

ВІДГУК

офіційного опонента

Дорошенка Андрія Олеговича

на дисертаційну роботу Дунаєвої Анастасії Романівни

«Полімерні люмінесцентні сенсори на основі флавоноїдів»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми

В останні десятиріччя в хімічному, екологічному та біологічному аналізі інтенсивно розвивається сучасний підхід, заснований на застосуванні хемосенсорів – пристроїв, які сигналізують про наявність цільового аналіту зміною своїх фізико-хімічних характеристик. Відомі електрохімічні сенсори, але найвищу чутливість демонструють оптичні системи, в яких при взаємодії з досліджуваним об'єктом змінюються спектральні характеристики. Беззаперечними лідерами серед оптичних сенсорів є пристрої, в яких аналітичний сигнал формується за рахунок випромінюваної сенсором люмінесценції. Оптимальний склад люмінесцентного хемосенсора для проведення масових аналізів повинен включати власно хемосенсорну сполуку на полімерному носії, лише тоді можливо його повторне багатократне застосування.

Традиційним об'єктом аналізу в різноманітних практично важливих галузях є іони металів, визначення і контроль концентрації яких потребує розробки нових експресних методів, зокрема, заснованих на застосуванні хемосенсорних систем. Іонні сполуки з вмістом катіонів металів широко використовуються в промислових технологіях, вони мають регуляторну функцію в біологічних системах та часто відіграють роль токсикантів у оточуючому середовищі. Окреме значення моніторинг металоіонів набуває в умовах тривалих збройних конфліктів, які є фактором величезного екологічного забруднення навколишнього середовища. Таким чином, аналіз катіонів металів є одною з актуальних проблем сучасної хімічної науки.

В цьому контексті тематика дисертаційної роботи ДУНАЄВОЇ Анастасії Романівни, яка спрямована на вирішення науково-практичної задачі розробки

хемосенсорних полімерних металочутливих композицій на основі похідних кверцетину (3,5,7,3',4'-пентагідроксифлавонолу), відомої люмінесцентної сполуки флавонольного ряду, є беззаперечно сучасною і актуальною.

В дисертаційній роботі проведено синтез різноманітних мономерних гліцидильних похідних кверцетину, отримані епоксидні полімерні композиції на їх основі з різним ступенем зшивки полімерних ланцюгів, оптимізована процедура виготовлення та дослідження лабораторних зразків, люмінесцентні характеристики яких змінюються при взаємодії з катіонами полівалентних металів. Проведені дослідження адгезійної, фотохімічної, біологічної стійкості, експлуатаційних характеристик виготовлених композитів із застосуванням широкого набору лабораторних тестів.

Дослідження виконувалась у відповідності з планами науково-дослідних робіт кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХП» в рамках держбюджетних тематик: «Модифікація полімерних композиційних матеріалів і композиційних систем на їх основі», ДР №0117U004805 та «Дослідження і розробка полімерних композиційних матеріалів з різними функціональними властивостями» ДР №0119U002359.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Положення та висновки, наведені в дисертаційній роботі Дунаєвої Анастасії Романівни в достатній мірі обґрунтовані, адже базуються на використанні широкого набору фізико-хімічних методів дослідження (УФ-спектроскопії, ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням, люмінесцентної та ^1H ЯМР спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії (SEM), розрахунків параметрів розчинності Хансена), комп'ютерного моделювання та сучасних підходів хімії епоксидних полімерних матеріалів. Високі чутливість та експлуатаційні характеристики виготовлених полімерних композицій підкреслюють перспективність їх подальшого практичного застосування.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів проведеного теоретичного моделювання підтверджується результатами відповідних експериментальних випробувань створених в роботі полімерних хемосенсорних композицій.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- вперше синтезовано сітчасті полімери на основі полі(гліцидилових етерів 3,3',4',5,7-пентагідроксифлавону);
- встановлено будову синтезованих сітчастих полімерів та досліджено їх фізико-хімічні, термічні та спектральні властивості;
- вперше одержано прозорі плівки на основі сітчастих флавоноїдвмісних полімерів методом центрифугування з розчинів;
- вперше досліджено вплив бінарного розчинника ацетон/ДМСО на морфологію та особливості формування надмолекулярної структури полімерів та пористості одержаних полімерних плівок на основі сітчастих флавоноїдвмісних полімерів;
- вперше проведено молекулярно-динамічне моделювання взаємодії отриманих сітчастих полімерів з різними іонами металів;
- вперше досліджено зміни спектральних характеристик сітчастих кверцетинвмісних полімерів при утворенні хелатних комплексів із іонами полівалентних металів методами спектрального аналізу та експлуатаційні властивості отриманих полімерних люмінесцентних сенсорів.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Результати досліджень впроваджено:

1. в науково-дослідному інституті хімії при Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна;
2. в навчальний процес Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих наукових працях.

Результати досліджень опубліковані у 11 роботах, серед яких: 3 статті у наукових періодичних виданнях, які індексуються в міжнародній наукометричній базі Scopus, 8 тез доповідей на фахових наукових конференціях високого рівня.

Участь здобувача у роботах, що опубліковані у співавторстві зазначена у дисертаційній роботі.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 8 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 12.01.2022 р. №44.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Дунаєвої Анастасії Романівни складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, показана її наукова і практична цінність, сформульовані мета і задачі дослідження, які необхідно вирішити для її досягнення, описано зв'язок дисертації з науковими планами та темами, приведена апробація дисертаційної роботи і публікації.

В першому розділі описано теоретичні основи створення епоксидних полімерних хемосенсорних композицій на основі похідних флавонолу з чутливістю до іонів полівалентних металів, обґрунтовано актуальність їх аналізу в об'єктах довкілля, наведено огляд сучасних методів виготовлення плівок на основі сітчастих полімерів.

У другому розділі дана характеристика вихідних сполук та полімерних композицій на їх основі, наведені методики синтезу мономерів та виготовлення полімерних плівок, дано перелік фізико-хімічних методів, які застосовані в роботі, наведені параметри квантово-хімічних розрахунків та молекулярно-динамічного моделювання сітчастих полімерних матеріалів, основи визначення стійкості та експлуатаційних характеристик створених композитних зразків.

В третьому розділі описано комп'ютерне моделювання, синтез та спектральні і фізико-хімічні властивості гліцидильних етерів 3,5,7,3',4'-пентагідроксифлаону та сітчастих полімерів на їх основі.

В четвертому розділі досліджено утворення комплексів створених полімерних матеріалів з іонами полівалентних металів.

В п'ятому розділі визначено набір експлуатаційних характеристик плівок розроблених в роботі полімерних хемосенсорних композицій.

Висновки до окремих розділів та загальні висновки за результатами роботи сформульовані чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

В додатках наведені список авторських публікацій та акти впровадження.

Список використаних джерел із 208 найменувань досить повний і включає сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Усі результати, які винесено автором на захист, отримані самостійно і містяться в опублікованих роботах. У роботах, опублікованих у співавторстві, використані ідеї, положення та розрахунки, які є результатом особистих наукових пошуків.

По дисертаційній роботі можна сформулювати наступні запитання та зауваження:

1. Формулювання «методика комп'ютерного синтезу зшитих полімерів» (стор. 50) не є достатньо коректною. У відповідному розділі йдеться про молекулярно-динамічне моделювання процесу утворення епоксидного полімеру.

2. ЯМР-спектрометр AVANCE III (Brucker Biospin GmbH) не є спектрофотометром.

3. Структурні параметри досліджуваних плівок (стор. 60) неможливо визначити за допомогою апарату Сокслета. Даний лабораторний прилад призначений лише для рідинної екстракції твердих зразків.

4. На сторінці 73 і далі за текстом водневі зв'язки не досить коректно характеризуються як фізичні взаємодії, в той час як вони відносяться до хімічних взаємодій.

5. На сторінці 76 вказується, що кореляція між розрахованими величинами та експериментальними даними становила 0,85-0,9. Який обсяг вибірки даних був застосований для розрахунку коефіцієнтів кореляції?

6. На рисунку 3.4 (стор. 81) приведені спектри поглинання кверцетину та гліцидильних етерів в ацетоні в діапазоні 290-320 нм. Яким чином вдалося їх виміряти, адже в цій області ацетон має практично повне поглинання?

7. Технологія виготовлення полімерних плівок (підрозділ 3.6) включала видалення розчинника. А чи не міг би розчинник у цьому випадку виконувати функцію пластифікатора, який би, навпаки, підвищував би проникність плівок для іонів металів? І чи не доцільно було б для підвищення проникності спрямовано використовувати пластифікатори (про які в роботі згадок немає)?

8. На стор. 137 стверджується, що рівень фотостабільності полімеру пов'язаний з рівнем вільних радикалів у зразку, який, свою чергу, обумовлений наявністю залишкових кількостей ініціатору. Яким чином це відноситься до епоксидних полімерів, в синтезі яких ініціатори, які генерують вільні радикали, не використовуються?

Висловлені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дослідження виконано на високому рівні, є актуальним і має високу наукову цінність та практичну значущість.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Дунаєвої Анастасії Романівни «Полімерні люмінесцентні сенсори на основі флавоноїдів», за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-практичну задачу створення хемосенсорних полімерних композицій з чутливістю до іонів полівалентних металів, перспективних для розв'язання проблеми їх хімічного та екологічного аналізу.

Подана дисертаційна робота «Полімерні люмінесцентні сенсори на основі флавоноїдів» Дунаєвої А.Р. відповідає спеціальності 161 – «Хімічні технології та інженерія», відповідає вимогам до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії, а саме вимогам пунктів 6, 7, 8 і 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 12.01.2022 р. №44, а здобувач Дунаєва Анастасія Романівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

Завідувач кафедри органічної хімії
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна, д.х.н, проф.

02.07.2025


Андрій ДОРОШЕНКО

