

ВІДГУК

**офіційного опонента на дисертаційну роботу
Буніної Зінаїди Юріївни «Сорбція іонів лантаноїдів полімерними сорбентами з
імобілізованими *O*-дентатними лігандами», яка представлена на здобуття
наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю
02.00.04 – фізична хімія**

1. Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Лантаноїди та їх сполуки є надзвичайно важливими і технологічно значимими для сучасних галузей, зокрема у приладобудуванні, ядерній техніці, хімічній промисловості, металургії. Тому розробка і вдосконалення підходів до пробопідготовки зразків, що містять лантаноїди, є вкрай необхідними.

Для розділення та концентрування лантаноїдів, їх ефективного відділення від компонентів матриці застосовують співосадження, адсорбцію, іонний обмін, рідинну екстракцію. Через майже необмежені можливості функціоналізації матеріалів, експресність процедур, невеликі кількості відходів, селективність, високі ступені вилучення та фактори концентрування, використання сорбентів виглядає найперспективнішим.

Сорбенти з заданими властивостями зазвичай отримують модифікацією традиційних синтетичних матриць – полімерів та силікагелів – сполуками, що здатні зв'язуватися з цільовим іоном. Великі багатозарядні іони лантаноїдів, як жорсткі кислоти Льюїса, схильні до утворення комплексних сполук з жорсткими основами. Найжорсткішими основами з-поміж органічних молекул з гетероатомами кисню, азоту чи сірки є *O*-дентатні ліганди.

Серед функціоналізованих сорбентів, створених за допомогою сучасних способів, іон-імпринтовані полімери, тверді екстрагенти та матеріали з закріпленими супрамолекулами заслуговують особливої уваги.

Тож тема дисертаційної роботи Буніної З. Ю. та вирішувані в ній задачі щодо дослідження закономірностей вилучення іонів лантаноїдів з водних розчинів сорбційними матеріалами на основі кополімерів стирену та дивінілбензену, імпрегнованих *N,N,N',N'*-тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти, кремнеземами з ковалентно закріпленими похідними каліксаренів та іон-імпринтованими полімерами є вкрай актуальними.

Дисертаційна робота є частиною тематичних досліджень ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України» в рамках наукових проєктів:

- «Розвиток хіміко-аналітичних методів характеризації та контролю складу наноструктурованих і монокристалічних функціональних матеріалів та фармсубстанцій» (2015-2017 рр., номер д/р 0115U003045);
- «Підвищення чутливості та інформативності спектральних та вольтамперометричних методів контролю функціональних матеріалів та фармпрепаратів» (2018 р., номер д/р 0118U000754);
- «Новітні полімерні сорбційні матеріали для радіоекологічного моніторингу Розділ 1. Встановлення оптимальних умов використання сорбентів на основі полімерних матеріалів та резорцинол-формальдегідної смоли для вилучення радіонуклідів» (2019 р., номер д/р 0119U101248).

2. Загальні відомості про структуру дисертації та аналіз її змісту.

Дисертація викладена на 185 сторінках і складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (189 найменувань) і трьох додатків, містить 65 рисунків та 23 таблиці. Обсяг основного тексту дисертації складає 123 сторінки.

Роботу вдало сплановано, в ній одержано багатий експериментальний матеріал. Усі наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, базуються на отриманих результатах, є логічними і послідовними. Огляд даних літератури є змістовним і цілком відповідає темі роботи. Поставлені мета і завдання дисертаційного дослідження у повній мірі виконані. Автореферат цілком відбиває зміст дисертації.

3. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані у дисертаційній роботі. Достовірність представлених у роботі даних гарантована, з одного боку, використанням комплексу сучасних фізико-хімічних методів дослідження – атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою, рН-потенціометрії, інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, а з іншого – коректною та кваліфікованою обробкою та аналізом даних за допомогою сучасних підходів, порівняння з даними наукової літератури. Таким чином, наукові положення, інтерпретація результатів і висновки дисертації є обґрунтованими та достовірними. Напрямок наукових досліджень та зміст дисертації відповідають вимогам паспорту спеціальності 02.00.04 – «фізична хімія».

4. Наукова новизна дисертаційних досліджень. Наукова новизна результатів і положень дисертації не викликає сумнівів:

- Вперше для отримання гадоліній-імпринтованих полімерів за підходом «трепінг» застосовано Алізариновий червоний С та кармінову кислоту як ліганди. Також вперше синтезовано гадоліній-імпринтовані полімери за

- підходом «хімічної іммобілізації» з метакриловою кислотою без попередньої ізоляції комплексу.
- Проведено дослідження та порівняння сорбційних властивостей отриманих матеріалів по відношенню до іонів гадолінію та інших лантаноїдів. Показано, що найбільш значний імпринтинг-ефект демонструють кополімери етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти зі ступенем зшивання 80,0 % (мольн.), отримані за підходом «трепінг» з Алізариновим червоним С. Виявлено, що більша спорідненість похідних бензену до антрахінонових барвників є причиною більшої сорбційної ємності кополімерів дивінілбензену в порівнянні з кополімерами етиленглікольдиметакрилату.
 - Вперше всебічно досліджено сорбційні властивості твердих екстрагентів на основі кополімерів стирену і дивінілбензену, імпрегнованих N,N,N,N' -тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти. Отримані експериментальні підтвердження того, що всі молекули ліганду на поверхні беруть участь у процесі зв'язування іонів адсорбтиву.
 - Доведено, що саме для лантаноїдів з іонним радіусом $0,0894 \pm 0,0014$ нм досягається найвищий рівень комплементарності молекул N,N,N,N' -тетраоктилдіаміду дигліколевої кислоти, іммобілізованих на поверхні носія.
 - Встановлений хімізм вилучення адсорбтивів дослідженими матеріалами та визначені фізико-хімічні характеристики сорбційних процесів дають теоретичні основи для вибору оптимальних умов застосування цих матеріалів у пробопідготовці для хімічного аналізу.

5. Теоретичне та практичне значення результатів дослідження.

Дисертаційна робота має теоретичне та практичне значення у галузі фізичної хімії. Дисертантом досліджено та систематизовано вплив різних умов синтезу на властивості імпринтованих полімерів. Встановлено закономірності адсорбції лантаноїдів досліджуваними матеріалами.

На основі одержаних даних було запропоновано методику визначення залишкового вмісту європію у відновленій сировині для вирощування монокристалів SrI_2 методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Також було визначено умови селективної екстракції радіонукліду ^{241}Am .

6. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових праць, у тому числі 2 статті у зарубіжних наукових виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, 3 статті у наукових фахових виданнях України, 1 статтю, що додатково відображає результати дисертації, та 7

тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях. Ці матеріали в повному обсязі відображають результати дисертації.

7. Зауваження та загальна оцінка роботи. Разом з тим, при ознайомленні з дисертаційною роботою та авторефератом виникли деякі питання.

1. За рахунок чого N,N,N,N' -тетраоктилдіамід дигліколевої кислоти є екстрагентом з високими коефіцієнтами розподілу саме для лантаноїдів та чи можна говорити про його високу селективність до окремих іонів лантаноїдів?

2. Яким чином (типи взаємодій, механізм) відбувається сорбція іонів селективними сорбентами із закріпленими на поверхні каліксаренами? Чи брали до уваги процес комплексоутворення при аналізі результатів сорбції та чи оцінювали константи комплексоутворення? Чи мають сорбенти такого виду промислове майбутнє у разі високої сорбції?

3. Стор. 85: відзначається, що відбувається утворення міцних комплексів складу 1:2 лантаноїдів з Алізариним червоним С, який виступає у ролі ліганду. Однак, не йдеться мови про кількісні характеристики міцності комплексів та визначення їх стехіометрії.

4. Стор. 86: що мається на увазі під «швидкою кінетикою адсорбції» одержаних полімерів, що є кількісними характеристиками для описання цього процесу? Наприклад, на стор. 133 також йдеться про кінетику адсорбції іонів $Eu(III)$, але вже береться до уваги описання процесу рівнянням псевдо-першого порядку?

5. Чи впливає на ступінь вилучення при елююванні лантаноїдів з колонки чітко зазначений об'єм та концентрація розчину хлороводневої кислоти та чи можна використовувати іншу кислоту, щоб ступінь вилучення був такий самий (>90%)? Може краще надати діапазони величин та назви кислот, якщо мова йде про використання одержаних даних у промислових лабораторіях.

Наведені питання та зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

8. Висновок про відповідність дисертації вимогам положення про присудження наукових ступенів.

У цілому, дисертаційна робота Буніної Зінаїди Юріївни виконана на належному науковому рівні і є завершеною науковою працею у рамках поставленого завдання. У ній містяться нові наукові результати, що поглиблюють знання у галузі фізичної хімії наносистем.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю, обсягом та практичним значенням результатів і висновків дисертація Буніної Зінаїди Юріївни «Сорбція іонів лантаноїдів полімерними сорбентами з іммобілізованими *O*-дентатними лігандами», відповідає вимогам, які

пред'являють до кандидатських дисертацій згідно з «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, зі змінами, а її автор – **Буніна Зінаїда Юрївна** заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
Доктор хімічних наук,
професор кафедри фізичної хімії
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна

 Н.О. Водолазька

Підпис проф. Н.О. Водолазької засвідчую:

