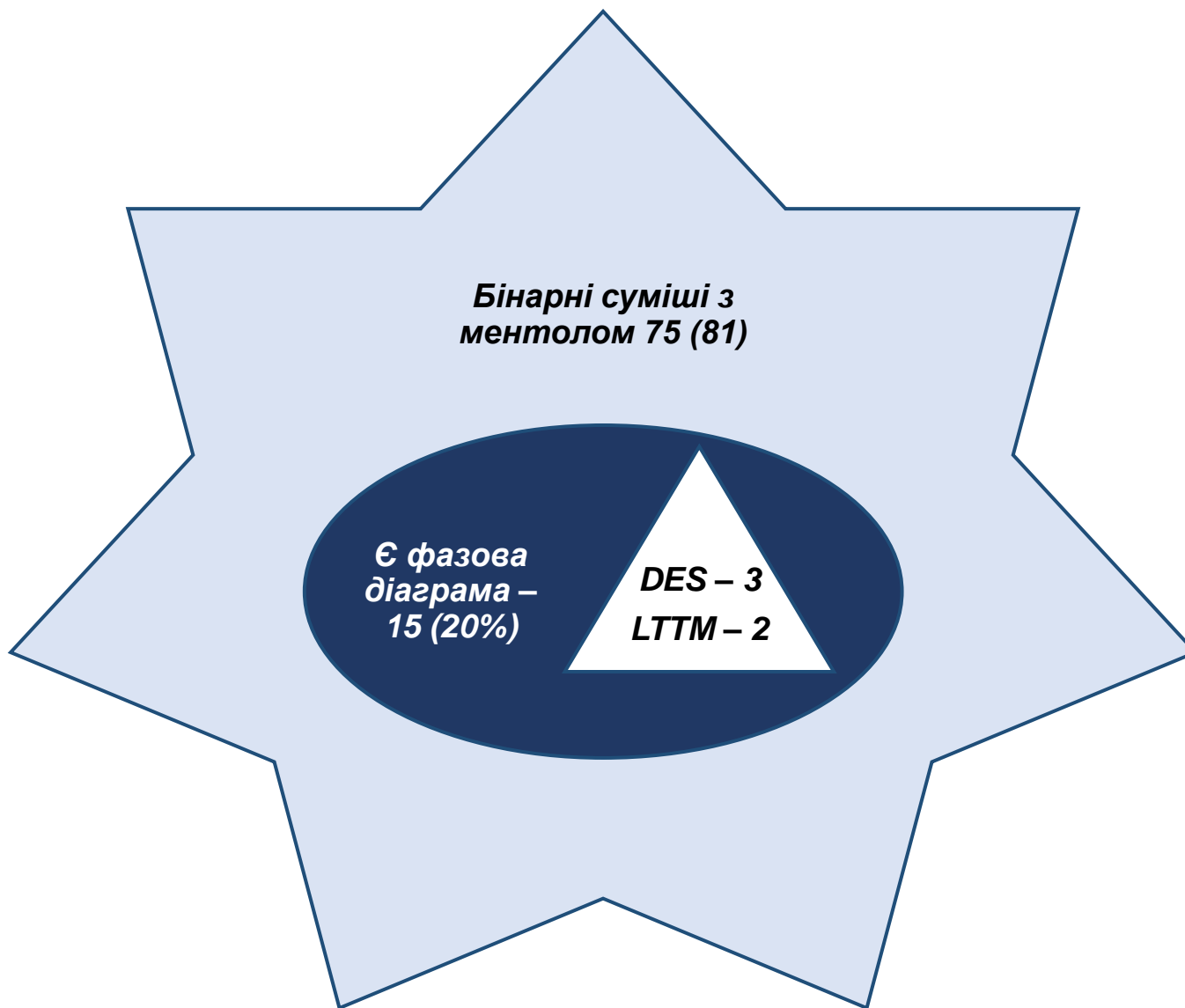
*Мілкоевтектичний  
розчинник*



Composition

*Евтектичні розчинники*

## Відомі евтектичні розчинники на основі ментолу



# Екстракція з ментоловмісними ES

Що

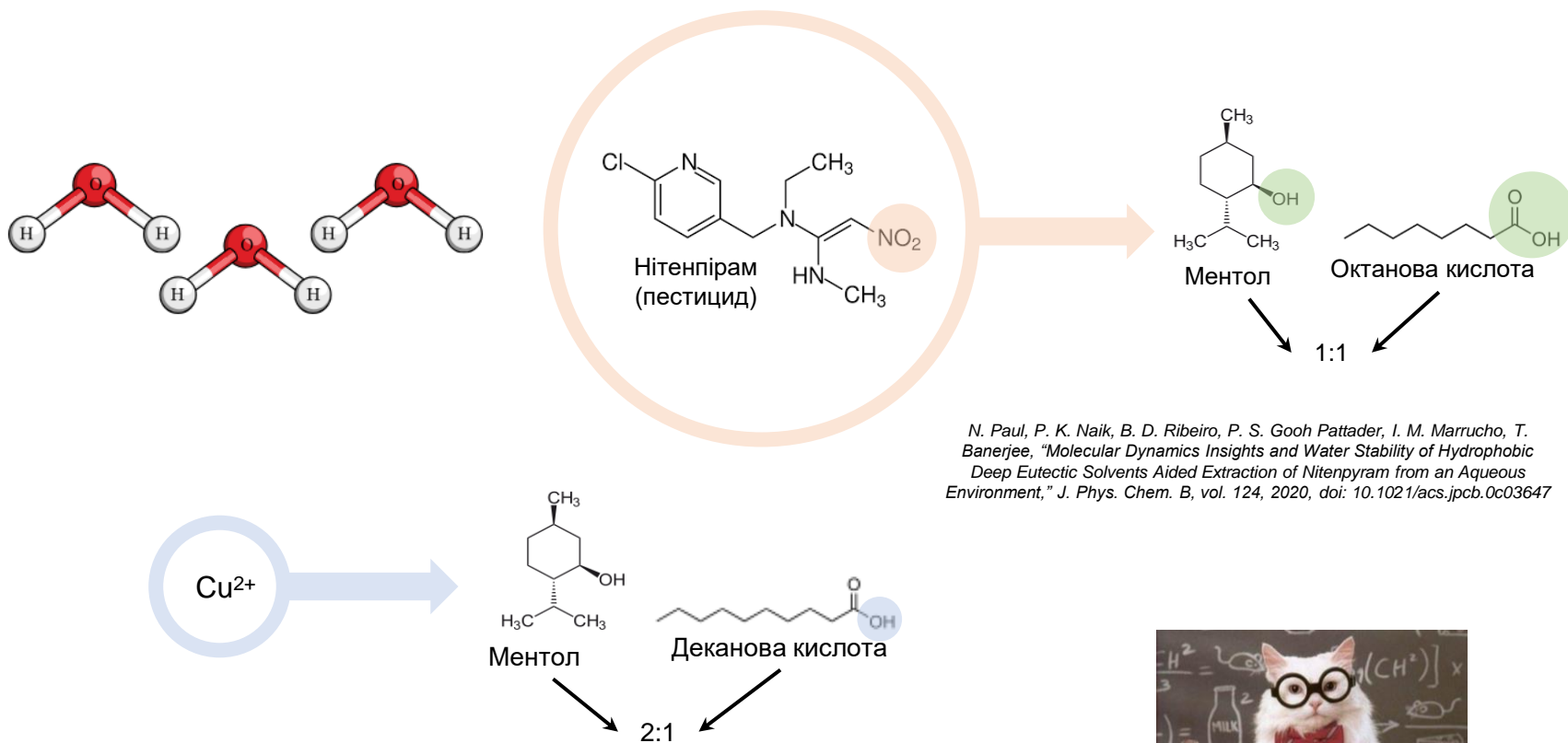


Cd	Pb	As	Hg	Co	V	Ni	Tl
Au	Pd	Ir	Os	Rh	Ru	Se	Ag
Pt	Li	Sb	Ba	Mo	Cu	Sn	Cr

З чого

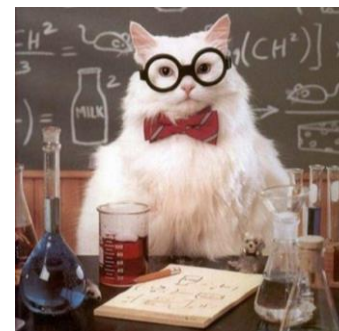


# Механізм екстракції



N. Paul, P. K. Naik, B. D. Ribeiro, P. S. Gooch Pattader, I. M. Marrucho, T. Banerjee, "Molecular Dynamics Insights and Water Stability of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Aided Extraction of Nitenpyram from an Aqueous Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 124, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03647

N. Schaeffer, M. A. R. Martins, C. M. S. S. Neves, S. P. Pinho, J. A. P. "Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals," *Coutinho, Chem. Commun.*, vol. 54, 2018, doi: 10.1039/C8CC04152K



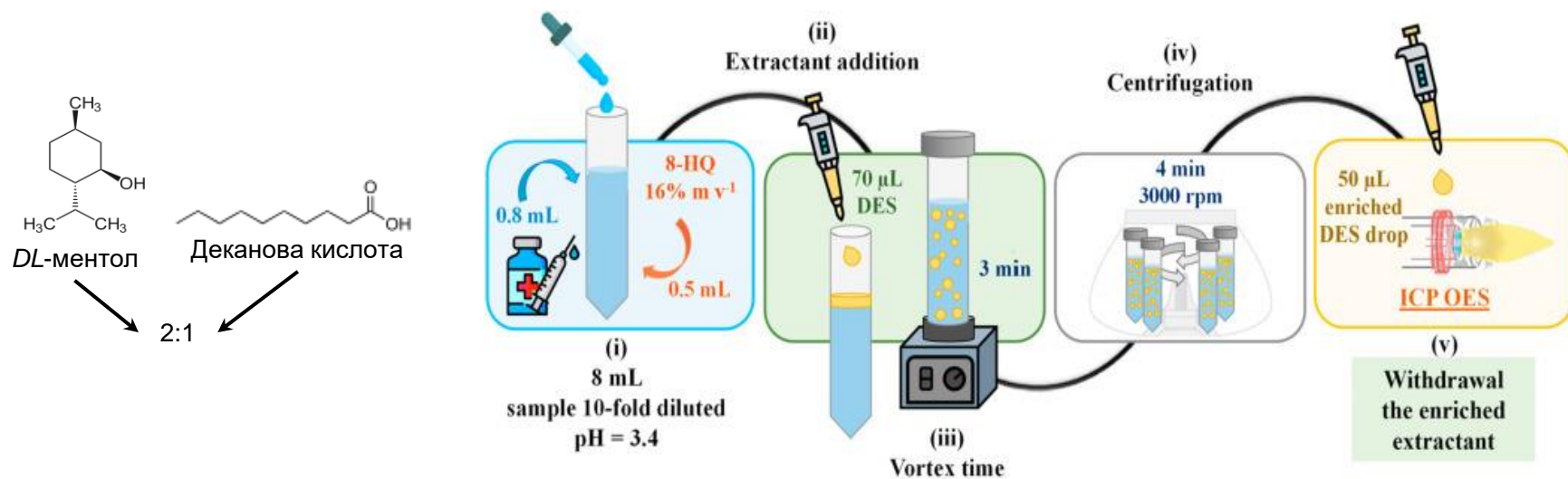
А глибокоевтектичність?

# Відомі ES на основі ментолу для вилучення елементів

Елемент	Евтектичний розчинник	Посилання
Se	Ментол : лауринова кислота (1:3)	1
Cd, Cu, Pb	Ментол : сорбіт : мигдальна кислота (1:2:1)	2
Cd, Zn		3
Cd, Co, Hg, Ni, Pb, V	Ментол : деканова кислота (2:1)	4

- 1) N. Altunay and M. Tuzen, "A simple and green ultrasound liquid-liquid microextraction method based on low viscous hydrophobic deep eutectic solvent for the pre-concentration and separation of selenium in water and food samples prior to HG-AAS detection," *Food Chem*, vol. 364, p. 130371, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.130371
- 2) S. M. Sorouraddin, M. A. Farajzadeh, and H. Dastoori, "Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method based on a ternary deep eutectic solvent as chelating agent and extraction solvent for pre-concentration of heavy metals from milk samples," *Talanta*, no. September, p. 120485, 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120485
- 3) S. M. Sorouraddin, M. A. Farajzadeh, H. Dastoori, and T. Okhravi, "Development of an air-assisted liquid-liquid microextraction method based on a ternary solidified deep eutectic solvent in extraction and pre-concentration of Cd(II) and Zn(II) ions," *Int J Environ Anal Chem*, vol. 101, no. 11, pp. 1567-1580, Sep. 2021, doi: 10.1080/03067319.2019.1686144
- 4) F. C. Pinheiro, M. Á. Aguirre, J. A. Nóbrega, N. González-Gallardo, D. J. Ramón, and A. Canals, "Dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for elemental impurities determination in oral and parenteral drugs by inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *Anal Chim Acta*, vol. 1185, p. 339052, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.aca.2021.339052

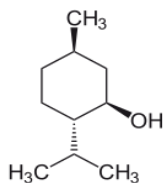
## Мікроекстракція елементних домішок Cd, Co, Hg, Ni, Pb, V з лікарських препаратів (ібупрофен, парацетамол, декскетопрофен)



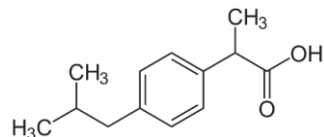


# Отримання евтектичних сумішей

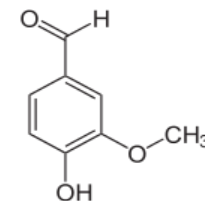
**Метод нагрівання  
і перемішування**



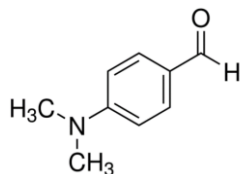
**L-ментол**  
logP=3,40  
pKa=19



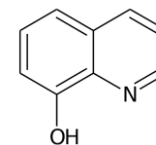
**Ібупрофен**  
logP=3,97  
pKa=5,3



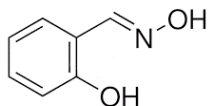
**Ванілін**  
logP=3  
pKa=7,4



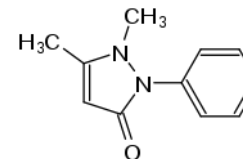
**p-диметиламіно-  
бензальдегід**  
logP=1,8



**8-оксихінолін**  
logP=2,02  
pKa=4,91; 9,81



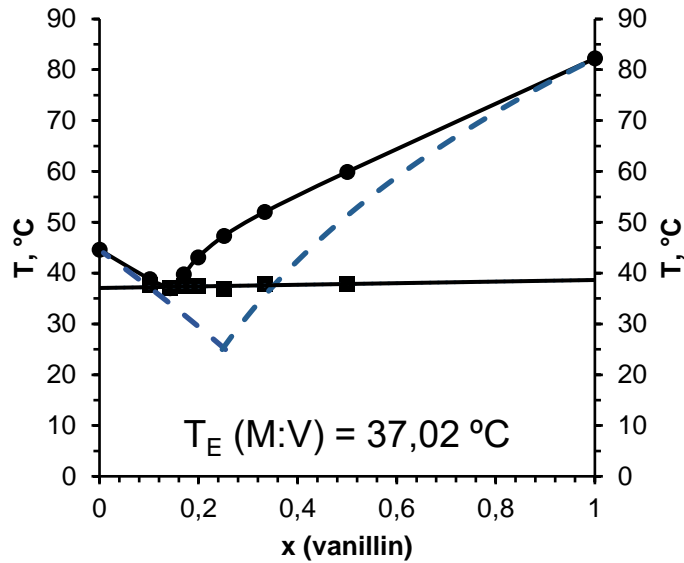
**Саліцилальдоксим**  
logP=1,4  
pKa=1,37; 9,18; 12,11



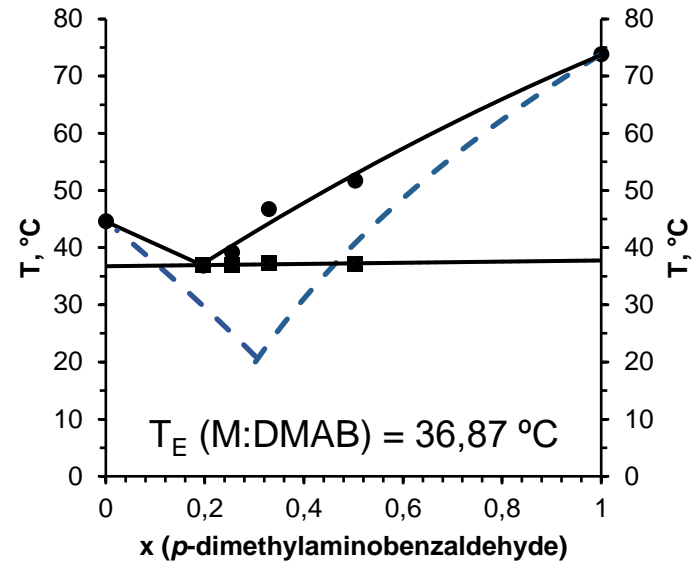
**Антипирин**  
logP=0,38  
pKa=1,4

# Фазові діаграми нових евтектичних сумішей

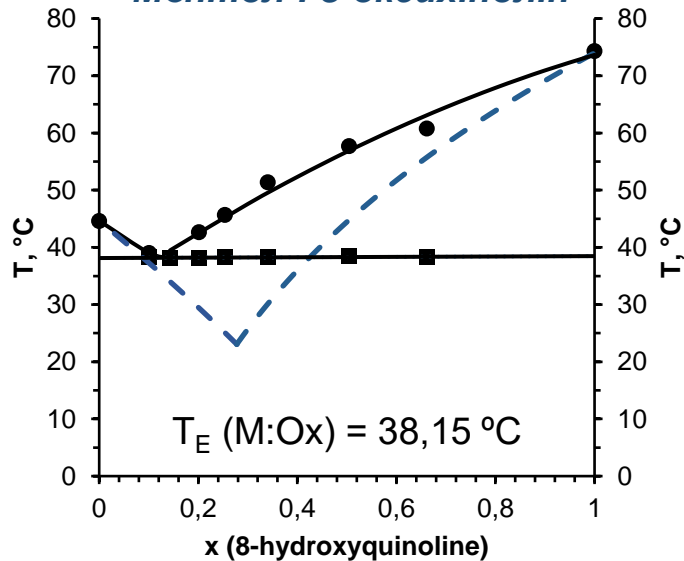
*Ментол : ванілін*



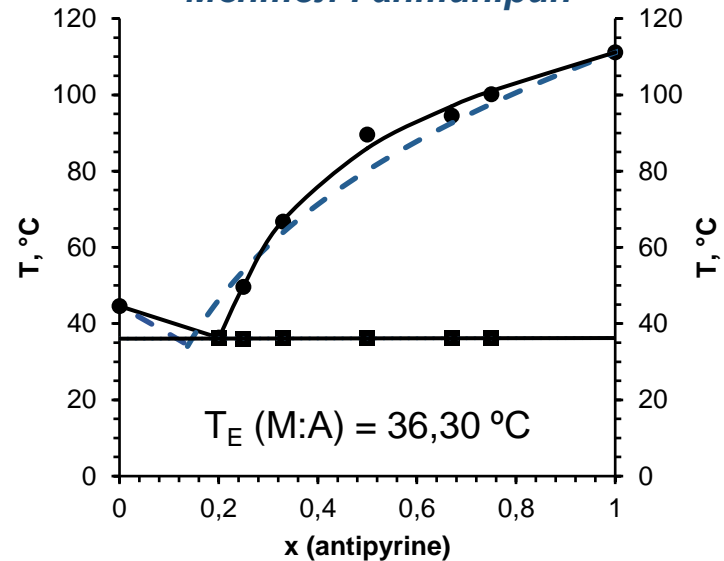
*Ментол : п-диметиламінобензальдегід*



*Ментол : 8-оксихінолін*

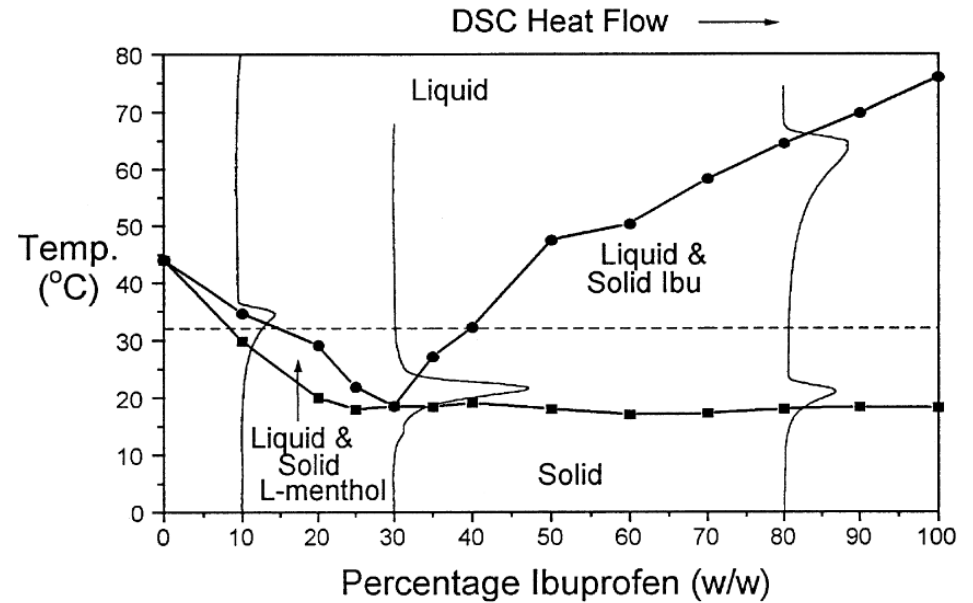
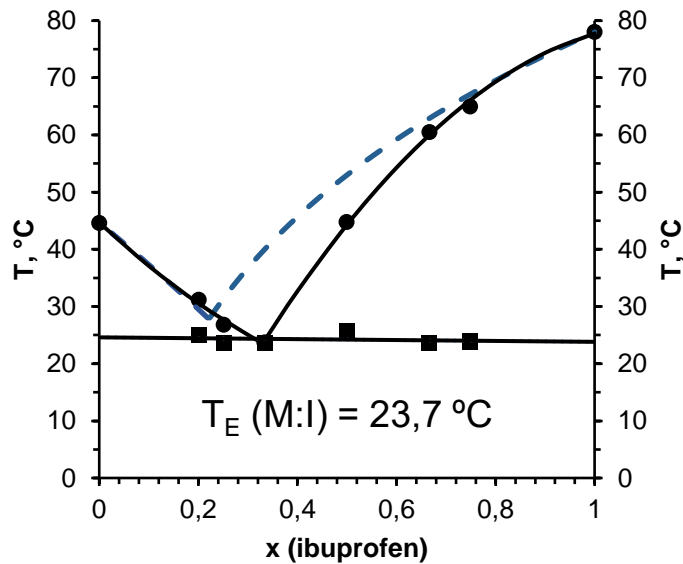


*Ментол : антипірін*



# Фазова діаграма відомої евтектичної суміші

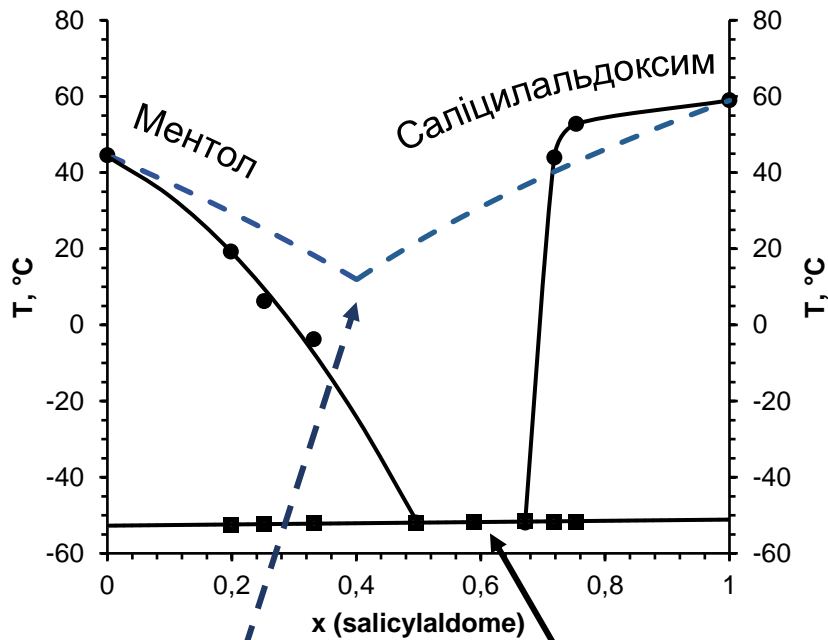
## Ментол : ібупрофен



$T_E(M:I) = 19^\circ\text{C}$   
 $x(I)=0,245$  або  $M:I = 3.1:1$

# Фазова діаграма нової суміші з негативними відхиленнями від ідеальності

## Ментол : саліцилальдоксим



Ідеальні криві:

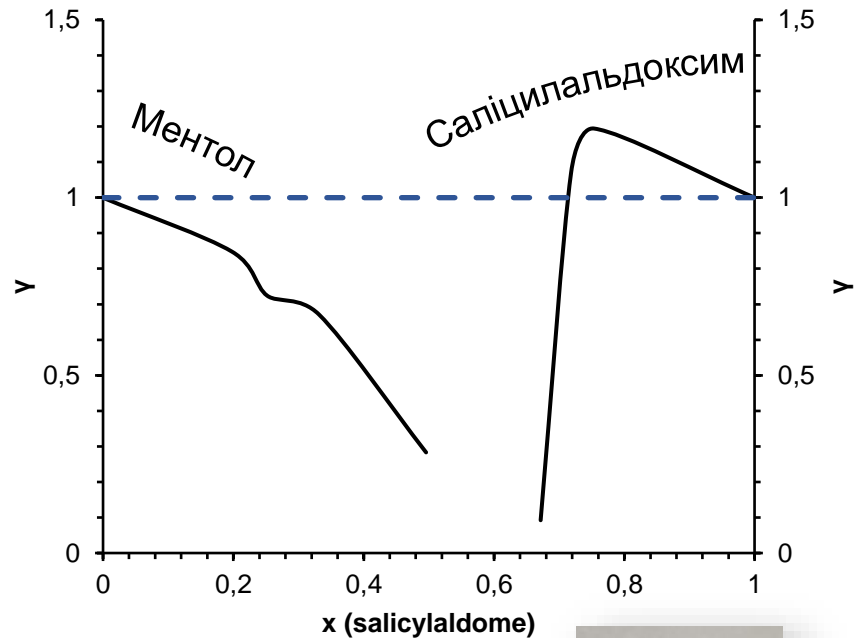
$T_E$  (M:S) =  $12^\circ\text{C}$   
 $x$  (S) = 0,40  
 або M:S 1,5:1

Експериментальні дані:

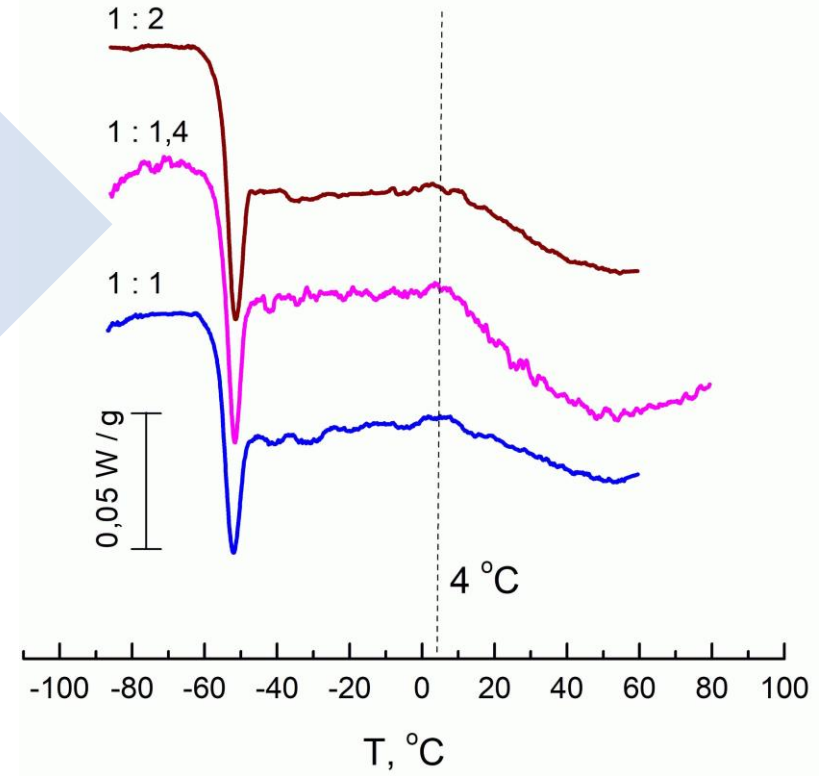
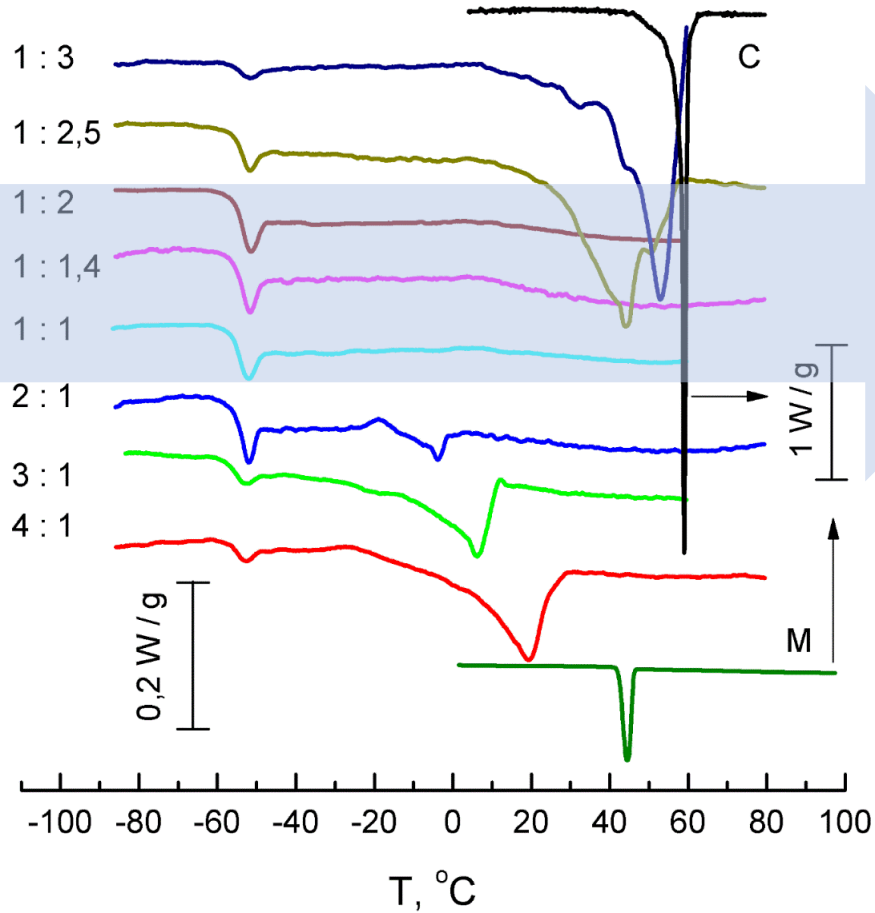
$T_g$  (M:S) =  $-51,9^\circ\text{C}$   
 $x$  (S) = 0,50 – 0,67  
 або M:S від 1:1 до 1:2

*Low (glass) transition temperature mixture  
 LTTM (GTTM)*

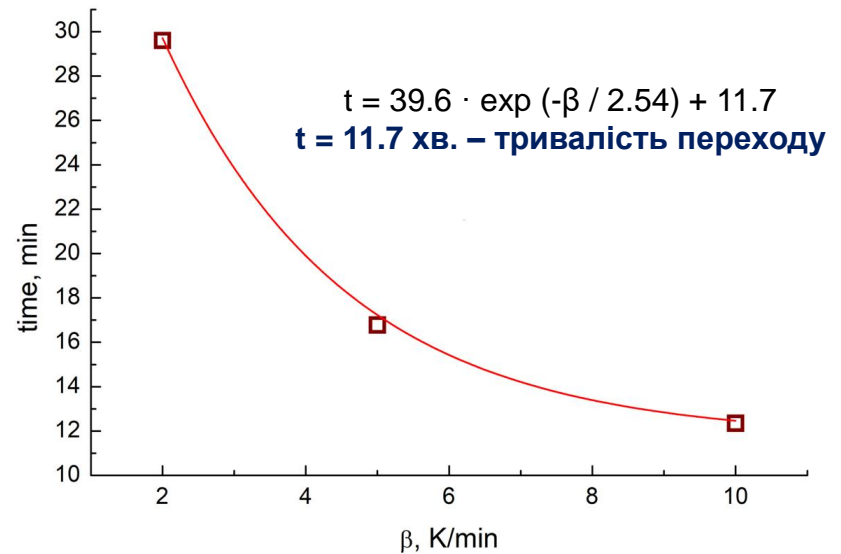
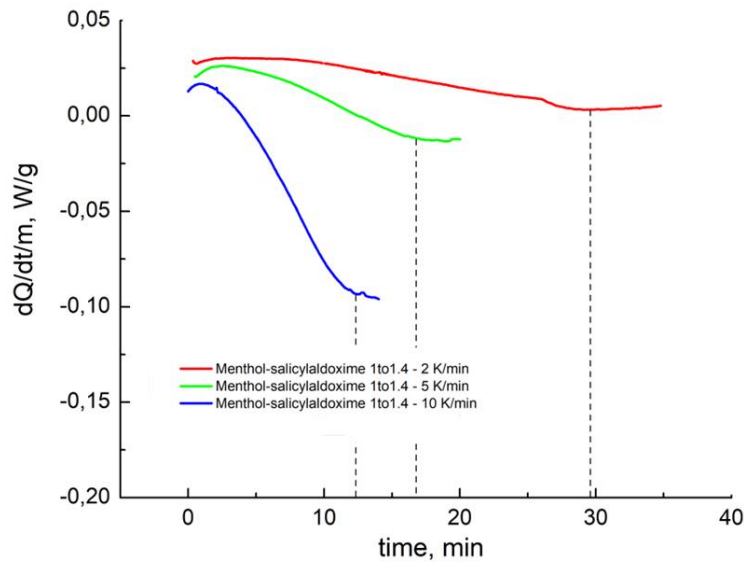
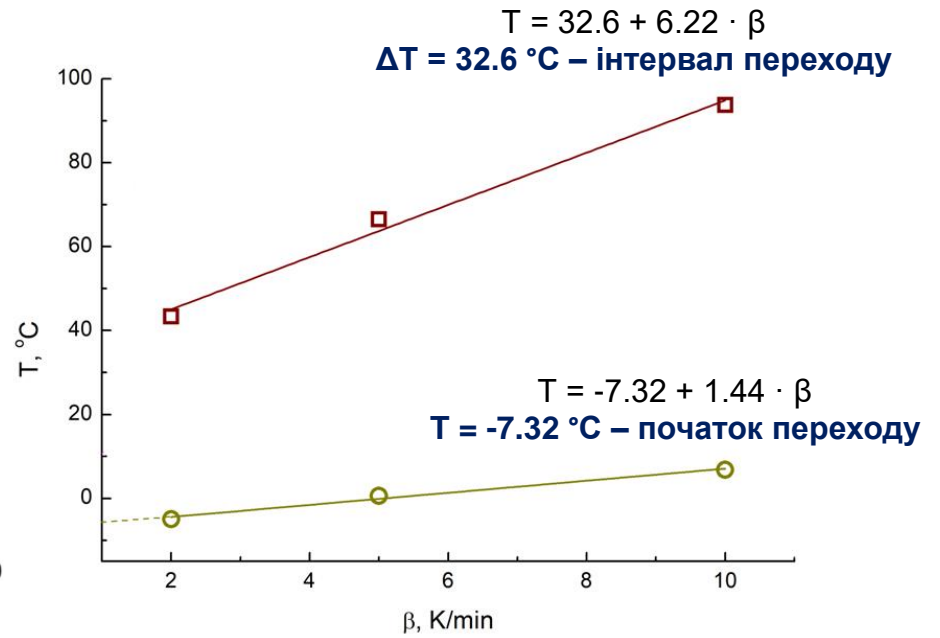
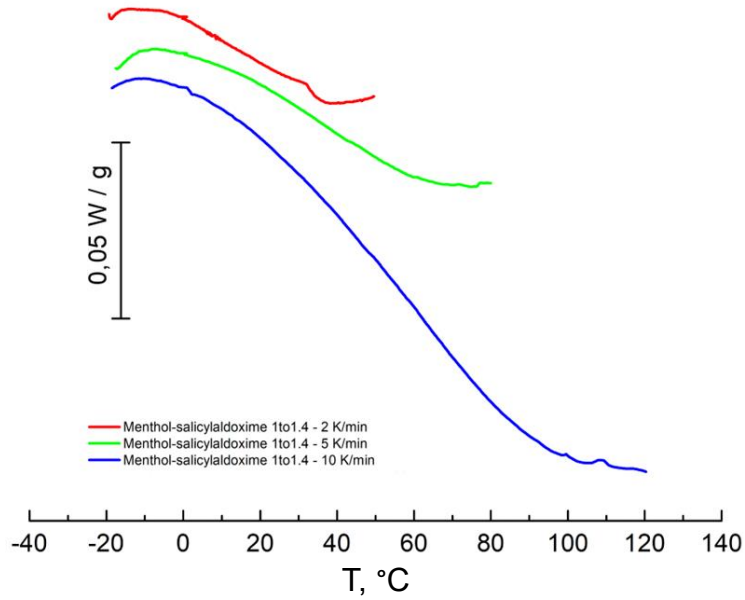
## Залежність коефіцієнтів активності компонентів від складу суміші



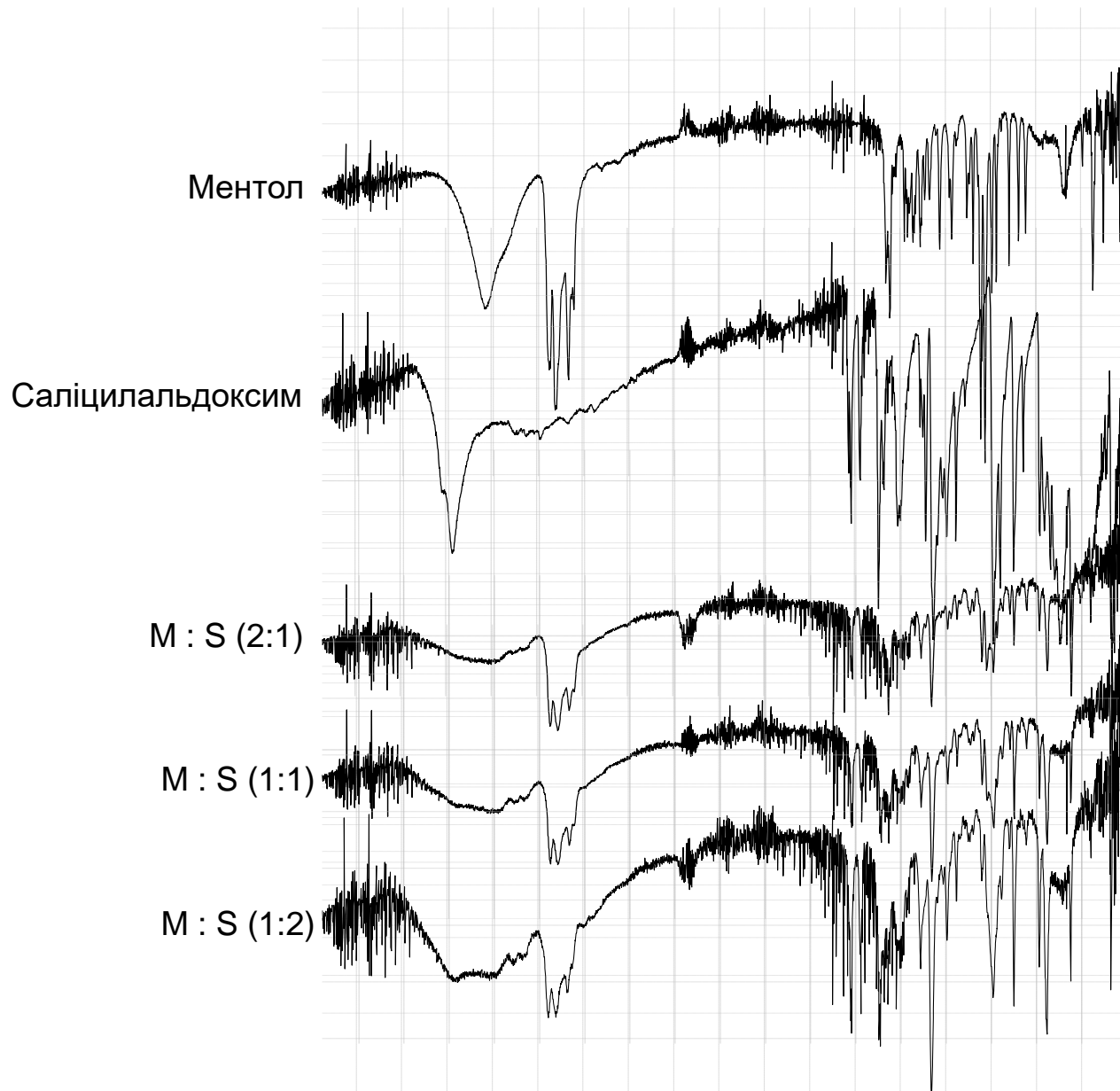
# ДСК-термограми M:S



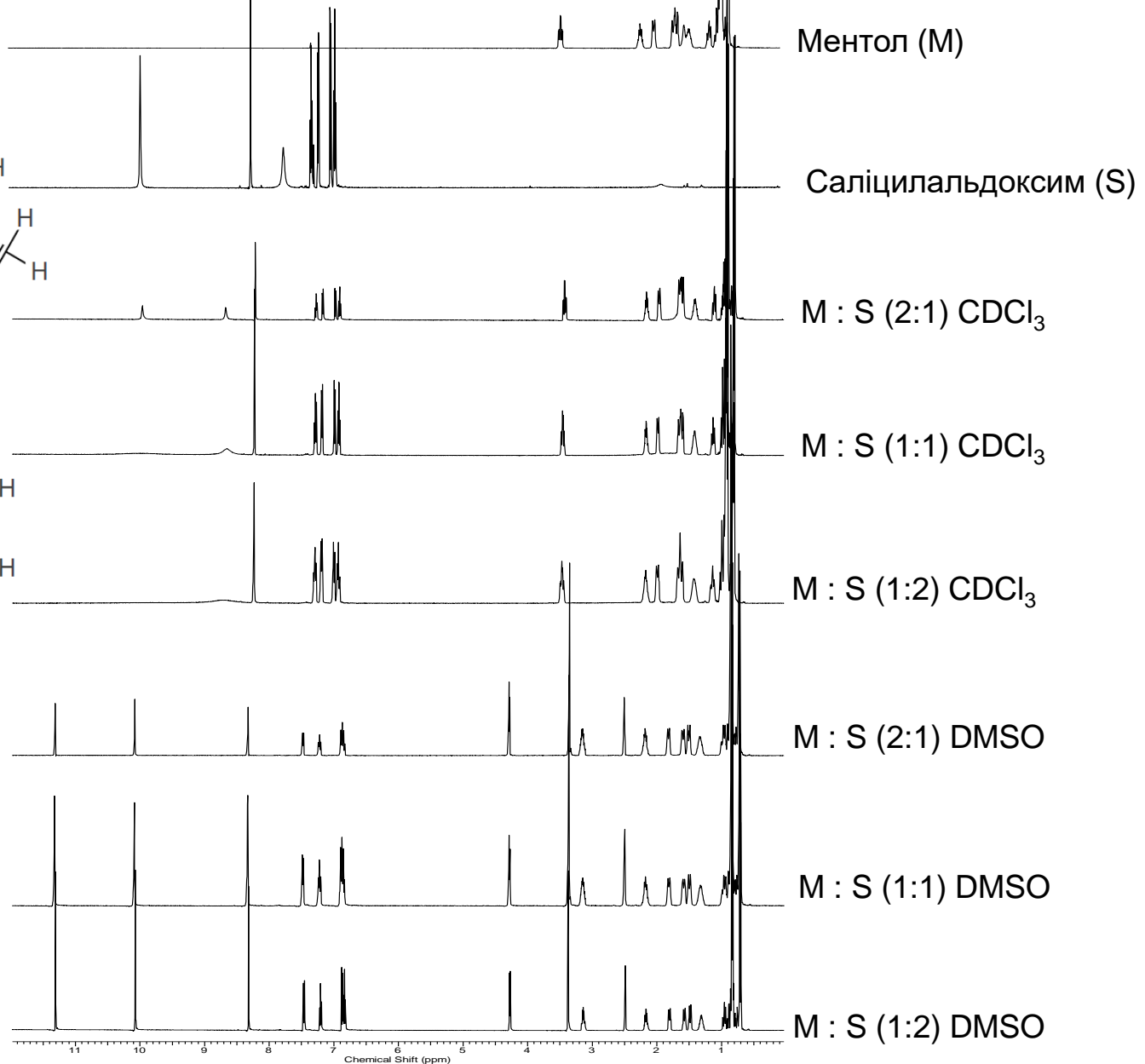
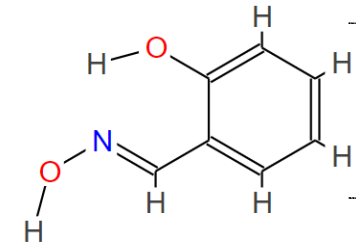
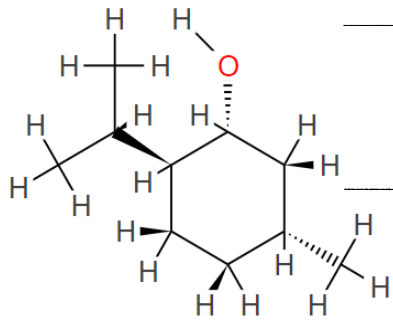
# Перехід в суміші М:С (1:1.4)



## ІЧ-спектри М:С

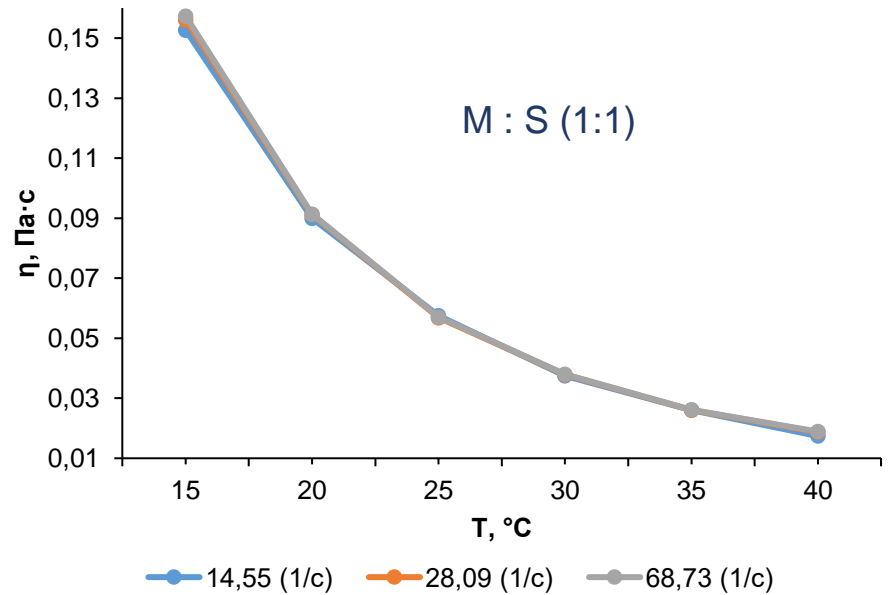
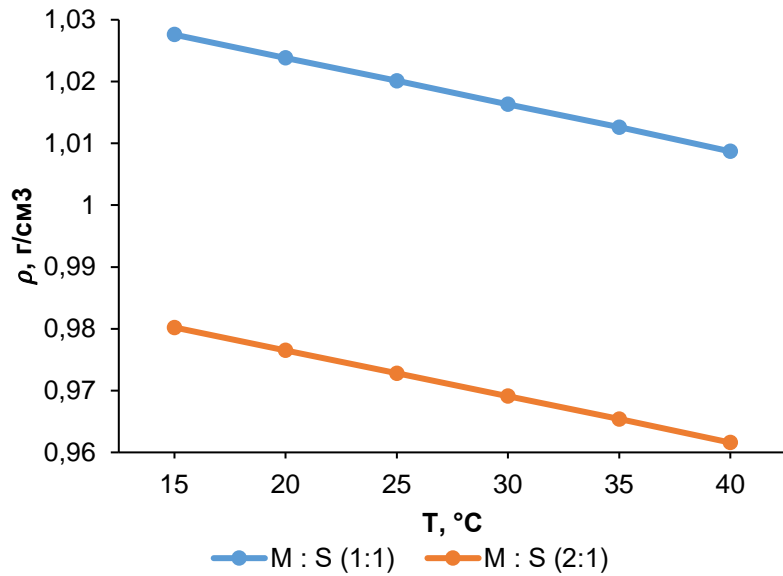


# Н<sup>1</sup> ЯМР спектри





# Густина та в'язкість М:С



Рівняння Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

## Взаємодія М:С з водою

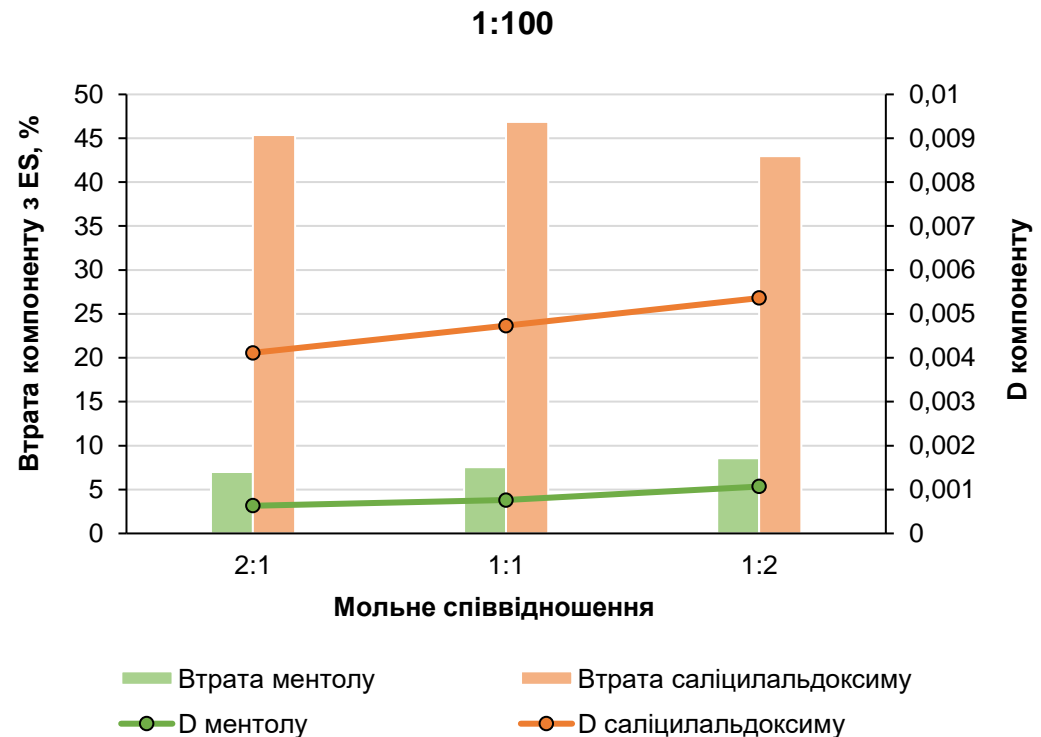
Візуальне титриметричне визначення води за методом К. Фішера

Мольне співвідношення М : S	Вміст води в DES після приготування, %	Вміст води в DES після насичення водою, %	
		1:1	1:100
2:1	0,42	6,90	1,55
1:2	0,55	4,47	1,81

Визначення вмісту компонентів у воді методом газової хроматографії з мас-детектуванням

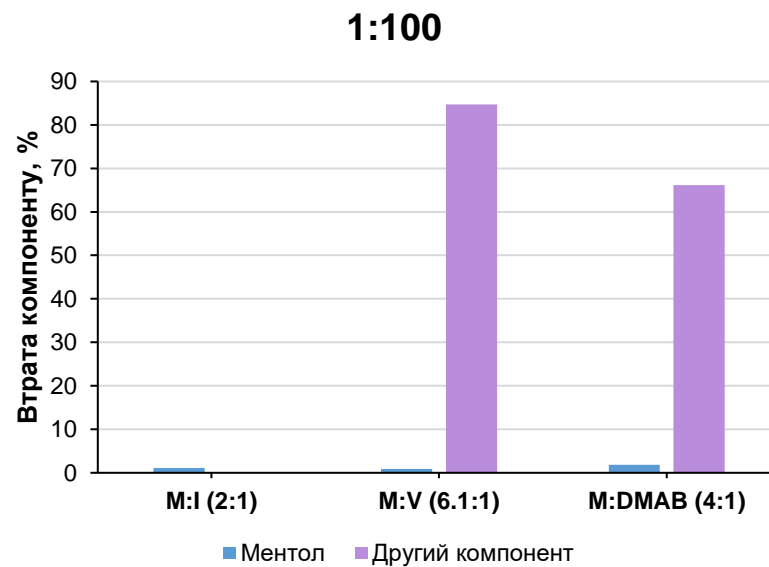
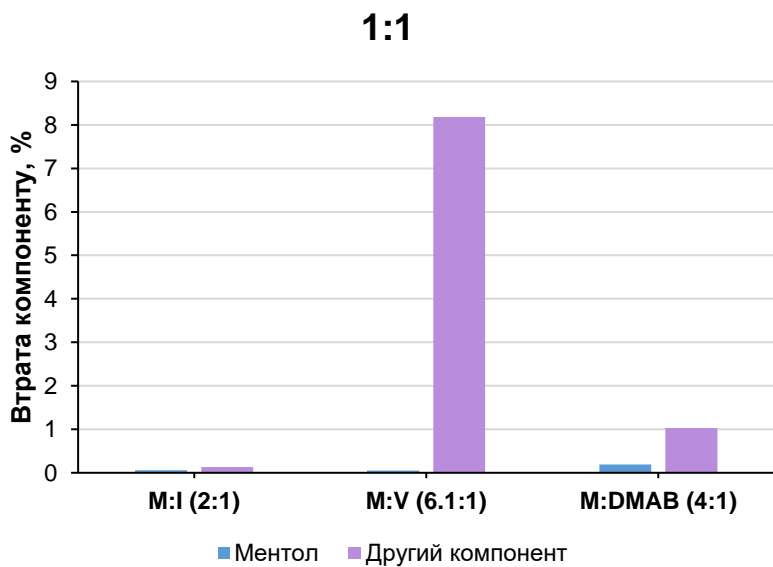
Коефіцієнт розподілу компоненту

$$D = \frac{C_X^{\text{вод.}}}{C_X^{\text{DES}}}$$



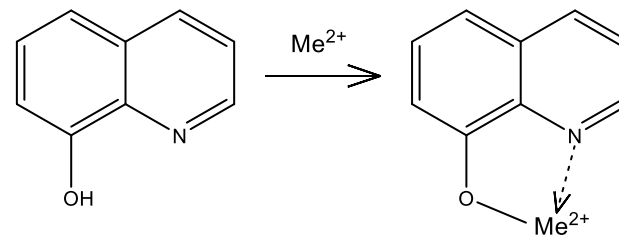
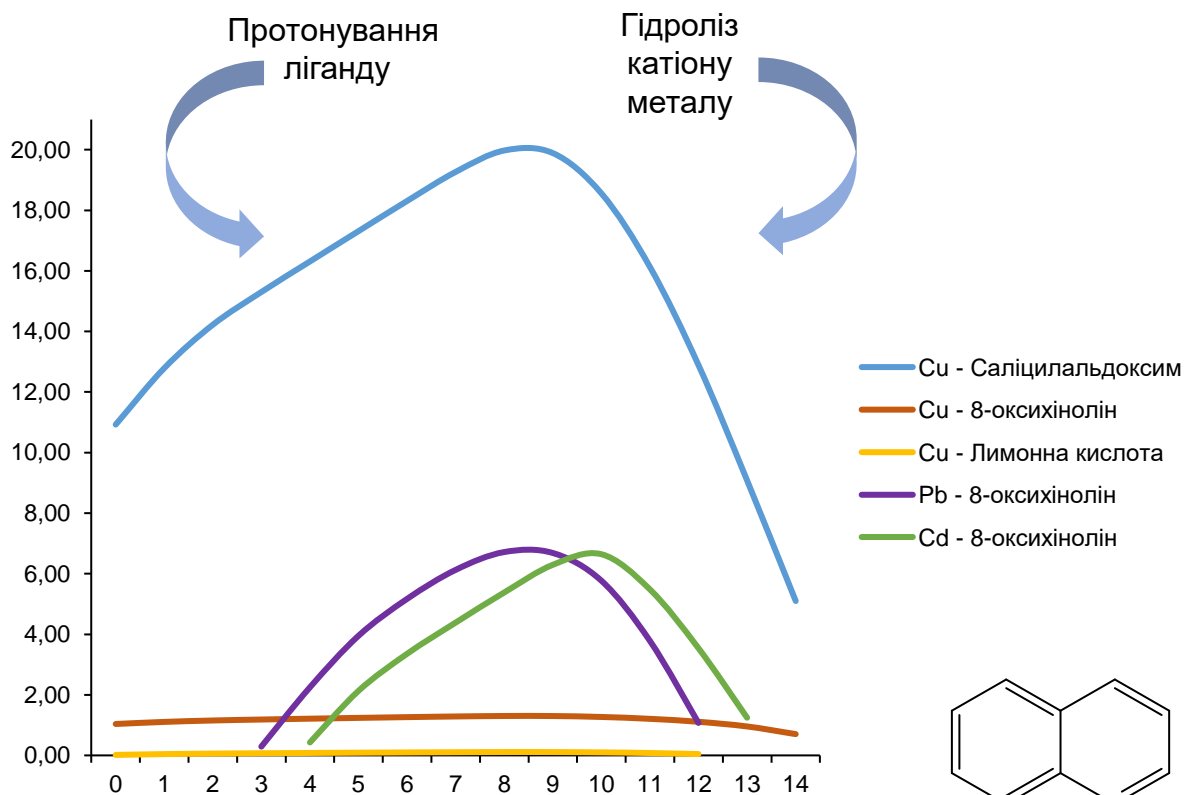
## Взаємодія ES з водою

Система	Вміст води в ES після приготування, %	Вміст води в ES після насичення водою, %	
		1:1	1:100
M-I (2:1)	0,18	2,00	1,51
M-V (6.1:1)	0,47		1,90
M-DMAB (4:1)	0,76		1,54

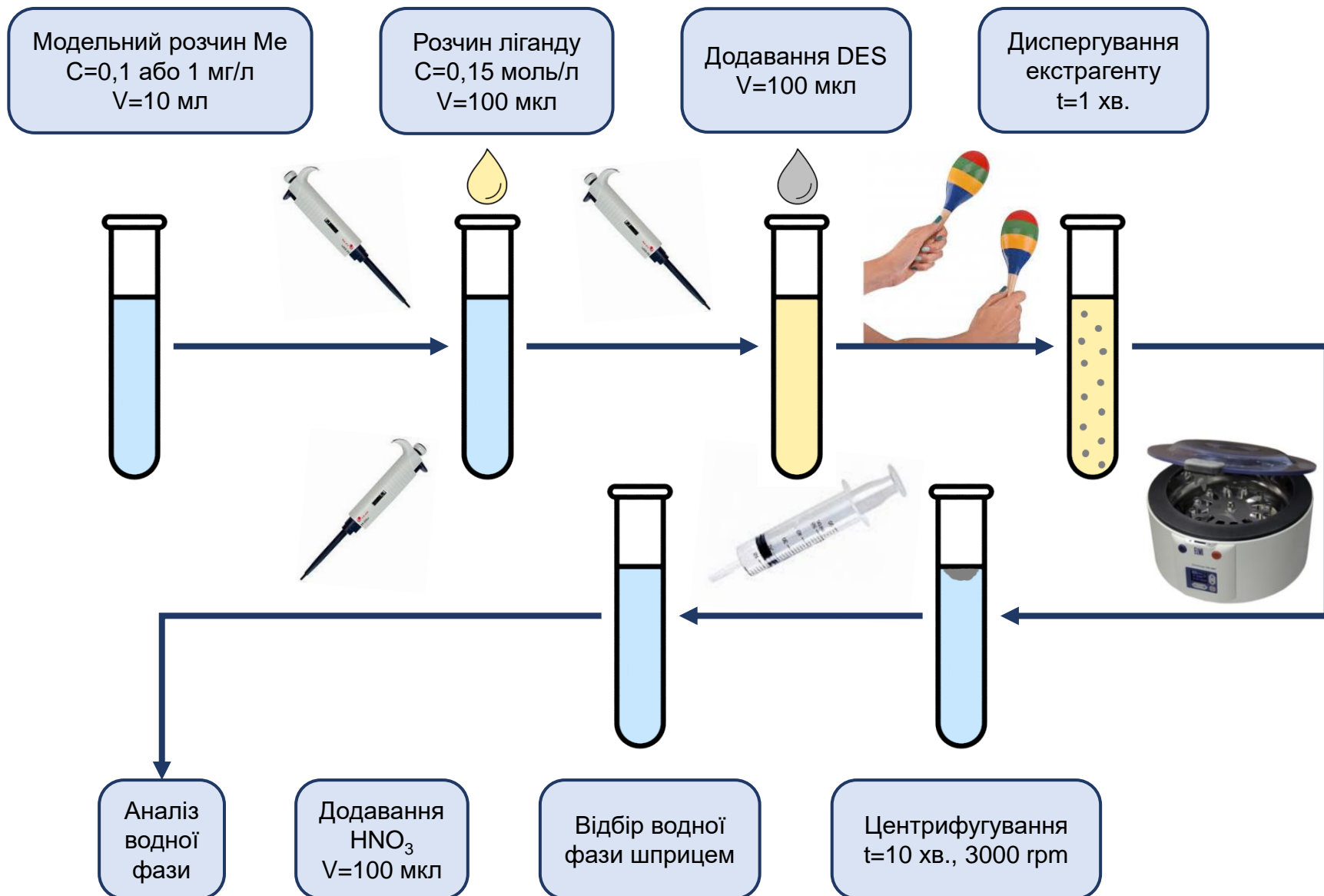


# Стійкість комплексів

*Залежність умовної константи утворення комплексів Me від pH середовища*

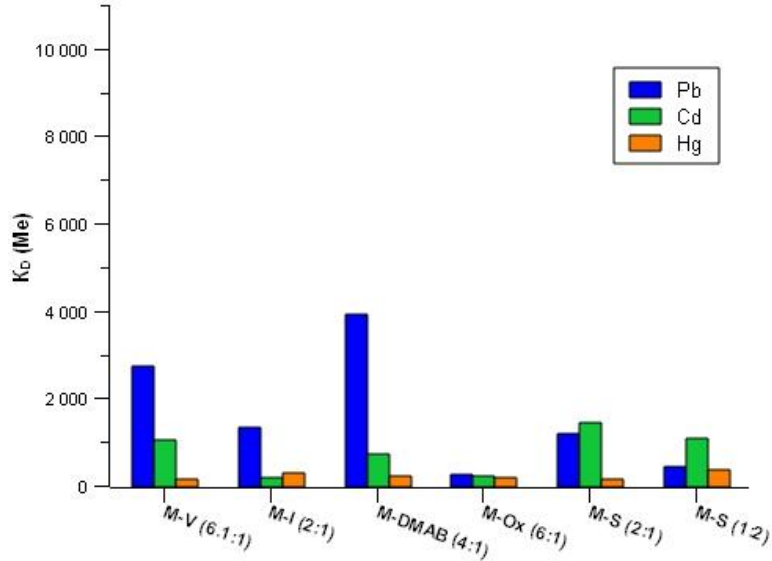


## Процедура мікроекстракції

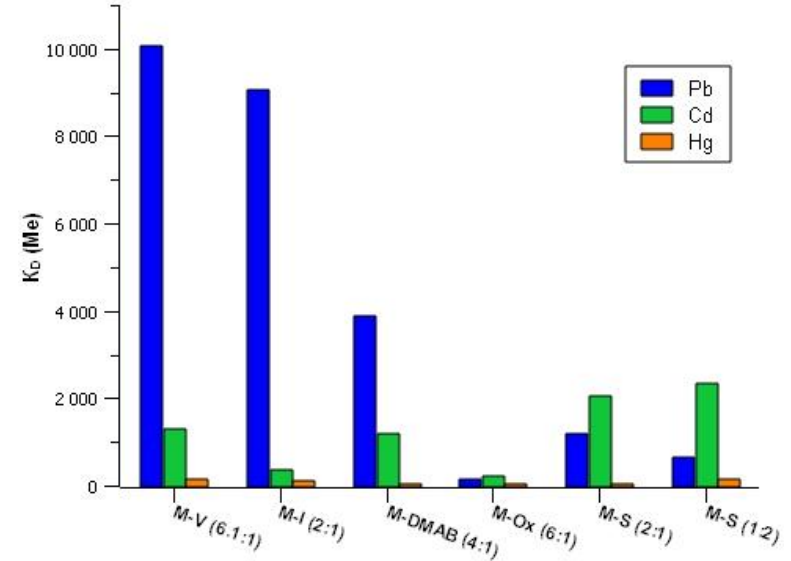


# Коефіцієнти розподілу

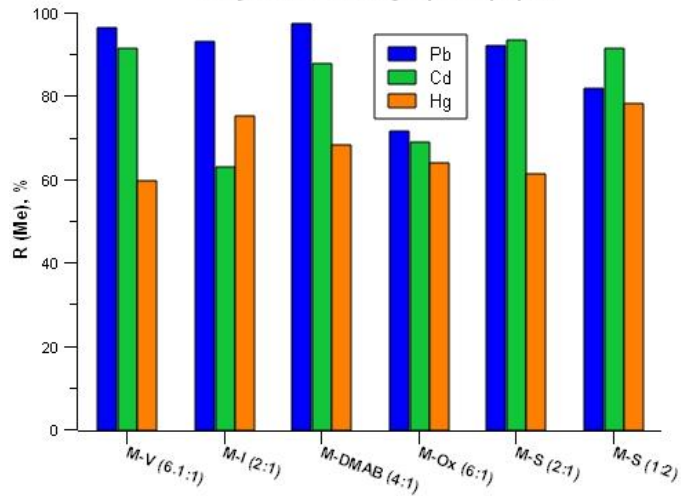
Вилучення Pb, Cd, Hg окремо при pH 5



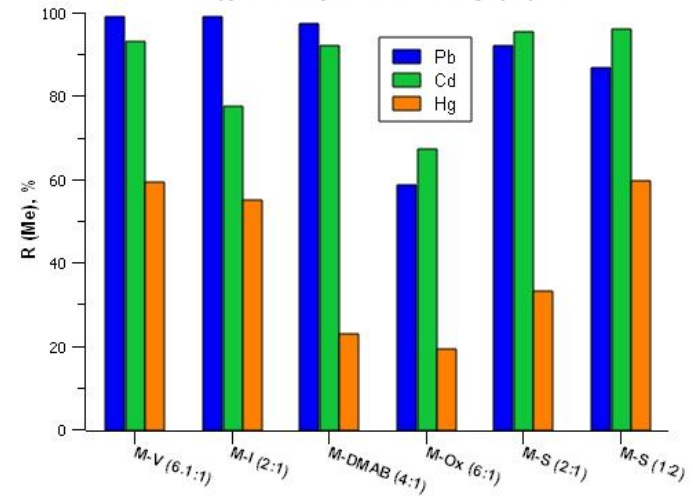
Групове вилучення Pb, Cd, Hg при pH 5



Вилучення Pb, Cd, Hg окремо при pH 5



Групове вилучення Pb, Cd, Hg при pH 5



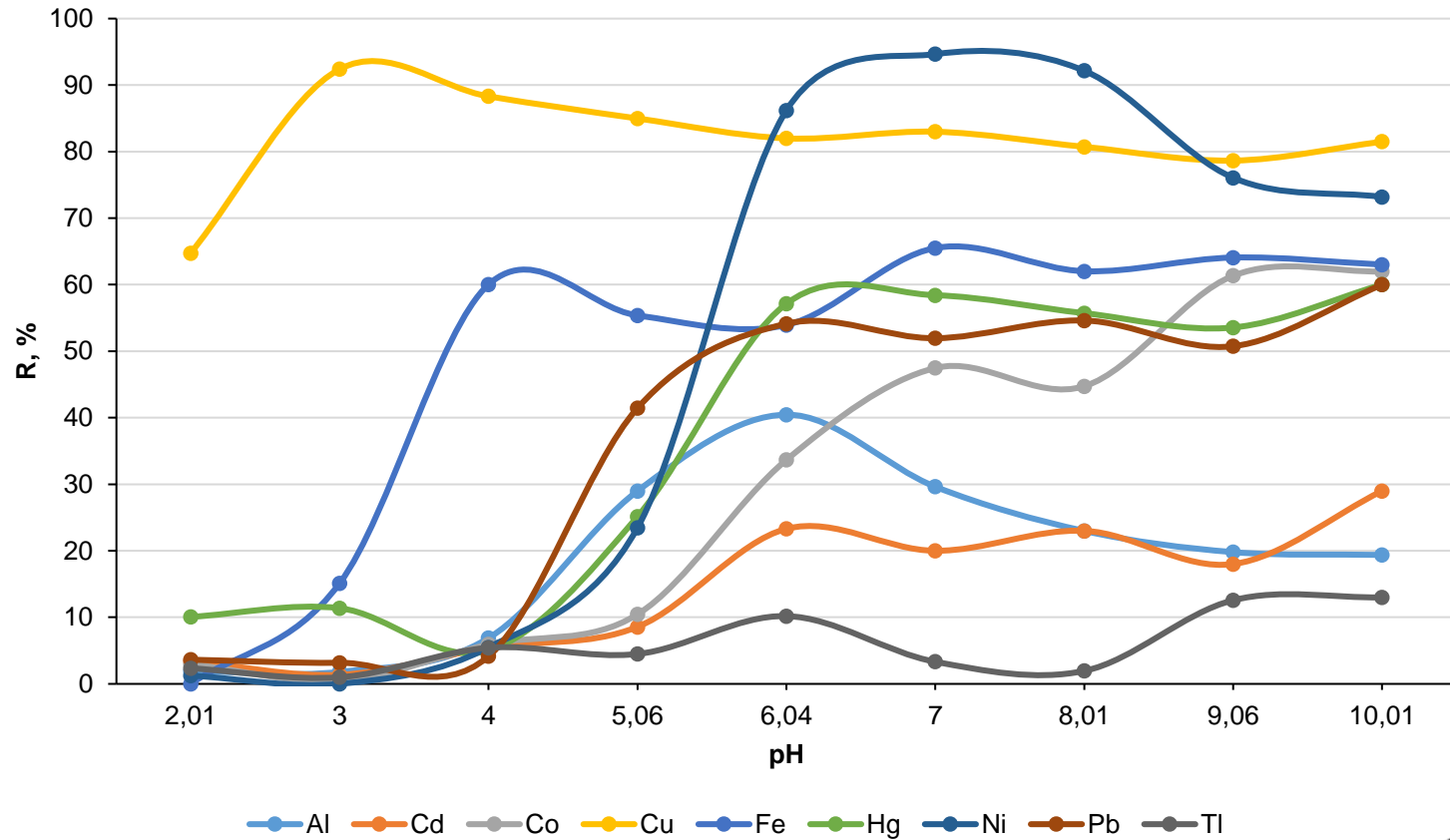
## Коефіцієнти селективності

<i>Система</i>	<i>Pb/Cd</i>	<i>Pb/Hg</i>	<i>Pb/Cu</i>	<i>Pb/Zn</i>	<i>Pb/Al</i>	<i>Pb/Co</i>
<b>M-V (6.1:1)</b>	5,69	26,40	3,86	20,01		7,91
<b>M-I (2:1)</b>	8,54	35,01	3,66	11,53	47,20	11,19
<b>M-DMAB (4:1)</b>	5,21	151,51	4,58	8,37	1335,86	8,17
<b>M-Ox (6:1)</b>	0,35	1,76	0,35	0,50	46,94	0,75
<b>M-S (2:1)</b>	1,64	22,90	1,21	3,04	78,67	4,19
<b>M-S (1:2)</b>	0,52	5,57	0,48	1,33	8,68	3,37

<i>Система</i>	<i>Cd/Pb</i>	<i>Cd/Hg</i>	<i>Cd/Cu</i>	<i>Cd/Zn</i>	<i>Cd/Al</i>	<i>Cd/Co</i>
<b>M-V (6.1:1)</b>	0,18	4,64	0,68	3,51		1,39
<b>M-I (2:1)</b>	0,12	4,10	0,43	1,35	5,53	1,31
<b>M-DMAB (4:1)</b>	0,19	29,09	0,88	1,61	256,49	1,57
<b>M-Ox (6:1)</b>	2,85	5,03	0,99	1,43	133,85	2,13
<b>M-S (2:1)</b>	0,61	13,95	0,74	1,85	47,92	2,55
<b>M-S (1:2)</b>	1,94	10,80	0,93	2,58	16,85	6,54

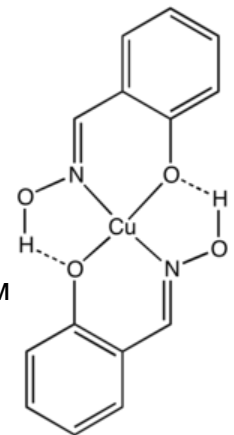
<i>Система</i>	<i>Hg/Pb</i>	<i>Hg/Cd</i>	<i>Hg/Cu</i>	<i>Hg/Zn</i>	<i>Hg/Al</i>	<i>Hg/Co</i>
<b>M-V (6.1:1)</b>	0,04	0,22	0,15	0,76		0,30
<b>M-I (2:1)</b>	0,03	0,24	0,10	0,33	1,35	0,32
<b>M-DMAB (4:1)</b>	0,01	0,03	0,03	0,06	8,82	0,05
<b>M-Ox (6:1)</b>	0,57	0,20	0,20	0,28	26,63	0,42
<b>M-S (2:1)</b>	0,04	0,07	0,05	0,13	3,43	0,18
<b>M-S (1:2)</b>	0,18	0,09	0,09	0,24	1,56	0,61

## Екстракційні властивості М:С



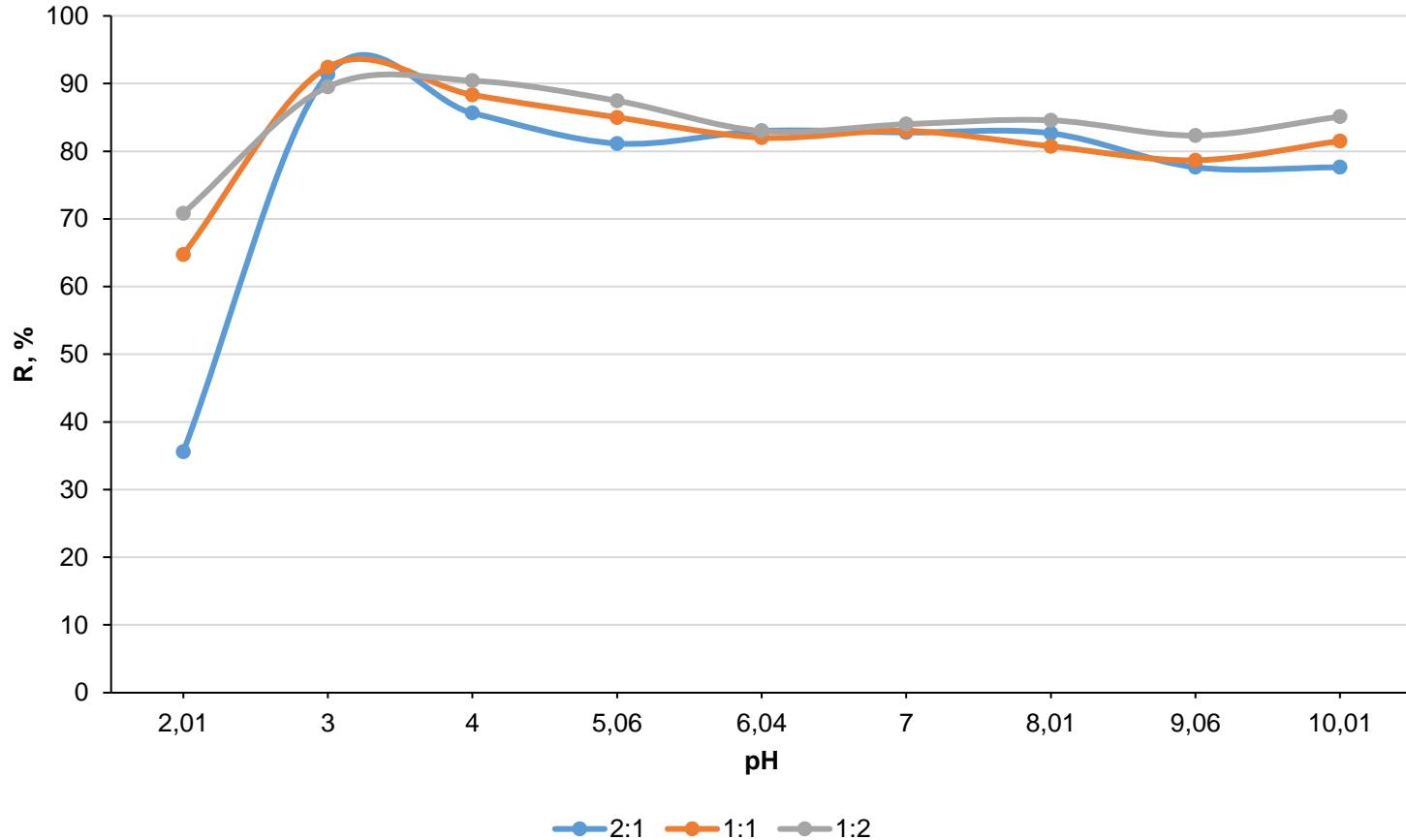
М : S (1:1)  
 $C_0$  (Me) = 0,1 мг/л  
 Групове вилучення

Комплекс Cu з  
 саліцйальдоксимом





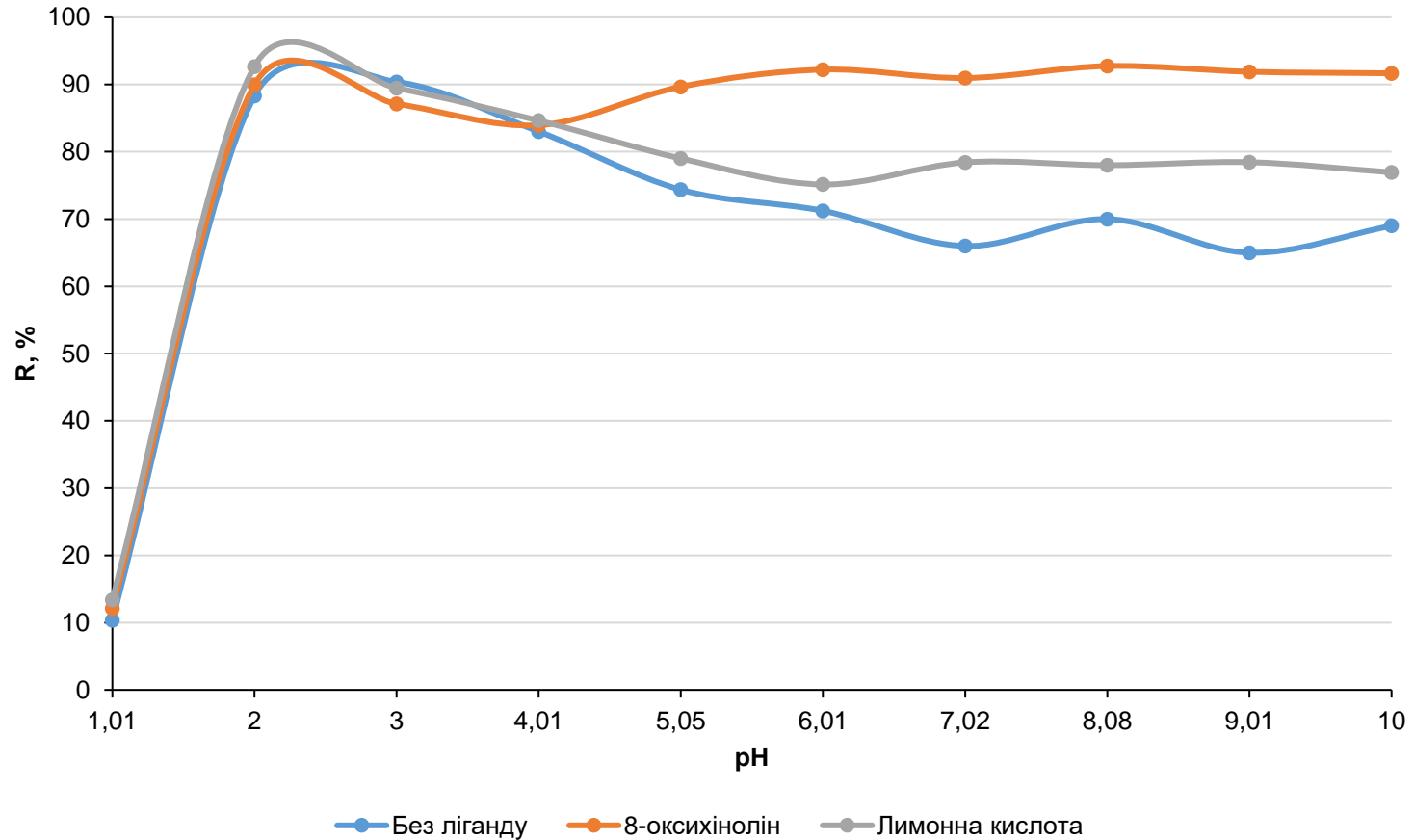
# Вплив складу екстракційної системи на ефективність вилучення Cu(II)



$C_0$  (Cu) = 0,1 мг/л

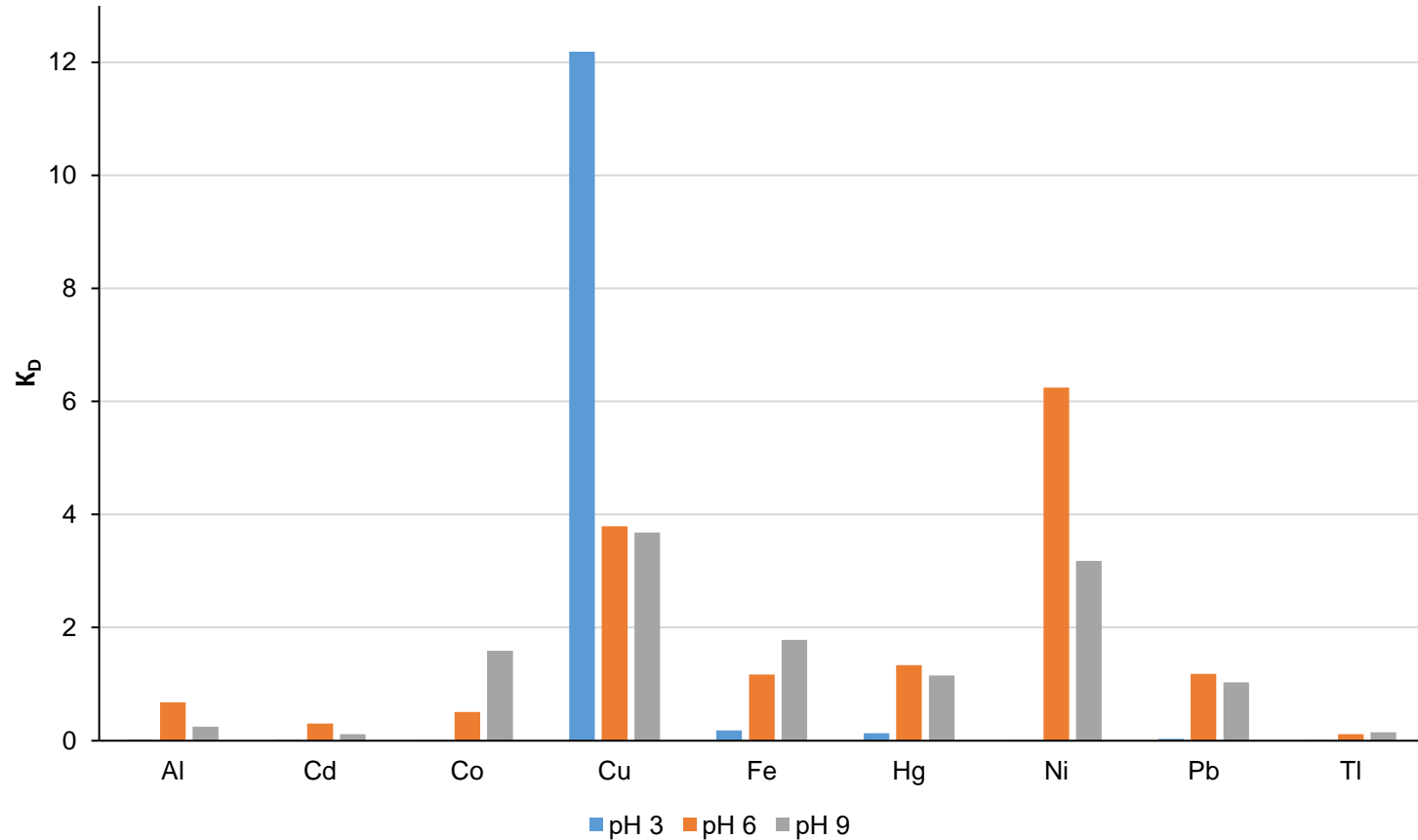
В присутності інших металів: Al, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Tl

# Ефективність вилучення Cu(II) з використанням лігандів



**M : S (1:1)**  
**C<sub>0</sub> (Cu) = 1 мг/л**

## Коефіцієнти розподілу



**M : S (1:1)**  
 $C_0$  (Me) = 0,1 мг/л  
Групове вилучення

## Коефіцієнти селективності

**M : S (1:1)**

$C_0$  (Me) = 0,1 мг/л

Групове вилучення

<b><math>K_s</math> (Cu/Me)</b>			
	<b>pH 3</b>	<b>pH 6</b>	<b>pH 9</b>
<b>Al</b>	661,585	5,584	14,924
<b>Cd</b>	887,057	12,488	32,204
<b>Co</b>	2650,106	7,477	2,322
<b>Fe</b>	68,549	3,243	2,068
<b>Hg</b>	94,976	2,847	3,197
<b>Ni</b>	2214,517	0,607	1,159
<b>Pb</b>	372,154	3,215	3,577
<b>Tl</b>	1219,000	33,460	25,633

## Висновки

1. Система ментол : саліцилальдоксим є новою сумішшю з низькою температурою переходу, оскільки виявляє склування та негативні відхилення від ідеальності для обох компонентів. Вона рідка та помірно в'язка при кімнатній температурі, а також гідрофобна, тому може використовуватися в екстракції.
2. Суміш ментол : саліцилальдоксим як екстракційна система здатна при певних умовах (рН 3) селективно вилучати Cu(II). Також, вона перспективна для вилучення інших іонів металів як з використанням додаткових лігандів, так і за допомогою варіювання умов екстракції.
3. Система ментол : саліцилальдоксим є дизайнерським розчинником, оскільки містить хелатуючий агент як компонент суміші. Це дозволяє використовувати DES без додаткового введення ліганду, що є перевагою такого підходу створення DES.
4. Суміш ментол - ібупрофен є глибокоевтектичною. Як екстракційна система у мольному співвідношенні 2:1 вона добре вилучає Pb(II) з водних розчинів.
5. Решта нових систем (ментол – ванілін, ментол - п-диметиламінобензальдегід, ментол - 8-оксихінолін) виявляють позитивні відхилення від ідеальності. Запропоновано називати їх мілкоевтектичними. Система ментол – ванілін також є перспективною для вилучення Pb(II).
6. Відсутність «глибокоевтектичності» не визначає екстракційні властивості. Використання сумішей зі складом, що не відповідає евтектичному, може покращити екстракційні властивості.

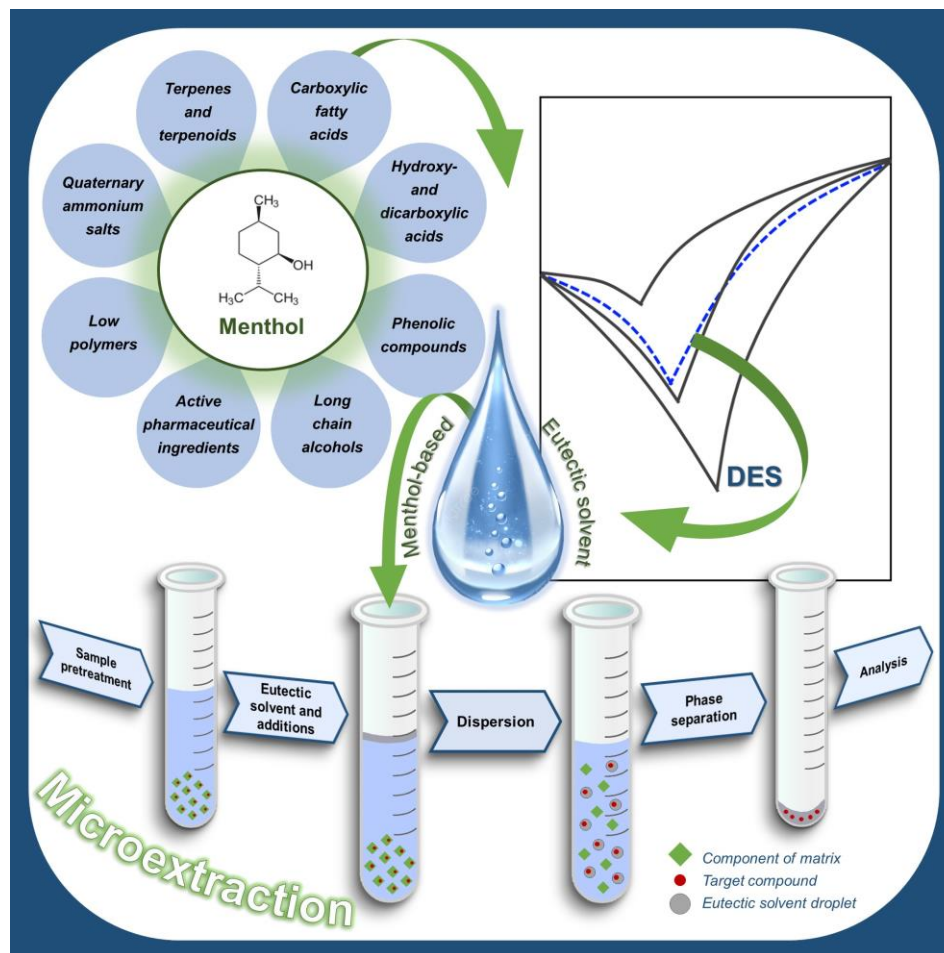
## Конференції (усні доповіді)

1. Чернякова М.Ю., Беліков К.М. *Нові глибокоевтектичні розчинники як екстрагенти елементних домішок Pb.* **Конференція-конкурс наукових робіт молодих учених НТК “Інститут монокристалів” НАНУ**, 1-3 березня 2023 р., Харків: НТК “Інститут монокристалів” НАНУ. (2 місце)
2. Чернякова М.Ю., Беліков К.М., Буніна З.Ю. *Нові глибокоевтектичні розчинники як екстрагенти елементних домішок Pb.* **XV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2023»**, 24-26 квітня 2023 р., Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна. (1 місце)
3. Чернякова М.Ю., Беліков К.М., Варченко В.В. *Нові евтектичні розчинники на основі ментолу для вилучення токсичних елементних домішок.* **XIX Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023»**, 29–31 травня 2023 р., Львів: ЛНУ ім. І. Франка. (1 місце)
4. Чернякова М.Ю., Буніна З.Ю., Беліков К.М. *Ментол : саліцилальдоксим – новий глибокоевтектичний розчинник для екстракції іонів металів.* **XIV Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії**, 10–12 жовтня 2023 р., Харків: ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України».











# Публікації

1. Cherniakova M., Varchenko V., Belikov K. *Menthol-based (deep) eutectic solvents: A review on properties and application in extraction.* Chem. Rec. 2023, e202300267. doi: 10.1002/tcr.202300267.

The Chemical Record (TCR)  
Impact factor (2022): 6.6



## Виконання навчального плану на 2 рік

<b>Освітня складова:</b>	
Підготовка наукових публікацій та проєктів	
Сучасні методи синтезу та аналізу	
Будова органічних речовин	
Сучасні методи дослідження органічних речовин	
<b>Наукова складова:</b>	
Робота з літературними даними про гідрофобні DES на основі ментолу, їх фізико-хімічні властивості та застосування в мікроекстракції.	
Пошук нових глибокоевтектичних сумішей на основі ментолу та їх характеристика за діаграмами стану.	
Вибір ліганду та дослідження вилучення його комплексів з металами у фазу гідрофобних DES.	
Оцінка можливості застосування обраних DES для вилучення елементних домішок з реальних об'єктів.	
Оптимізація умов проведення мікроекстракції.	
Визначення фізико-хімічних властивостей DES.	
Звіт за другий рік навчання в аспірантурі.	