

Рецензія

на дисертаційну роботу Борисенко А.Ю. «Одержання інтеркальованих біологічно-активними речовинами Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів», представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності «161 Хімічні технології та інженерія».

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Подвійно-шаруваті гідроксиди (ПШГ) (які відомі в англomовній науковій літературі як layered double hydroxides, тобто як шаруваті подвійні гідроксиди) – це суміші двох сумісно осаджених гідроксидів з різними валентностями металів, наприклад, двовалентного цинку та трьохвалентного алюмінію, що досліджені в дисертаційній роботі Борисенко А.Ю. Такі осади за рахунок шаруватої кристалічної структури α -Zn(OH)₂ мають відносно великі «порожнини», що розташовані між гідроксидними шарами. Включення в його решітку катіонів алюмінію призводить до накопичення позитивного заряду, який компенсується домішками аніонів. Така структура матеріалу забезпечує його високу схильність до інтеркаляції, тобто до входження молекул або іонів в міжшаровий проміжок матеріалу. Серед кристалічних тіл особливо схильні до інтеркаляції шаруваті кристали – кристали, в яких зв'язок між атомами в одній площині набагато сильніший, ніж зв'язок між атомами в сусідніх площинах. До таких кристалів належить, наприклад, графіт, глиноподібні мінерали, деякі гідроксиди та оксиди d-металів.

Чому актуально досліджувати подвійно-шаруваті гідроксиди? Тому що це цікаві в практичному сенсі матеріали, які можна використовувати як «контейнер» для інших речовин. Наприклад, біологічно активних, які при збереженні в атмосферних умовах самі по собі (тобто без «контейнера») не є хімічно стійкими. Інтеркальовані ПШГ також можна розглядати як нові функціональні матеріали, оскільки вони можуть володіти новими властивостями і, відповідно, можуть мати якесь нове специфічне використання. От між цими двома ідеями і будувалась дисертаційна робота Анастасії Борисенко. Таке дослідження є безсумнівно актуальним, оскільки розширення знань про можливості інтеркаляції різноманітних речовин у міжшаровий простір подвійних гідроксидів дозволить цілеспрямовано одержувати нові матеріали з пролонгованою дією їх біологічно-активних інтеркалятів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри аналітичної хімії і хімічної технології харчових добавок та косметичних засобів ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» та науково-дослідних робіт МОН України: «Експериментальні і теоретичні закономірності гетерогенних процесів синтезу функціональних фосфатних, гідроксидних та оксидних матеріалів» (2020-2022 р.) та «Дослідження процесів синтезу, властивостей і аналізу харчових добавок, косметичних засобів та їх складових» (2021-2025 р.).

Ступінь обґрунтованості і достовірності одержаних результатів і зроблених висновків.

Ступінь обґрунтованості і достовірності одержаних результатів не викликає сумнівів, оскільки забезпечується використанням сучасних методів досліджень, а саме рентгенофазового аналізу, оптичної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, потенціометричних вимірювань, йодометричного титрування, та гравіметричного методу аналізу. Результати дисертаційної роботи апробовані на семи наукових конференціях, що були проведені в Харкові, Києві, Дніпрі, Вінниці та Львові у 2017-2021 роках.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше визначено, що цинк-алюмінієві ПШГ формується через стадію утворення основної солі, яка у процесі старіння та кристалізації осаду трансформується у ПШГ. Встановлено, що нітрат-інтеркальований цинк-алюмінієвий ПШГ формується через утворення проміжного осаду $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,93}(\text{NO}_3)_{0,27}$, а хлорид-інтеркальований – через утворення осаду $\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_{1,33}\text{Cl}_{0,87}$;
2. Вперше виявлено можливість заміщення молекул кристалізаційної води у структурі цинк-алюмінієвого подвійно-шаруватого гідроксиду молекулами пероксиду гідрогену у кількості до 30 %;
3. Доведено, що найбільший вміст інтеркальованого компонента у цинк-алюмінієвих ПШГ складає (у мас. %): 3,3 для гіпохлориту, 1,6 для дихлорізоціанурату, 4,1 для гіпоброміту, 3,2 для пероксиду гідрогену та 7,5 для персульфату.
4. Досліджено кінетику реакції взаємодії персульфату калію із трийодидом калію, яка використовується в методі йодометричного визначення персульфату. Показано, що перші 10 хвилин реакція має псевдоперший порядок, але потім він змінюється на псевдонульовий, що свідчить про зміну механізму взаємодії.

Публікації.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано чотири статті у фахових наукових виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus.

Практичне застосування отриманих результатів.

Проведені дослідження дозволяють значно розширити асортимент безпечних твердих дезінфектантів на основі гіпохлориту, дихлорізоціанурату, гіпоброміту, пероксиду гідрогену, персульфату, картаміну та його похідних. Такі матеріали можуть знайти своє застосування у медичній, ветеринарній, косметичній та харчовій галузях. Розроблено відповідні принципові технологічні схеми для їх виробництва.

Отримано два акти про впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес університету та для проектування і створення

експериментальної ділянки на підприємстві ПП «Побутпром» для синтезу цинк-алюмінієвого гіпохлорит-інтеркальованого подвійно-шарового гідроксиду. На пілотній установці отримано експериментальну партію цього матеріалу масою 1 кг для проведення тестування на біологічних об'єктах. Мікробіологічні дослідження показали, що отримані зразки мають значну згубну дію на патогенні мікроорганізми. Також встановлено значний позитивний вплив препарату Zn-Al-NaOCl на загоєння опікових ран.

Академічна доброчесність.

Порушень академічної доброчесності в дисертаційній роботі та в наукових публікаціях не виявив. Відповідно до Порядку присудження ступеня доктора філософії, не вважається самоплагіатом використання здобувачем своїх наукових праць у тексті дисертації без посилання на ці праці.

Зауваження:

1) В англійській анотації дисертації використано термін *layered-double hydroxides (LDHs)*, однак в назвах англійських статей здобувачки та багатьох авторів, що наведені в списку літературних джерел дисертації, використано інший термін – «*layered double hydroxides*», що перекладається як шаруваті подвійні гідроксиди. А в тексті дисертаційної роботи здобувачка використовує інший термін – подвійно-шаруваті гідроксиди (ПШГ). Очевидно, що ці три (!) терміни неоднакові. Виникає питання – чому у дисертаційній роботі використано незагальноприйнятий термін?

2) Наукова новизна «роздута» інформацією, що записана у формі анотації, а не результатів. Наприклад, здобувачка в п.1 вказує, що вплив температури, рН синтезу та швидкості подачі реагентів впливають на седиментаційні властивості, вихід, розмір часток та фазовий склад осадів. Чи можна таку заяву вважати науковою новизною? Де тут описані конкретні дані про причини такого впливу?

3) В п.2 наукової новизни вказано, що рН нульового заряду частинок Zn-Al-NO_3 ПШГ близький до 10. Однак ніяких прямих визначень рН точки нульового заряду в дисертаційній роботі не представлено. Здобувачка описує це значення як ймовірне і разом з цим наводить його в науковій новизні як встановлений факт.

4) В п.6 наукової новизни представлені результати кінетичних досліджень реакції персульфату калію із йодидом калію. Вказана швидкість реакції на першому і другому етапі. Однак швидкість реакції залежить від вихідної концентрації реагентів. Чому не були розраховані константи швидкості реакції, які не залежать від обраної концентрації реагентів і є безсумнівною науковою новизною?

5) В додатках наведено два акти впровадження результатів дисертаційної роботи. Однак про них нічого не написано в розділі практичного значення одержаних результатів. Тобто ці акти не свідчать про конкретне

практичне значення?

Висновок.

Наведені зауваження не зменшують наукову і практичну значимість проведених досліджень. Вважаю, що дисертаційна робота Анастасії Борисенко є закінченим науковим дослідженням та містить нові науково обґрунтовані результати, що мають істотне значення для галузі знань з хімічної інженерії. Сукупність отриманих результатів розв'язує наукову та практичну задачу цілеспрямованого одержання нових функціональних матеріалів на основі Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів інтеркальованих різними біологічно-активними речовинами. Дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п.6-9 Порядку присудження ступеня доктора філософії, затвердженого Постановою КМУ № 44 від 12.01.2022 р. та змінами в редакції Постанови КМ № 507 від 03.05.2024 р. Здобувачка Анастасії Борисенко заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань «16 Хімічна інженерія та біоінженерія» за спеціальністю «161 Хімічні технології та інженерія».

Рецензент:

Завідувач кафедри аналітичної
хімії і хімічної технології харчових
добавок та косметичних засобів
ННІ УДХТУ Українського державного
університету науки і технологій,
д.х.н., професор



Микола НІКОЛЕНКО

Підпис проф. Ніколенка М.В. засвідчую:



М.В. Ніколенко