

Голові разової
спеціалізованої вченої ради
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
професору Володимиру ІВАНОВУ
майдан Свободи 4. М. Харків, 61022

ВІДГУК

офіційного опонента - кандидата хімічних наук, старшого дослідника,
старшого наукового співробітника Інституту хімії функціональних матеріалів
Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс
«Інститут монокристалів» Національної академії наук України»

Брильової Катерини Юріївни

на дисертаційну роботу **Харченко Дар'ї Вікторівни**

*«Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в
організованих розчинах»,*

подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 «Хімія», Галузь знань 10 «Природничі науки»

1. Актуальність дисертаційної роботи

Дослідження властивостей супрамолекулярних систем є надзвичайно актуальним, з огляду на ключову роль, яку вони відіграють у фармацевтиці, органічному синтезі, аналітичній хімії та розробці сучасних функціональних матеріалів. Відомо, що подібні середовища здатні суттєво змінювати характер перебігу хімічних реакцій, тому важливим є розвиток методології вивчення впливу організованих систем на кінетику та механізм перетворень.

Саме у цьому напрямку виконано дисертаційне дослідження Харченко Д.В., присвячене вивченню впливу міцел поверхнево-активних речовин (ПАР) та агрегатів каліксаренів на кінетику лужного гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду. Цінність роботи підкреслюється тим, що похідні флуоресцеїну широко застосовуються у біохімічних та медичних дослідженнях, однак їх гідроліз досі вивчався переважно у водних розчинах або в індивідуальних органічних розчинниках. У дослідженні використано низку ксантенових індикаторів — діацетил- та дилаури-

флуоресцеїн, а також естери нітропохідних флуоресцеїну. Здобувачкою вивчено перебіг гідролізу зазначених сполук у водному середовищі, у системі вода–етанол, а також за умов присутності мицелярних розчинів ПАР різної природи та агрегатів каліксаренів. Особливу увагу приділено впливу цих організованих систем на хімічну реакцію. До важливих результатів роботи належать характеристика спектральних властивостей і визначення параметрів кислотно-основної рівноваги нітропохідних флуоресцеїну у воді та у водно-етанольному середовищі, а також дослідження впливу організованих середовищ на гідроліз модельних естерів п-нітрофенолу.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень в дисертації, їхні достовірність та новизна

Наукові положення та висновки дисертаційної роботи ґрунтуються на експериментальних даних, отриманих здобувачкою із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів, зокрема спектрофотометрії, потенціометрії та динамічного розсіювання світла. Отримані результати повністю підтверджують висновки щодо впливу природи середовища й будови молекули флуоресцентного зонду на перебіг реакції гідролізу. Усі сформульовані авторкою положення є логічно обґрунтованими та відповідають експериментальним спостереженням.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у встановленні основних закономірностей впливу мицелярних і супрамолекулярних середовищ на кінетику двоступеневого гідролізу естерів флуоресцеїну. Зокрема, Харченко Д.В. вперше системно дослідила каталітичні властивості агрегатів каліксаренів і показала, що будова замісників у макроциклі значною мірою визначає швидкість перебігу реакції. Важливим новим результатом стало також виявлення залежності спектральних характеристик, параметрів протолітичної рівноваги та швидкості гідролізу похідних флуоресцеїну від положення нітрогрупи у молекулі.

Таким чином, результати дисертаційного дослідження відзначаються високою науковою новизною та належною обґрунтованістю, що підтверджується застосуванням сучасних фізико-хімічних методів. Високий рівень експериментальної частини, на якій ґрунтуються сформульовані висновки, у поєднанні з професійною компетентністю авторки та її наукового керівника, а також чіткість викладення наукових положень, свідчать про достовірність отриманих результатів.

3. Загальні дані про структуру дисертації та аналіз її змісту

Рецензована дисертація є завершеним науковим дослідженням, яке охоплює чітко сформульовану мету, огляд актуального стану проблеми, експериментальну частину, докладний опис методології вивчення гідролізу естерів флуоресцеїну в різних середовищах, а також результати дослідження спектральних властивостей нітропохідних флуоресцеїну та гідролізу як відповідних естерів, так і модельних сполук. У роботі також наведено обґрунтовані висновки, список літератури та додатки.

Таким чином, дисертація має класичну структуру та складається з анотації, вступу, п'яти розділів основної частини, висновків, списку використаних джерел та додатків.

Анотація до роботи чітко відображає основні положення дисертації та відповідає її змісту.

У **вступі** представлено актуальність теми, визначено мету та завдання дослідження, окреслено об'єкти та предмет дослідження, а також обґрунтовано наукову новизну та практичну значимість дисертаційної роботи.

У **першому розділі** дисертації окреслено сучасний стан проблеми та наведено огляд актуальних літературних даних, що стосуються особливостей гідролізу дієстерів флуоресцеїну, процесів міцелоутворення, а також використання індикаторних барвників як молекулярних зондів для дослідження властивостей таких систем. Окрему увагу приділено стислому, проте інформативному аналізу властивостей каліксаренів та їх агрегатів. Розглянуто літературні відомості щодо впливу міцелярних структур та макроциклічних сполук на кінетику хімічних реакцій, зокрема реакцій гідролізу естерів.

У **другому розділі** детально викладено методику проведення експерименту, наведено інформацію про походження використаних похідних флуоресцеїну та каліксаренів, а також описано аналітичне обладнання та лабораторний посуд, що застосовувалися в ході досліджень.

У **третьому розділі** представлено новий підхід до спектрофотометричного визначення констант швидкості двоступінчастого гідролізу. Показано, що швидкість реакції значно зростає у присутності міцел катіонних ПАР, а також у розчинах каліксаренів з холіновими замісниками на широкому ободі. Водночас, у випадку ка-

ліксаренів таке прискорення гідролізу спостерігається лише для діацетилфлуоресцеїну. Установлено, що довжина вуглеводневого радикала в молекулі каліксарену відіграє ключову роль: зі збільшенням його довжини швидкість гідролізу зростає.

Четвертий розділ присвячено дослідженню кислотно-основних перетворень нітропохідних флуоресцеїну. Встановлено, що стан таутомерної рівноваги цих барвників характеризується значним збільшенням мольної частки цвітеріонної форми та дестабілізацією лактонної структури порівняно з незаміщеним флуоресцеїном. З'ясовано, що хоча вплив нітрогрупи на швидкість гідролізу є мінімальним, співвідношення констант швидкості першої та другої стадій реакції вищі, ніж у вихідної сполуки. Лужний гідроліз нітрозаміщених похідних флуоресцеїну прискорюється в організованих середовищах, причому характер цього впливу залежить як від природи середовища, так і від положення нітрогрупи у молекулі. У цьому ж розділі подано результати щодо каталітичного впливу каліксарену з холіновою частиною на гідроліз естерів нітрофлуоресцеїнів.

П'ятий розділ містить результати дослідження впливу природи мікрооточення на гідроліз 4-нітрофенілацетату. Показано, що в мицелярних розчинах ПАР ця реакція відбувається значно швидше, ніж у водному середовищі. Ще потужніший ефект спостерігається в розчинах каліксаренів, де константа швидкості зростає у 200 разів. Водночас встановлено, що для пальмітилацетату цей ефект суттєво слабший, що свідчить про занурення гідрофобної молекули в гідрофобну частину агрегату. Підкреслено, що спостережуваний каталіз зумовлений преорганізацією функціональних груп у молекулі каліксарену, оскільки аналогічні за будовою фрагменти, позбавлені просторової архітектури макроциклу, не виявляють подібного каталітичного ефекту.

Висновки лаконічно узагальнюють ключові результати дослідження та повністю відповідають змісту роботи і поставленим меті.

Дисертація відповідає усім вимогам, що висуваються до наукових праць на здобуття ступеня доктора філософії, зокрема має належну структуру, охоплює всі необхідні розділи, а її назва, формулювання мети, опис експериментальної частини та обговорення результатів викладені чітко й послідовно.

Авторці вдалося логічно і доступно подати матеріал, підкріпивши виклад ретельним аналізом літературних джерел та обґрунтуванням актуальності проведених досліджень.

4. Повнота опублікування результатів дисертації, кількість наукових публікацій

Матеріали дисертації представлені у чотирьох наукових статтях, опублікованих у міжнародних високореєтингових виданнях, а також у п'яти тезах доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях. Ці результати повністю відповідають вимогам до кваліфікаційної роботи за спеціальністю 102 «Хімія» в галузі знань 10 «Природничі науки» та свідчать про високу наукову підготовку здобувачки.

Харченко Д.В. самостійно здійснила систематизацію й аналіз літературних джерел за темою дослідження, узагальнення результатів, а також брала активну участь у підготовці наукових публікацій.

На мою думку, основні наукові положення дисертації знайшли належне відображення у фахових публікаціях та становлять інтерес для наукової спільноти. Кількість робіт, їхній рівень, а також особистий внесок авторки підтверджують актуальність, новизну та високий науковий рівень виконаного дослідження.

5. Загальна оцінка дисертації та зауваження

Рецензована дисертація є завершеним науковим дослідженням. Актуальність, новизна та практична значущість отриманих результатів засвідчують високий рівень професійної підготовки здобувачки.

Під час ознайомлення з роботою виникли окремі запитання, які мають уточнювальний характер і жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертації.

1) Сторінка 27. У розділі, присвяченому науковій новизні, наведено речення: «Крім того, проведено аналіз впливу нітрозамісників у молекулі флуоресцеїнів та їхній вплив на швидкість реакції гідролізу відповідних естерів». Імовірно, тут допущено друкарську помилку або стилістичну надмірність. Уточніть, будь ласка, які саме властивості або явища аналізувалися у зв'язку з наявністю нітрозамісників.

2) У тексті дисертації використовується поняття «каліксареновий ефект». З огляду на те, що цей термін не є загальновживаним і може трактуватися по-

різному, доцільно було б навести його чітке визначення або подати більш розгорнене пояснення суті цього явища.

3) У роботі авторка пропонує застосування нормалізованих спектрів поглинання для аналізу спектральних властивостей барвників. Такий підхід виглядає доволі оригінальним, тому було б доцільно більш докладно пояснити, яким саме чином проводиться нормалізація спектрів та які переваги вона надає в контексті отриманих результатів.

4) У дисертації приділено значну увагу дослідженню гідролізу у водному середовищі як контрольному варіанту для порівняння з впливом міцелярних розчинів та агрегатів каліксаренів. Водночас, зважаючи на те, що шар Штерна у міцелях ПАР часто розглядається як локалізована зона з високою іонною силою (насичений розчин електроліту), виникає питання щодо перебігу гідролізу у водних розчинах з підвищеною іонною силою. Такий експериментальний підхід міг би дати додаткову інформацію про роль електростатичних ефектів у спостережуваному каталізі.

5) У третьому розділі зазначено, що міцели цетилпіридиній хлориду (ЦПХ) виявляють менший каталітичний ефект у реакції гідролізу порівняно з міцелями цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ). Це явище пояснюється, зокрема, різницею у розмірах міцелярних агрегатів. Водночас виникає запитання, чи не може додаткову роль відігравати наявність гетероциклічної групи в структурі ЦПХ, що може впливати на мікрооточення реакційного центру або змінювати електростатичну взаємодію з субстратом?

6) У роботі наведено порівняльні дані для DAFI та AMFI щодо впливу різних середовищ на гідроліз. Водночас було б доцільно доповнити аналіз результатами для системи вода–етанол, яка, згідно з іншими прикладами у роботі, забезпечувала найвищі значення констант швидкості гідролізу. Це дозволило б більш повно оцінити вплив структури барвників на перебіг реакції в змішаних розчинниках.

7) Авторка всебічно дослідила процеси лужного гідролізу естерів. Водночас, з огляду на те, що естери можуть гідролізуватися також і в кислому середовищі, було б цікаво дізнатися, чи розглядалась можливість або доцільність дослі-

дження гідролізу похідних флуоресцеїну за таких умов. Такий підхід міг би надати додаткову інформацію про механізми реакції.

Важливо зазначити, що наведені зауваження мають уточнюючий характер і спрямовані на подальше поглиблення досліджень. Вони не применшують, а навпаки, підкреслюють наукову цінність і значущість проведеної роботи, відкриваючи перспективи для її подальшого розвитку.

6. Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам

Вважаю, що дисертаційна робота Харченко Дар'ї Вікторівни «Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах» за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів повністю відповідає вимогам 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 № 44.

Авторка, Харченко Дар'я Вікторівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

Офіційний опонент:

старший науковий співробітник Інституту хімії функціональних матеріалів
Державної наукової установи «Науково-технологічний комплекс

«Інститут монокристалів» Національної академії наук України», кандидат хімічних наук, старший дослідник

Катерина БРИЛЬОВА

Підпис к.х.н., с.д.

Брильової К.Ю. завіряю

Учений секретар

д.т.н., ст. досл.

Ірина БЕСПАЛОВА

БРИЛЬОВА КАТЕРИНА ЮРІЇВНА

Результат перевірки підпису	Підпис вірний
П.І.Б.	БРИЛЬОВА КАТЕРИНА ЮРІЇВНА
РНОКПП	2999711081
Організація (установа)	ФІЗИЧНА ОСОБА
Код ЄДРПОУ	
Посада	
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для даних від Надавача)	16:47:48 21.07.2025
Сертифікат виданий	КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"
Серійний номер	5E984D526F82F38F04000000CBA5D601E1027606
Тип носія особистого ключа	Захищений
Алгоритм підпису	dstu4145
Тип підпису	Кваліфікований
Формат підпису	CAdES-T
Сертифікат	Кваліфікований

Голові разової
спеціалізованої вченої ради
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
професору Володимиру ІВАНОВУ
майдан Свободи 4. М. Харків, 61022

ВІДГУК

офіційного опонента – доктора хімічних наук, старшого дослідника, завідувача відділу хімії макроциклічних сполук Інституту органічної хімії НАН України **Черенка Сергія Олексійовича** на дисертацію **Харченко Дар'ї Вікторівни** «КІНЕТИКА ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРІВ СПОЛУК ФЛУОРЕСЦЕЇНОВОГО РЯДУ В ОРГАНІЗОВАНИХ РОЗЧИНАХ», подану до захисту разову спеціалізовану вчену раду Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність обраної теми дисертації.

Вивчення фізико-хімічних процесів в організованих розчинах, таких як міцелярні системи та супрамолекулярні комплекси, як засіб управління хімічними процесами, є основою сучасної теоретичної і практичної фізичної хімії. До таких організованих систем відносять не тільки міцелярні розчини колоїдних ПАР, мікроемульсії, суспензії ліпосом фосфоліпідів, які являють собою ліофільні нанорозмірні дисперсії, а також і розчини циклодекстринів, дендрімерів та каліксаренів. При цьому водорозчинні дендримери та каліксарени також можуть утворювати в розчинах колоїдні агрегати, подібні до міцел ПАР.

Дослідження реакцій у таких середовищах, привертають особливу увагу, оскільки організовані розчини здатні суттєво впливати на хімічні процеси завдяки особливостям своєї структури та істотно змінювати механізм та кінетику хімічних перетворень.

Одним з предметів досліджень є вивчення впливу на кінетику та механізм реакцій гідролізу організованих середовищ таких як міцелярні системи поверхнево-активних речовин та супрамолекулярні агрегати водорозчинних амфіфільних каліксаренів.

Завдяки високій інтенсивності флуоресценції та здатності змінювати спектральні характеристики залежно від кислотно-основних властивостей середовища похідні флуоресцеїну широко використовуються в біохімічних дослідженнях, клінічній діагностиці, а також у аналітичній практиці.

Більшість досліджень кінетики процесу гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду вивчалася у водних середовищах або індивідуальних органічних розчинниках. Водночас, вплив ПАР і каліксаренів на перебіг цих реакцій практично не досліджувався. В літературі розглядається лише загальна картина гідролізу естерів флуоресцеїну, без дослідження тонких механізмів реакції. Також слід відмітити відсутність систематизованих відомостей щодо впливу замісників у молекулі флуоресцеїну на перебіг подібних реакцій гідролізу. Тому потреба у поглибленому аналізі впливу організованих розчинів на швидкість і механізм гідролізу естерів флуоресцеїну стає актуальною.

Таким чином, винесена дисертанткою на захист проблема дослідження кінетики гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах є науково обґрунтованою та актуальною задачею для сучасної хімії.

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи дисертантки є вивчення особливостей кінетики гідролізу естерів флуоресцеїну, зокрема діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну, а також естерів нітропохідних флуоресцеїну та естерів *n*-нітрофенолу в організованих розчинах, що містять поверхнево-активні речовини та каліксарени.

Окремими задачами роботи було дослідження особливостей двостадійного гідролізу діацетил-, дилаурилфлуоресцеїну у водних і водно-етанольних розчинах та оцінка впливу поверхнево-активних речовин різного зарядового типу на швидкість гідролізу естерів флуоресцеїну. Значна частина роботи приділена вивченню впливу довжини алкільних замісників нижнього вінця каліксаренів на аналіз реакцій гідролізу. Окремою задачею було вивчення кінетики гідролізу нітропохідних флуоресцеїну та аналіз впливу положення нітрогрупи на кислотно-основні рівноваги, а також таутомерні перетворення.

Загальні дані про структуру дисертації та аналіз її змісту

Дисертаційна робота викладена на 158 сторінках машинописного тексту, складається з анотацій, вступу, літературного огляду, 5 розділів, висновків та переліку використаних джерел (94 найменування). Робота містить, 13 таблиць, 33 рисунка, додаток А зі списком публікацій за темою дисертації та додатки Б, В, Г, Д з даними експериментальних досліджень.

Вступ та анотації за змістом відповідають існуючим вимогам.

Літературний огляд присвячено сучасним уявленням про організовані розчини на основі колоїдних поверхнево-активних речовин та каліксаренів. В цьому розділі наведено основні відомості про перспективність міцелярних системи на основі ПАР та амфіфільних водорозчинних каліксаренів, як середовищ для проведення реакцій гідролізу естерів.

Розглянуті механізми утворення міцел та фактори, що впливають на цей процес. Висвітлена конформаційна рухливість каліксаренів, вплив природи та типу замісників нижнього та верхнього вінця на можливість утворення супрамолекулярних агрегатів в розчинах. Описані спектральні характеристики барвників залежно від їхнього оточення, зокрема в міцелярних і каліксаренових системах.

Другий розділ є експериментальною частиною дисертаційної роботи та містить опис реактивів, методик приготування розчинів, параметрів вимірювання, обладнання та приладів.

Третій розділ присвячено дослідженню впливу водного та водно-етанольного середовища на кінетику гідролізу, діацетилфлуоресцеїну та дилаурилфлуоресцеїну в присутності ПАР або каліксаренів. В розділі продемонстрований новий метод для окремого спектрофотометричного визначення констант швидкості двоступінчастого гідролізу діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну у водних міцелярних розчинах ПАР. Метод дозволяє чітко визначати константи для кожної стадії реакції і коректно обчислювати їх за різних умов середовища. Показано, що присутність катіонних ПАР приводить до збільшення швидкості реакції гідролізу. Ще більший ефект прискорення реакції гідролізу спостерігався в присутності у водних розчинах катіонних каліксаренів з холіновою групою на широкому вінці макроциклу у випадку діацетилфлуоресцеїну. Також для останнього показана залежність зростання швидкості гідролізу від довжини алкільного фрагмента на нижньому вінці каліксаренів. Використання каліксарену з імідазолієвими групами замість холінових викликає набагато менший ефект прискорення швидкості гідролізу та є наближеним до ефекту звичайних катіонних ПАР. Також продемонстровано присутність каталітичних властивостей макроциклічного ефекту при дослідях з модельною сполукою яка є ациклічним фрагментом молекули каліксарену.

У **четвертому розділі** розглядається гідроліз естерів нітрофлуоресцеїнів. Продемонстрований вплив нітрогрупи на здатність до гідролізу діацетатів нітрофлуоресцеїнів. Були визначені константи дисоціації для 3'-, 4'- та 5'-нітрофлуоресцеїну як у воді, так і в 50 мас. % водно-етанольному розчині, що дозволило порівняти їх кислотно-основні властивості в різних середовищах. Продемонстровано, що наявність нітрогруп суттєво не впливає на швидкість гідролізу естерів завдяки далекій відстані між нітрогрупами та центрами гідролізу. В той же час каталітичні властивості каліксарену з холіновою часткою зберігаються, що підтверджується значним підвищенням швидкості гідролізу естерів у 300–1000 разів порівняно з водним середовищем.

П'ятий розділ присвячено дослідженню впливу організованих розчинів на реакцію гідролізу естерів *n*-нітрофенолів. В попередніх розділах була показана каталітична активність каліксаренів з холіновими фрагментами тому наступним логічним кроком є перевірка впливу каталітичних властивостей каліксаренів на швидкість гідролізу більш традиційних субстратах таких як 4-нітрофеніл ацетат та 4-нітрофеніл пальмітату.

Показано, що як для ацетату, так і для пальмітату 4-нітрофенілу, присутність каліксарену C12-C4A-Ch та спорідненої сполуки C12-Bn-Ch приводить до значного прискорення гідролізу, яке суттєво перевищує ефект, викликаний стандартними катіонними ПАР - ЦТАБ і ЦПХ. Кількісний аналіз кінетичних даних демонструє, що в присутності каліксарену константа швидкості гідролізу зростає більш ніж у 200 разів порівняно з водним середовищем та приблизно у 30 разів порівняно з катіонною ПАР ЦТАБ. Такі результати цілком узгоджуються з попередніми дослідженнями, де подібний ефект спостерігався для гідролізу моно- та діестерів флуоресцеїну в розчинах ПАР, що містять аналогічні функціональні групи. Показано, що збільшення іонної сили середовища спричиняє гальмування реакції гідролізу як у розчинах традиційних катіонних ПАР, так і в агрегатах каліксаренів.

Наукова новизна дослідження та отриманих результатів

Наукові положення, висновки та практичні рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, цілком обґрунтовані і не викликають жодних сумнівів. Проведено детальний аналіз літературних джерел за темою дисертації, що дозволило визначити новизну отриманих результатів.

В дисертаційному дослідженні удосконалено метод спектрофотометричного визначення констант швидкості обох стадій двоступінчастого гідролізу естерів флуоресцеїну у водних та міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин.

Досліджено вплив організованих розчинів ПАР різної природи на швидкість гідролізу естерів флуоресцеїну. Знайдено, що катіонні міцелярні системи ЦТАБ та ЦПХ, суттєво прискорюють гідроліз естерів у порівнянні з водним середовищем. В той же час аніонні ПАР, навпаки, призводять до зниження швидкості реакції. Показано, що амфіфільні каліксарени з холіновими групами на верхньому вінці є ефективними каталізаторами реакції гідролізу естерів флуоресцеїну. Знайдено, що каталітичний вплив значно зростає по мірі збільшення довжини алкільних фрагментів нижнього вінця каліксаренів. Швидкість реакції гідролізу у присутності каліксаренів зростає до 1800 разів порівняно з водним середовищем. Показана універсальність використання каліксаренів в якості каталізаторів гідролізу складних естерів на прикладі *n*-нітрофенолу.

Продemonстрована наявність ефекту макроциклічної платформи на прикладі вивчення впливу на швидкість реакції гідролізу ациклічного N,N-диметил-N-гідроксиетил-4- додецилоксибензиламонію хлориду. При цьому спостерігається значне зменшення константи швидкості реакції в порівнянні з його каліксареновим аналогом. Продemonстровано, що збільшення іонної сили середовища призводить до зниження швидкості реакцій гідролізу як у присутності класичних катіонних ПАР, так і у агрегатах каліксаренів.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані результати можуть бути використані для оптимізації умов проведення реакцій гідролізу естерів флуоресцеїну в аналітичній хімії, біохімії та фармацевтичних дослідженнях, а також для створення нових високочутливих флуоресцентних зондів, які здатні селективно реагувати у складних біологічних середовищах. Знайдені закономірності та ефекти можуть бути використані в сучасних нанотехнологіях, зокрема в якості наноконтейнерів для доставки ліків чи контрольованого вивільнення активних речовин. Отримані дані щодо впливу довжини алкільного ланцюга каліксаренів на нижньому вінці макроциклу та природи замісників на верхньому вінці на прискорення реакцій гідролізу естерів можуть бути використані для цілеспрямованого дизайну нових супрамолекулярних каталізаторів із заданими властивостями. Результати можуть бути застосовані для створення супрамолекулярних систем, здатних регулювати швидкість реакцій за допомогою контрольованого вибору середовища.

Ступінь обґрунтованості наукових результатів та положень

Обґрунтованість наукових положень, теорій, результатів, висновків і рекомендацій не викликає сумнівів та строго доведена такими інструментальними методами як спектрофотометрія (для визначення констант швидкості реакцій і спектральних характеристик нітропохідних флуоресцеїну), потенціометричний метод (для визначення рН розчинів) та динамічне розсіювання світла (для визначення розміру та заряду колоїдних частинок).

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях

Матеріали дисертаційного дослідження Харченко Д.В. викладені у фахових наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 3 статті у міжнародних фахових журналах (з них 2 статті у виданнях Q1) та 1 статтю в українському фаховому журналі, а також 5 тез доповідей на українських наукових конференціях.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.

Хотілось би зазначити, що дана робота за своїм змістом, отриманими результатами, їх представленням та глибиною аналізу є дослідженням високого рівня. До дисертаційної роботи немає принципових зауважень. Матеріал викладено чітко, логічно, охайно.

Однак, до змісту дисертаційної роботи **Харченко Д.В.** є певні питання та побажання.

1. В літературі існують загальноприйняті назви конформацій каліксаренів – «конус», «1,3-альтернат», «частковий конус». Формулювання «конусоподібна» або «1,3 альтернатна» конформація не є доречними.
2. Скорочення для використаних в дисертації каліксаренів є складними. Можливо необхідно було використовувати арабську нумерацію та надати структурні формули всіх досліджених каліксаренів в додатку.
3. Висновки до розділу 2 вважаю зайвими.
4. Рисунки 1.1 та 3.3 є ідентичними. Також для таких рисунків більш підходить назва «Схема»
5. На стор. 76 вказано «для сполук C_1-C_6A-CH характерною є конформація 1,3,5-alternate», що є не зовсім коректно. Такі калікс[6]арени з метильними замісниками на нижньому вінці макроциклу в розчинах існують у вигляді суміші конформерів, склад яких дуже сильно залежить як від розчинника, так і від температури.
6. В тексті дисертації зустрічаються граматичні помилки та поодинокі випадки використання застарілої номенклатури (ефіри або складні ефіри).

Такі зауваження та побажання жодним чином не впливають на високу позитивну оцінку дисертаційної роботи Харченко Д.В. і не знижують її наукової цінності.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Дисертаційна робота **Харченко Дар'ї Вікторівни** «КІНЕТИКА ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРІВ СПОЛУК ФЛУОРЕСЦЕЇНОВОГО РЯДУ В ОРГАНІЗОВАНИХ РОЗЧИНАХ», є завершеним науковим дослідженням. Актуальність обраної теми, обґрунтованість наукових положень та висновків, достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота їх викладу в опублікованих працях свідчать про високий науковий рівень дослідження. Одержані автором результати забезпечують вирішення актуального наукового завдання в галузі 10 - Природничі науки. Авторка дисертації Харченко Д.В. є висококваліфікованим та підготовленим фахівцем. Дисертаційна робота відповідає спеціальності 102 -Хімія та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних

зкладах (наукових установах) затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 року №261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року №283), пунктам 6-9 "Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії" затвердженого постановою КМУ від 12 січня 2022 р. № 44, а її авторка, **Харченко Дар'я Вікторівна**, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 - Хімія.

Опонент:

Завідувач відділу хімії макроциклічних сполук

Інституту органічної хімії НАН України

Доктор хімічних наук, старший дослідник

Черенок Сергій Олексійович

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 11:35:59 30.07.2025

Назва файлу з підписом: Відгук_Харченко_пдф_a.pdf.p7s
Розмір файлу з підписом: 17.2 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Відгук_Харченко_пдф_a.pdf
Розмір файлу без підпису: 412.0 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: ЧЕРЕНОК СЕРГІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ
П.І.Б.: ЧЕРЕНОК СЕРГІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ
Країна: Україна
РНОКПП: 2944109418
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 11:35:58 30.07.2025
Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"
Серійний номер: 5E984D526F82F38F04000000200E500114636A06
Алгоритм підпису: ДСТУ 4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис та дані в окремих файлах (CAAdES detached)
Формат підпису: З повними даними ЦСК для перевірки (CAAdES-X Long)
Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2025.02.05 13:00

Голові разової
спеціалізованої вченої ради
Харківського національного
університету імені В. Н. Каразіна
професору Володимиру ІВАНОВУ
майдан Свободи 4. М. Харків, 61022

Рецензія

Офіційного рецензента, професора кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, доктора хімічних наук, старшого наукового співробітника КИРИЧЕНКА Олександра Васильовича на дисертаційну роботу ХАРЧЕНКО Дар'ї Вікторівни «КІНЕТИКА ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРІВ СПОЛУК ФЛУОРЕСЦЕЇНОВОГО РЯДУ В ОРГАНІЗОВАНИХ РОЗЧИНАХ» подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

1. Обґрунтування вибору теми дослідження.

Реакції гідролізу складних ефірів флуоресцеїну мають важливе науково-практичне значення у хімії, біохімії та суміжних науках. Особливістю фізико-хімічних властивостей цих ефірів є здатність змінювати інтенсивності флуоресценції та спектральні характеристики залежно від кислотно-основних властивостей середовища, що відкриває можливості їхнього використання у якості флуоресцентних зондів та рН-індикаторів у медико-біологічних дослідженнях для вивчення будови та визначення активності ферментів.

Особливий науковий інтерес має дослідження впливу організованих міцелярних систем поверхнево-активних речовин (ПАР) і супрамолекулярних агрегатів каліксаренів, на кінетику та механізм реакцій гідролізу похідних флуоресцеїну. Організовані розчини здатні суттєво впливати на каталітичних процеси завдяки формуванню специфічної просторової структури, що збільшує селективність та специфічність взаємодії з молекулами субстрату.

Дисертаційна робота присвячена актуальним завданнями сучасної фізичної та колоїдної хімії - кінетиці гідролізу естерів флуоресцеїну, зокрема

діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну, а також естерів нітропохідних флуоресцеїну та естерів пара-нітрофенолу в організованих розчинах, що містять поверхнево-активні речовини та каліксарени.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення.

Дисертаційна робота складається з анотацій українською та англійською мовами, вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних першоджерел з 94 найменувань та Додатків А-Д. Обсяг загального тексту дисертації складає 158 сторінки, основний текст роботи викладено на 150 сторінок. Дисертація містить 13 таблиць та 33 рисунки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, вказано особистий внесок здобувачки.

У **першому** розділі систематизовано літературні дані щодо обраної наукової тематики. Літературний огляд містить інформацію про особливості реакцій гідролізу діестерів флуоресцеїну. Представлено огляд організованих розчинів ПАР і каліксаренів, а також чинників які впливають на їхню агрегацію. Описано загальні принципи впливу середовища на спектри поглинання та флуоресценції барвників.

У **другому** розділі наведено інформацію про реактиви, матеріали та обладнання, які було використано у процесі експериментальних досліджень. Описано методики приготування досліджуваних розчинів, умови проведення спектрофотометричних, потенціометричних вимірювань та визначення розмірів агрегатів методом динамічного розсіювання світла.

Третій розділ присвячено новому методу для окремого спектрофотометричного визначення констант швидкості двоступінчастого гідролізу похідних флуоресцеїну, який застосовано до гідролізу діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну у водних міцелярних розчинах ПАР. Запропонований метод дозволяє визначати константи для кожної стадії реакції і обчислювати їх при різних умовах середовища.

У **четвертому** розділі наведено результати дослідження констант дисоціації для 3'-, 4'- та 5'-нітрофлуоресцеїну у воді і 50 мас. % водно-етанольному розчині, що дозволило порівняти їх кислотно-основні властивості в різних середовищах. Показано, що стан таутомерної рівноваги молекул нітрофлуоресцеїнів суттєво відрізняється від стану вихідного флуоресцеїну. Встановлено різке збільшення частки цвітеріону та дестабілізація безбарвного лактонного таутомеру у порівнянні з незаміщеним флуоресцеїном. Цікавим результатом цього розділу є встановлення відносно малого впливу нітрогрупи на швидкість гідролізу, що пояснюється відсутністю прямої кон'югації між двома частинами молекули та обмеженим електронним ефектом нітрогрупи на процес гідролізу.

П'ятий розділ містить результати дослідження міцелярних розчинів стандартних катіонних ПАР та порівняння з водним розчином у яких гідроліз 4-нітрофеніл ацетату прискорюється у 7–14 разів. Цей ефект пояснюється авторкою за рахунок концентруванням гідроксильних йонів на поверхні міцел, що сприяє підвищенню локальної концентрації реагентів. Показано, що у присутності агрегатів тетрахлориду 5,11,17,23-тетра(N,N-диметил-N-гідроксиетиламоній)метилен-25,26,27,28-тетрадодецидокси калікс[4]арену спостерігається значно активніший каталіз, при якому константа швидкості гідролізу 4-нітрофеніл ацетату зростає приблизно у 200 разів. Отримані результати узгоджуються з попередніми дослідженнями, де подібний ефект спостерігався для гідролізу моно- та дієстерів флуоресцеїну в розчинах ПАР, що містять аналогічні функціональні групи.

Висновки дисертаційної роботи повністю відображають наукову новизну та практичне значення експериментальних досліджень.

Список використаних джерел містить результати ретельного пошуку та аналізу наукових досліджень за тематикою роботи. Дисертація є завершеною науковою працею, її оформлення відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня

доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44), та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

3. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість і достовірність одержаних результатів і висновків обумовлені: послідовними і логічними експериментальними дослідженнями з використанням інструментальних підходів сучасної фізичної та колоїдної хімії, неодноразовим проведенням експериментів за апробованими методиками; визначенням спектральних і кінетичних характеристик реакцій гідролізу; ретельним аналізом відомих літературних даних та порівняння їх з аналогічними власними дослідженнями; чітка та наочна інтерпретація наукових результатів; оприлюдненням результатів наукових досліджень на чисельних всеукраїнських наукових конференціях.

Все вищевикладене дозволяє зробити висновок, що результати у повній мірі є науково обґрунтованими, достовірними та відповідають меті й завданням дисертаційної роботи.

4. Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна.

Основні результати роботи є наступними:

- Вивчено особливості двостадійного гідролізу діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну у водних та водно-етанольних розчинах.
- Встановлено вплив поверхнево-активних речовин різного зарядового типу на швидкість гідролізу естерів флуоресцеїну.
- Визначено роль структурних особливостей каліксаренів, зокрема довжини вуглеводневого ланцюга, у каталізі реакцій гідролізу.
- Вивчено кінетику гідролізу нітропохідних флуоресцеїну та проаналізовано вплив положення нітрогрупи на кислотно-основні рівноваги та таутомерні перетворення.

За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті в міжнародних періодичних фахових виданнях, що входять до міжнародних

наукометричних баз Scopus та Web of Science, одна стаття у фаховому періодичному виданні України категорії «Б» та 5 тези доповіді на фахових наукових конференціях.

Новизною дисертаційної роботи є виявлення основних закономірностей впливу міцелярних і супрамолекулярних середовищ на кінетику двоступеневого гідролізу естерів флуоресцеїну. В роботі виконано систематичне дослідження каталітичних властивостей каліксаренових агрегатів і встановлено, що подовження алкільних замісників каліксаренів суттєво прискорює реакцію. Крім того, проведено аналіз впливу нітро замісників у молекулі флуоресцеїнів та їхній вплив на швидкість реакції гідролізу відповідних естерів.

5. Практичне значення отриманих результатів.

Одержані відомості про взаємозв'язок будови каліксаренів з їхніми каталітичними властивостями має перспективи застосування для створення нових ефективних каталітичних систем, а також у методиках контролю ферментативних реакцій у біологічних системах та сучасних біоаналітичних технологіях.

6. Дотримання академічної доброчесності.

За результатами аналізу змісту дисертаційної роботи та публікацій автора порушення вимог академічної доброчесності виявлено не було. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

7. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота ХАРЧЕНКО Дар'ї Вікторівни «Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах» подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія є актуальним, сучасним та завершеним науковим дослідженням, яке виконане на високому науковому рівні, матеріал роботи викладено послідовно, логічно і доступно.

В дисертаційній роботі було вирішено наукову задачу та виявлено ключові особливості двостадійного гідролізу діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну у

водних та водно-етанольних розчинах та встановлено вплив поверхнево-активних речовин різного зарядового типу на швидкість гідролізу естерів флуоресцеїну.

Здобувачка ХАРЧЕНКО Дар'я Вікторівна заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний рецензент,
професор кафедри неорганічної хімії
хімічного факультету
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна,
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Олександр КИРИЧЕНКО

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 13:56:11 21.07.2025

Назва файлу з підписом: Рецензія_Харченко_Кириченко.pdf.asice
Розмір файлу з підписом: 200.4 КБ

Перевірені файли:

Назва файлу без підпису: Рецензія_Харченко_Кириченко.pdf
Розмір файлу без підпису: 218.9 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: КИРИЧЕНКО ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ

П.І.Б.: КИРИЧЕНКО ОЛЕКСАНДР ВАСИЛЬОВИЧ

Країна: Україна

РНОКПП: 2642818291

Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА

Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 14:56:27 21.07.2025

Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"

Серійний номер: 5E984D526F82F38F040000009F8A49011C7DF905

Алгоритм підпису: ДСТУ 4145

Тип підпису: Удосконалений

Тип контейнера: Підпис та дані в архіві (розширений) (ASiC-E)

Формат підпису: З повними даними для перевірки (XAdES-B-LT)

Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2025.02.05 13:00

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна професору ЗВО
кафедри хімічного матеріалознавства,
доктору хімічних наук, професору
Володимиру ІВАНОВУ
майдан Свободи 4. м. Харків, 61022

Рецензія

офіційного рецензента, доцента ЗВО кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, кандидата хімічних наук, доцента ЛЕБЕДЯ Олександра Валентиновича на дисертаційну роботу ХАРЧЕНКО Дар'ї Вікторівни «Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах», подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

1. Обґрунтування вибору теми дослідження.

У сучасних умовах значну увагу викликає вивчення впливу організованих середовищ, таких як міцелярні системи поверхнево-активних речовин (ПАР) і супрамолекулярних агрегатів каліксаренів, на кінетику та механізм різноманітних реакцій, зокрема реакцій гідролізу.

Особливе місце серед таких реакцій посідає гідроліз естерів флуоресцеїну, що пояснюється унікальними фізико-хімічними властивостями цієї сполуки. Завдяки високій інтенсивності флуоресценції та здатності змінювати спектральні характеристики залежно від кислотно-основних властивостей середовища похідні флуоресцеїну широко використовуються як флуоресцентні зонди, індикатори та сенсори в біохімічних дослідженнях, клінічній діагностиці, а також у аналітичній практиці. Організовані розчини здатні суттєво впливати на хімічні процеси завдяки особливостям своєї структури, зокрема формуванню псевдофаз, що характеризуються локальною зміною полярності, електростатичного потенціалу, а також специфічними взаємодіями з молекулами субстрату.

Дисертаційна робота присвячена актуальним завданням сучасної фізичної та колоїдної хімії - вивченню особливостей кінетики гідролізу естерів флуоресцеїну, зокрема діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну, а також естерів нітропохідних флуоресцеїну та естерів *пара*-нітрофенолу в організованих розчинах, що містять поверхнево-активні речовини та каліксарени.

2. Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому і оформлення.

Дисертаційна робота складається з анотацій українською та англійською мовами, вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних першоджерел з 94 найменувань та Додатків А-Д. Обсяг загального тексту дисертації складає 158 сторінок, основний текст роботи викладено на 137 сторінках. Робота містить 13 таблиць і 33 рисунки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, вказано особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі систематизовано літературні дані щодо обраної наукової тематики. Літературний огляд містить інформацію про гідроліз дієстерів флуоресцеїну, загальну характеристику організованих розчинів ПАР і каліксаренів, в тому числі аналіз чинників, що впливають на агрегацію каліксаренів, а також відомості про солюбілізацію в міцелярних системах та вплив середовища на спектри поглинання барвників.

У **другому** розділі наведено відомості про особливості експерименту, а саме інформацію про реактиви, матеріали та обладнання, які було використано у процесі експериментальних досліджень, способи їх підготовки та очистки а також описано методики приготування досліджуваних розчинів, умови проведення спектрофотометричних, потенціометричних вимірювань та визначення розмірів агрегатів методом динамічного розсіювання світла.

У **третьому** розділі наведено ключову інформацію щодо методології дослідження гідролізу естерів флуоресцеїну, зокрема розвинуто новий метод для окремого спектрофотометричного визначення констант швидкості двоступінчастого гідролізу. Метод дозволяє чітко визначати константи для кожної стадії реакції і коректно обчислювати їх при різних умовах середовища. З використанням цього методу зроблені висновки про вплив середовища (складу розчинника, природи ПАР та агрегатів різних каліксаренів) на швидкість реакції гідролізу естерів флуоресцеїну.

У **четвертому** розділі вищезгадана методика застосована для вивчення гідролізу нітропохідних флуоресцеїну та впливу на швидкість цієї реакції організованих середовищ.

П'ятий розділ присвячений дослідженню швидкості реакції гідролізу п-нітрофенолів і впливу ПАР та агрегатів каліксаренів на кінетику цієї реакції

Висновки дисертаційної роботи повністю відображають наукову новизну та практичне значення експериментальних досліджень

Список використаних джерел містить результати ретельного пошуку та аналізу наукових досліджень за тематикою роботи. Дисертація є завершеною науковою працею, її оформлення відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої

ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44), та наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

3. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечені:

- якісними та ретельними експериментальними дослідженнями з використанням сучасного наукового обладнання;
- неодноразовим проведенням експериментів за апробованими методиками;
- ретельним аналізом відомих літературних даних та порівняння їх з аналогічними власними;
- апробацією отриманих наукових результатів на 5 всеукраїнських наукових конференціях.

4. Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна.

Наукова новизна роботи сформульована у 11 пунктах, серед яких, як найбільш вагомій, можна відзначити наступні:

1. Розвинуто метод спектрофотометричного визначення констант швидкості обох стадій двоступінчастого гідролізу естерів флуоресцеїну у водних та міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин

2. Досліджено вплив організованих розчинів поверхнево-активних речовин різної природи (катіонних, аніонних та неіонних) на швидкість гідролізу естерів флуоресцеїну

3. Вперше продемонстровано значний каталітичний ефект супрамолекулярних агрегатів каліксаренів із холіновими групами на ободі на реакцію гідролізу естерів флуоресцеїну.

4. Встановлено критичну роль макроциклічної архітектури каліксаренів у забезпеченні високої каталітичної активності.

5. Встановлено залежність ефективності каталізу в організованих середовищах від положення нітрозамісника у молекулі флуоресцеїну.

За матеріалами дисертації опубліковано 3 статті в міжнародних періодичних фахових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, (Q1); стаття у фаховому періодичному науковому виданні, що не входить до міжнародних наукометричних баз, та 5 тез доповіді на фахових наукових конференціях.

5. Практичне значення отриманих результатів.

Результати, отримані у дисертаційній роботі, можуть бути застосовані для оптимізації умов проведення реакцій гідролізу естерів флуоресцеїну в аналітичній

хімії, біохімії та фармацевтичних дослідженнях. Виявлені закономірності щодо впливу міцелярних середовищ та каліксаренових агрегатів на кінетику гідролізу можуть бути використані для створення нових високочутливих флуоресцентних зондів, які здатні селективно реагувати у складних біологічних середовищах.

Методика роздільного визначення кінетичних параметрів для двоступеневих реакцій гідролізу може бути впроваджена в аналітичну практику лабораторій, що займаються контролем ферментативних процесів, дослідженням активності ферментів та моніторингом стану навколишнього середовища

Отримані результати є корисними для створення супрамолекулярних систем, здатних регулювати швидкість реакцій за допомогою контрольованого вибору середовища (наприклад, типу міцел чи каліксаренових агрегатів).

6. Дотримання академічної доброчесності.

За результатами аналізу змісту дисертаційної роботи та публікацій автора порушення вимог академічної доброчесності виявлено не було. Елементи фальсифікації чи фабрикації тексту в роботі відсутні.

7. Загальні висновки щодо дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота ХАРЧЕНКО Дар'ї Вікторівни «Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія є актуальним, сучасним та завершеним науковим дослідженням, яке виконане на високому науковому рівні, матеріал роботи викладено послідовно, логічно і доступно.

В дисертаційній роботі було вирішено важливу науково-практичну задачу дослідження кінетики реакції гідролізу естерів флуоресцеїну у різних (в тому числі організованих) середовищах та впливу різних чинників на кінетику таких реакцій.

Актуальність дослідження, сучасні експериментальні та теоретичні підходи до вирішення поставлених задач, новизна і практична значимість отриманих результатів не викликають жодних сумнівів.

Здобувач ХАРЧЕНКО Дар'я Вікторівна заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний рецензент,
доцент ЗВО кафедри фізичної хімії
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна,
кандидат хімічних наук, доцент

Олександр ЛЕБІДЬ

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 11:10:50 29.07.2025

Назва файлу з підписом: Рецензія_Лебідь.pdf.asice
Розмір файлу з підписом: 432.4 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Рецензія_Лебідь.pdf
Розмір файлу без підпису: 436.0 КБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: Лебідь Олександр Валентинович
П.І.Б.: Лебідь Олександр Валентинович
Країна: Україна
РНОКПП: 2224800791
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 11:10:39 29.07.2025
Сертифікат виданий: КНЕДП АТ "УКРСИББАНК"
Серійний номер: 4723196C41B46DB6040000004CF90300C67D1100
Алгоритм підпису: ДСТУ 4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис та дані в архіві (розширений) (ASiC-E)
Формат підпису: З повними даними для перевірки (XAdES-B-LT)
Сертифікат: Кваліфікований

Версія від: 2025.02.05 13:00