

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу
Борисенко Анастасія Сергіївна

на тему «Одержання інтеркальованих біологічно-активними
речовинами Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія
за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми дисертації.

Подвійно-шаруваті гідроксиди (ПШГ) є перспективними наноматеріалами з унікальними аніонообмінними властивостями, що забезпечує їх широке застосування у водоочищенні, хімічному синтезі, каталізі, сенсориці та оптичних технологіях. Особливий інтерес викликає можливість інтеркаляції біологічно активних аніонів, що відкриває шлях до створення безпечних матриць для контрольованого вивільнення лікарських засобів, косметичних і ветеринарних препаратів. Висока варіативність хімічного складу, морфології та розміру частинок ПШГ досягається зміною умов синтезу, проте механізми формування їх структури, вплив технологічних параметрів та природи інтеркальованих аніонів на властивості кінцевих продуктів залишаються недостатньо дослідженими. Актуальними є питання інтеркаляції специфічних аніонних агентів різної природи та розміру, оптимізації параметрів синтезу для підвищення стабільності та біологічної активності одержаних матеріалів. Дослідження процесів синтезу, взаємозв'язку між умовами проведення реакції та властивостями інтеркальованих ПШГ дозволить розробити новітні біологічно-активні наноматеріали пролонгованої дії з контрольованими характеристиками, що має значний потенціал для медицини, фармації та суміжних галузей.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Вперше практично обґрунтовано теоретичні уявлення про механізм утворення ПШГ, визначено, що Zn-Al ПШГ формується через стадію

утворення подвійно-шаруватої основної солі $Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_{1,93}(NO_3)_{0,27}$ для нітрат-інтеркальованого та $Zn_{0,8}Al_{0,2}(OH)_{1,33}(Cl)_{0,87}$ для хлорид-інтеркальованого (у формулах не наведено кристалізаційну воду), яка у процесі старіння осаду та кристалізації переходить у ПШГ. Виявлено вплив інтеркальованого аніону на механізм протікання цього процесу: визначено, що при інтеркалюванні хлоридом кінець реакції припадає на співвідношення $U(NaOH)/U(Me)=2,27$, надлишок NaOH чітко вказує на паралельне протікання як процесу формування первинної аморфної частки Zn-Al подвійно-шаруватого гідроксиду з захопленням у структуру частки маткового розчину, так і її старіння, тобто кристалізації;

2. Вперше показано вплив температури та рН синтезу, а також швидкості подачі реагентів на седиментаційні властивості, вихід, розмір часток та фазовий склад нітрат-інтеркальованих Zn-Al ПШГ, як матриць для введення біологічно-активних аніонів. Підвищення температури та швидкості подачі реагентів призводить до збільшення кристалічності та підвищення швидкості седиментації. При збільшенні рН вихід зростає, натомість падає при підвищенні швидкості подачі реагентів. Висловлено обґрунтовану гіпотезу про зміну механізму формування ПШГ при температурі 30 °С, що підтверджується різким зниженням швидкості седиментації та стрибкоподібним зниженням розміру часток Zn-Al ПШГ. Аналізом седиментаційних кривих виявлено, що рН нульового заряду частинок Zn-Al- NO_3 ПШГ близький до 10, оскільки седиментація завершується практично повністю до 5 хвилини відстоювання, кінцева товщина шару складає 14,2 % (в порівнянні з 71,4 % для рН 7);

3. Вперше зафіксовано явище ексfolіації Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різноманітними аніонами (гіпохлорит, дихлорізоціанурат, гіпоброміт аніони та у присутності вільного перекису водню), безпосередньо під час синтезу при постійному рН: відносна товщина шару осаду через 30 хвилин відстоювання складає наприклад 94 % від початкової висоти для Zn-Al- NaOCl-8-20. Висловлено гіпотезу, що ексfolіація відбувається внаслідок дії окисників.

4. Вперше синтезовано зразки цинк-алюмінієвих ПШГ інтеркальованих аніонами гіпохлориту, дихлорізоціанурату, гіпоброміту і персульфату.

Шляхом йодометричного титрування визначено вміст активних компонентів: до 3,32 % масових гіпохлориту, до 1,57 % масових дихлорізоціанурату, до 4,10 % масових гіпоброміту, до 7,47 % масових персульфату. Визначено вплив умов синтезу на вміст біологічно-активного компоненту ПШГ та зміну вмісту з часом, визначено біологічну активність найбільш перспективних зразків;

5. Вперше виявлено можливість часткового заміщення молекул кристалізаційної води у структурі подвійно-шаруватого гідроксиду молекулами перекису водню, при синтезі в присутності вільного перекису водню. Вперше синтезовано цинк-алюміній нітратний ПШГ у якому 29,8 % молекул кристалізаційної води заміщено на молекули перекису водню;

6. Визначено порядок реакції персульфату калію із калій йодидом при йодометричному визначенні персульфату при температурі 50 °С та концентрації персульфату 4,4 г/л. Показано, що до 10 хв реакція протікає зі швидкістю $1,8 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·хв. Однак після 10 хв швидкість знижується до $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·хв. Слід зазначити, що на другому відрізку часу реакція має псевдонульовий порядок. Висловлено гіпотезу, що першому відрізку часу реакція характеризується псевдопершим порядком і ймовірно відбувається зміна механізму процесу з гомогенного до гетерогенного.

7. Вперше синтезовано зразки цинк-алюмінієвого ПШГ, інтеркальованого картаміном та його похідними, при проведенні процесу в середовищі водного екстракту прянощі сафлору. Для використання цього ПШГ в якості пігменту визначено кольорові характеристики в системі CIE Lab: a=12, b=53, L=43, S=54. Практична значущість роботи полягає в тому, що отримані експериментальні результати можуть бути використані для реалізації процесів регенерації відпрацьованих зворотноосмотичних елементів та їх модифікації з метою застосування у комерційних установках для отримання абсолютно безпечної, фізіологічно повноцінної води.

Дисертаційна робота виконана відповідно до плану науково-дослідних робіт ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет" та у рамках держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: "Дослідження процесів синтезу, властивостей і аналізу харчових добавок, косметичних засобів та їх складових" (2021–2025 рр., держ. реєстр. № 0121U112071) та "Експериментальні і теоретичні закономірності гетерогенних процесів синтезу функціональних фосфатних, гідроксидних та оксидних матеріалів" (2020–2022 рр., держ. реєстр. № 0120U101971).

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання комплексно дослідити механізм формування та закономірності синтезу Zn–Al подвійно-шаруватих гідроксидів (ПШГ) нітратного типу, визначити оптимальні умови їх одержання, теоретично обґрунтувати та експериментально підтвердити можливість інтеркаляції сполуками активного хлору, бром, перекисними та біологічно-активними органічними аніонами, встановити вплив умов синтезу та природи інтеркальованого аніону на структурно-функціональні характеристики продуктів, а також розробити технологічні схеми їх одержання з оцінкою економічної доцільності виробництва.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Борисенко А.С. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Хімічні технології та інженерія»

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у розвиток наукового напрямку, пов'язаного з дослідженням синтезу та модифікації подвійно-шаруватих гідроксидів (ПШГ) для створення біологічно-активних матеріалів пролонгованої дії. Отримані результати сприяють розвитку хімічних технологій та матеріалознавства, зокрема у галузі одержання функціональних наноструктурованих сполук з контрольованим складом і властивостями, оптимізації процесів інтеркаляції активних компонентів та розробки технологічних рішень для їх практичного використання в медичній, косметичній та ветеринарній сферах.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Борисенко Анастасії Сергіївни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота написана українською мовою. Викладений матеріал відзначається логічною послідовністю, чіткістю та доступністю. Стиль мовлення науково обґрунтований, використані загальноприйняті терміни, що відповідають сучасним стандартам у галузі хімічних технологій та інженерії. Дисертант демонструє глибоке розуміння теми дослідження та вміння зрозуміло та ясно представити результати своєї роботи.

Дисертація складається з вступу, 9 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації 278 сторінок.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, визначено мету та завдання роботи, сформульовано об'єкт та предмет дослідження, описано методи дослідження, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Також зазначено зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами, а також інформацію про апробацію та публікації за темою дисертації та впровадження результатів.

У першому розділі представлено огляд сучасних літературних джерел, у якому розглянуто актуальні наукові уявлення про подвійно-шаруваті гідроксиди (ПШГ), особливості механізму їх утворення, процеси інтеркаляції та спектр перспективних аніонних сполук, здатних модифікувати властивості ПШГ-матриць. Встановлено, що, попри значні наукові досягнення у цій галузі, залишається низка невирішених питань, пов'язаних із синтезом матеріалів на основі ПШГ, які потребують ґрунтовнішого дослідження.

У другому розділі дисертації подано характеристику об'єктів і методів дослідження. Описано методіку проведення експериментів, зокрема наведено перелік використаних вихідних речовин, загальну схему виконання досліджень, експериментальні установки та способи отримання зразків ПШГ. Детально розглянуто методи визначення седиментаційних властивостей, розрахунку виходу продукту, аналізу вмісту активних компонентів у всіх потоках та складання матеріального балансу, а також рН-метричне дослідження механізму утворення ПШГ.

У третьому розділі наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень механізму утворення Zn-Al-нітратного та Zn-Al-хлоридного ПШГ методом рН-метричного титрування. Встановлено послідовність стадій формування ПШГ, яка включає етап утворення подвійно-шаруватої солі. Показано, що стабілізаційний аніон відіграє суттєву роль, впливаючи на швидкість формування кристалічної структури ПШГ.

У четвертому розділі представлено результати дослідження процесу синтезу та властивостей зразків Zn-Al ПШГ, інтеркальованих аніонами солей-прекурсорів, що використовувалися як матриці для подальшого введення біологічно активних аніонів. Дослідження виконувалося із застосуванням рентгенофазового аналізу, візуальних спостережень, аналізу седиментаційних характеристик, мікроскопічних методів та вимірювання розміру частинок за допомогою мікрометра. Гравіметрично було визначено вихід синтезованих зразків і вміст водорозчинних домішок, а також проведено мікробіологічне дослідження окремих зразків.

П'ятий розділ присвячено синтезу та дослідженню характеристик біологічно активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих сполуками активного хлору. Оцінювання проводили за допомогою рентгенофазового аналізу, візуальних спостережень, аналізу седиментаційних властивостей, йодометричного визначення вмісту активного хлору на всіх потоках та залишкової кількості після семи місяців зберігання. Також визначали вихід продукту та вміст відмитих домішок, проводили мікробіологічне дослідження зразків з аніоном гіпохлориту та дихлорізоціанурату. Для зразків, інтеркальованих дихлорізоціануратом, виконано ІЧ-спектроскопічний аналіз.

У шостому розділі подано результати синтезу та дослідження властивостей біологічно активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих сполуками активного бром, зокрема гіпобромітом. Виконано рентгенофазовий аналіз, візуальні спостереження, визначення седиментаційних характеристик, йодометричне визначення вмісту активного бром на всіх потоках та його залишкової кількості після семи місяців зберігання. Також досліджено вихід продукту і вміст відмитих домішок.

Сьомий розділ присвячено процесу синтезу та характеристиці біологічно активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих активними перекисними сполуками, зокрема пероксимолочною кислотою у присутності перекису водню та персульфатом. Дослідження включало рентгенофазовий аналіз, візуальні спостереження, аналіз седиментаційних властивостей, йодометричне визначення вмісту активного компоненту на всіх потоках, гравіметричне визначення виходу продукту та оцінку вмісту відмитих домішок.

У восьмому розділі наведено результати синтезу та вивчення характеристик матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих біологічно активними органічними сполуками - картаміном та його похідними з настою сафлору красильного. Проведено рентгенофазовий аналіз, візуальні спостереження процесу синтезу та визначення кольорових характеристик отриманого пігменту.

Дев'ятий розділ містить опис та принципові технологічні схеми синтезу біологічно активних матеріалів на основі Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різними активними сполуками.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації висвітлені у 11 друкованих роботах, серед них: 4 наукових статті (усі проіндексовано міжнародною наукометричною базою даних Scopus; 7 тез та матеріалів доповідей наукових конференцій.

Науковий рівень публікацій дисертанта знаходиться на високому рівні. Всі принципи академічної доброчесності були дотримані здобувачем під час написання та опублікування наукових праць. Особистий внесок здобувача до публікацій, опублікованих зі співавторами та зарахованими за темою дисертації є вагомими.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1) Представлення інформації в 7 розділах є перевантаженням. Розділ 6 містить лише 6 сторінок і змістовно міг би бути підрозділом.

2) По рукопису є пунктуаційні та граматичні помилки. У формулюванні мети дисертаційної роботи – не зовсім коректне поєднання "конструювання формул", також є формулювання «новітніх» матеріалів, що є занадто узагальненим.

3) Завдання в кінці розділу літературний огляд не узгоджується з завданням у Вступі.

4) Аналіз мети та завдань роботи свідчить про ряд неузгоджень: у меті вжито термін «новітніх матеріалів пролонгованої дії», але жодне із завдань не передбачає безпосередньої перевірки чи підтвердження саме «пролонгованої дії» (наприклад, дослідження вивільнення активних компонентів у часі чи біологічної активності). У меті є “визначення властивостей одержаних речовин”, а в завданнях це явно не прописано. Лише завдання №4 частково торкається цього через “характеристики процесу та властивості”, але без деталізації, які саме властивості (структурні, термічні, біологічні, оптичні тощо) маються на увазі.

5) В пункті новизни 2. Зазначається що підвищення температури до 30 °C змінює механізм формування Zn-Al ПШГ, про що свідчить зниження швидкості седиментації та розміру часток. Чи можете ви пояснити, на підставі яких саме експериментальних або структурних даних зроблений такий висновок про зміну механізму, а не лише про зміну швидкості процесу в межах того ж самого механізму?

6) В тому ж пункті здобувач визначає рН нульового заряду частинок на основі швидкості седиментації та кінцевої товщини осаду. Як ви можете бути впевнені, що саме цей метод дає достовірне значення рН₀, враховуючи, що на швидкість седиментації можуть впливати не лише електростатичні взаємодії, а й агрегація, розмір та форма частинок, а також іонна сила розчину?

7) В пункті новизни 3 здобувач висловлює гіпотезу, що ексфоціація Zn-Al ПШГ під час синтезу при постійному рН зумовлена дією окисників. Яким чином ви відокремили вплив окисно-відновних процесів від можливого впливу змін іонної сили, локального рН у міжшаровому просторі або комплексоутворення аніонів з катіонами шару, які теж можуть призводити до розшарування структури? Чи маєте ви прямі структурні докази, що саме окисники, а не інші фактори, є визначальними в механізмі ексфоціації?

8) Здобувач зазначає, що теоретично сконструювали формули Zn-Al ПШГ, інтеркальованих різними окисними та біологічно-активними аніонами. Яким чином на етапі теоретичного конструювання оцінювали стабільність таких інтеркалятів, враховуючи можливу несумісність активних окисників із гідроксидною матрицею або їх швидку деструкцію у водному середовищі під час синтезу? Чи проводилися розрахунки енергії взаємодії або моделювання міжшарових відстаней, і якщо так, які критерії ви застосовували для прогнозування успішності інтеркаляції?

9) Якщо у розділі 6 про дослідження процесу синтезу та характеристик біологічно-активних матеріалів здобувач вказує, що вони інтеркальовані органічними сполуками, то для повноти та наукової коректності потрібно висвітлити такі біологічні характеристики (біологічна активність, антимікробна дія, антиоксидантна активність тощо. Однак цих даних немає і тому назва розділу не відповідає змісту.

10) С. 113. Як присутність домішкової оксидної фази ZnO могла вплинути на положення та інтенсивність основного піку (2 θ), що відповідає міжплощинній відстані 7,45–7,67 Å, якщо цей пік формально належить шаруватій структурі α -Zn(OH)₂?

11) С. 165 Як можна впевнено довести, що смуга при 700 см⁻¹ у зразку Zn-Al-DCI-8-35 відповідає саме зв'язку N-Cl дихлорізоціанурату, а не є результатом перекриття з коливаннями ґратки Zn-O або іншими низькочастотними вібраційними режимами, характерними для ПШГ

12) С. 167 к ви розрізнили, що виражена антимікробна дія зразків Zn-Al-NaOCl-10-20 та Zn-Al-DCI-8-35 зумовлена саме інтеркальованими активними хлорвмісними видами, а не вивільненням Zn²⁺, зсувом рН чи домішками носія, і чи нормували ви ефект на еквівалент активного хлору порівняно з контрольними розчинами NaOCl?

13) С. 211 Як ви впевнено відрізняли інтеркаляцію картаміну й його похідних у міжшаровий простір Zn-Al ПШГ від простої адсорбції на поверхні частинок, враховуючи одночасну наявність великої долі оксидної фази і міжплощинну відстань 7,24 Å, та як ці два фактори могли вплинути на спостережуване значне знебарвлення маткового розчину та на кінцеві координати в CIE Lab (і їх коректність при перерахунку в RGB: R=134, G=93, B=0)?

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Борисенко Анастасії Сергіївни на тему «Одержання інтеркальованих біологічно-активними речовинами Zn-Al подвійно-шаруватих гідроксидів» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для *хімічної та біоінженерної галузі*. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.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 Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Борисенко Анастасія Сергіївна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Офіційний опонент:

Професор кафедри технології
неорганічних речовин та екології
Українського державного
університету науки і технологій,
д.т.н.



Маргарита СКИБА

Підпис Скиби М.І. засвідчую
начальник відділу кадрів Леся ЦМАКОВА

М.П.

