

Рішення
разової спеціалізованої вченої ради
про присудження ступеня доктора філософії

Здобувачка ступеня доктора філософії Дар'я Харченко, 1997 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила у 2021 році Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна за спеціальністю 102 «Хімія», працює інженером 1 категорії в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна, м. Харків, виконала акредитовану освітньо-наукову програму «Сучасні напрямки розвитку фундаментальної хімії та їх прикладна перспектива» (Сертифікат про акредитацію №1221, дійсний до 01.07.2026 р.).

Разова спеціалізована вчена рада, утворена наказом Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна від « 13 » червня 2025 року № 0114-1/283 у складі:

Голови разової

спеціалізованої вченої ради -

ІВАНОВ Володимир Венедиктович, доктор хімічних наук (02.00.04 – Фізична хімія), професор, професор кафедри хімічного матеріалознавства Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна

Рецензентів -

КИРИЧЕНКО Олександр Васильович, доктор хімічних наук (02.00.04 – Фізична хімія), старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна

ЛЕБІДЬ Олександр Валентинович, кандидат хімічних наук (02.00.04 – Фізична хімія), доцент, доцент кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

Офіційних опонентів -

ЧЕРЕНOK Сергій Олексійович, доктор хімічних наук, (02.00.03 – Органічна хімія), старший науковий співробітник, завідувач відділу хімії макроциклічних сполук Інституту органічної хімії НАН України м. Київ

БРИЛЬОВА Катерина Юріївна, кандидат хімічних наук (02.00.04 – Фізична хімія), старший науковий співробітник Інституту хімії функціональних матеріалів Державної наукової установи «Науково-технологічний Комплекс «Інститут Монокристалів» НАН України»

на засіданні « 18 » серпня 2025 року прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки Харченко Дар'ї на підставі публічного захисту дисертації «Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах» за спеціальністю 102 «Хімія».

Дисертацію виконано у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: Мchedlov-Петросян Микола Отарович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

Дисертацію подано у вигляді спеціально підготовленого рукопису. Зміст, структура та обсяг дисертації відповідають нормативним вимогам пункту 6 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 січня 2022 року № 44 (зі змінами).

Здобувачка має 4 наукові публікації за темою дисертації, з них 3 опубліковані в наукових виданнях, які входять до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 у науковому виданні, включеному на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України, що відповідає вимогам пунктів 8,9 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (зі змінами):

1. Kharchenko, D. V.; Farafonov, V. S.; Cheipesh, T. A.; Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Rodik, R. V.; Kalchenko, V. I. Catalytic Properties of Calixarene Bearing Choline Groups in the Processes of Ester Hydrolysis. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2022**, 58 (5), 363–371. <https://doi.org/10.1007/s11237-023-09752-x>. (Індексується у Scopus, Q3 – прирівнюється до 2х публікацій)
2. Cheipesh, T. A.; Mchedlov–Petrossyan, N. O.; Bogdanova, L. N.; Kharchenko, D. V.; Roshal, A. D.; Vodolazkaya, N. A.; Taranets, Y. V.; Shekhovtsov, S. V.; Rodik, R. V.; Kalchenko, V. I. Aggregates of Cationic Calix[4]Arenes in Aqueous Solution as Media for Governing Protolytic Equilibrium, Fluorescence, and Kinetics. *J Mol Liq* **2022**, 366. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119940>. (Індексується у Scopus, Q1 – прирівнюється до 2х публікацій)
3. Kharchenko, D. V.; Shekhovtsov, S. V.; Cheipesh, T. A.; Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Karazin, V. N. MONONITROFLUORESCINS IN AQUEOUS MEDIA: ACID-BASE EQUILIBRIA, TAUTOMERISM, AND HYDROLYSIS OF DIACETATES. *Ukrainian Chemistry Journal* **2024**, 90 (9), 3–18. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.9.2024.3-18>. (Наукове фахове видання України, більше 2х авторів – прирівнюється до 0,5 публікації)

У дискусії взяли участь (голова, рецензенти, офіційні опоненти, інші присутні) та висловили зауваження:

Офіційний опонент БРИЛЬОВА Катерина Юріївна, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії функціональних матеріалів Державної наукової установи «Науково-технологічний Комплекс «Інститут Монокристалів» НАН України»:

Під час засідання Опонент запитала, чи будуть виражені каталітичні властивості каліксаренів за концентрацій нижчих за критичну, коли вони ще не утворюють агрегати. У відгуку вона наголосила на актуальності дослідження, підкресливши значення організованих систем у хімії, матеріалознавстві та

фармацевтиці, а також важливість використання флуоресцеїнових сполук як зондів у біомедичних дослідженнях. Вона відзначила новизну й цінність результатів, логічність і якість викладу роботи, наявність публікацій у провідних міжнародних журналах і зробила висновок, що здобувачка безумовно заслуговує на присудження ступеня доктора філософії. Її уточнюючі питання не впливають на загальне дуже позитивне враження. Також на обговорення були винесені такі зауваження:

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

Офіційний опонент ЧЕРЕНОК Сергій Олексійович, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу хімії макроциклічних сполук Інституту органічної хімії НАН України м. Київ

Під час засідання Черенок С.О. поставив два запитання: про використання 50% спиртового розчину, який він вважає далеким від природних систем і радить звернути увагу на ДМСО чи менші

концентрації спирту, а також про відсутність у роботі чітко вказаних концентрацій каліксаренів для коректного порівняння. У підсумку він зазначив, що дисертація є актуальною та перспективною, наголосив на важливості досліджень каліксаренів, відзначив високий рівень кваліфікації здобувачки, її впевнені відповіді та глибоке занурення у тему, і заявив про однозначну підтримку присвоєння ступеня доктора філософії. Також на обговорення були винесені такі зауваження:

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_{60} - C_{60} A-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).

Рецензент КИРИЧЕНКО Олександр Васильович, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
Під час засідання Кириченко О.В. зазначив, що під час ознайомлення з дисертацією принципових зауважень у нього не виникло, а питання стосувалися лише технічних моментів, зокрема методів спектрофотометричного аналізу та можливих агрегатів флуоресцеїнових естерів. У відгуку він наголосив на актуальності та значущості роботи, відзначив відкриття для себе супрамолекулярного каталізу й те, що дослідження демонструють каталіз, порівнянний із ферментативними реакціями. Підкреслив завершеність і самодостатність роботи, якість експериментальних результатів, публікації у провідних міжнародних журналах, оригінальність і новизну ідей, а також перспективність практичного застосування. Він розглядає роботу як частину наукової школи кафедри й підсумував, що дисертація повністю відповідає вимогам і авторка безумовно заслуговує на присудження ступеня доктора філософії.

Рецензент ЛЕБІДЬ Олександр Валентинович, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна
Під час засідання рецензент Лебідь О.В. поставив узагальнене питання щодо природи каталітичного ефекту в каліксаренових і міцелярних системах, цікавившись, чи можна для міцел ПАВ виключити вплив на енергетичний стан перехідних комплексів, зокрема за рахунок діелектричних властивостей. У відгуку він зазначив, що рецензія повністю відповідає вимогам і містить оцінку актуальності теми, обґрунтованості вибору об'єктів дослідження, новизни та практичного значення роботи. Підкреслив логічність викладу, високий науковий рівень, академічну доброчесність та відсутність принципових зауважень, окрім дрібних редакційних і граматичних неточностей, які вже не можна виправити. У підсумку він наголосив, що дисертація є сучасним завершеним дослідженням, а її авторка цілком заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з хімії.

Голова разової спеціалізованої вченої ради ІВАНОВ Володимир Венедиктович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімічного матеріалознавства Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

Під час засідання Іванов В.В. поставив кілька уточнюючих запитань: про вплив довжини аліфатичного ланцюга на константи гідролізу, про відмінності у спектральних властивостях звичайного та нітропохідного флуоресцеїну, а також про доцільність використання таких структур у дослідженні, якщо вони не демонструють суттєвих відмінностей. У своєму відгуку він відзначив не лише високу якість дисертації, а й яскраву, експресивну подачу матеріалу здобувачкою, її глибоку обізнаність та високий рівень підготовки. Підкреслив достатній рівень публікацій: три статті у виданнях, що індексуються в Scopus, і одна в *Українському хімічному журналі*, а також належну апробацію роботи. У підсумку він висловив підтримку присудження Дарії Вікторівні Харченко наукового ступеня доктора філософії й зазначив, що голосуватиме «за».

Результати відкритого голосування:

«За» 5 членів ради,

«Проти» 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує Дарії Харченко ступінь доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія».

Відеозапис трансляції захисту дисертації додається.

Голова разової спеціалізованої вченої ради


(підпис)

Володимир ІВАНОВ

