

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002949

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 30-08-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ ХНУ імені В. Н. Каразіна № 0302-Зк/995 від 16.09.2024 р.



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Марфунін Микита Олексійович

2. Mykyta Marfunin

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-9886-3186

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Сучасні напрямки розвитку фундаментальної хімії та їх прикладна перспектива

Дата захисту: 28-08-2024

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ID 6212

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15.31, 31.15.37.05, 31.15.39, 31.15.47, 31.15.43

Тема дисертації:

1. Формування агрегатів фулерену C70 та коагуляція електролітами в розчинниках різної природи
2. Formation of fullerene C70 aggregates and coagulation in various nature solvents

Реферат:

1. Здебільшого наявні дослідження фулеренів у неводних середовищах стосуються визначення деяких фізико-хімічних параметрів (наприклад, розчинності) та агрегації (структура кластерів, наявність фрактальної структури, розмір агрегатів, оборотність агрегації чи кінетика процесу). Коагуляція фулеренів електролітами у неводному середовищі, на відміну від гідрозолів та водних суспензій, є вкрай мало дослідженою, за цією темою працює лише відносно невелике коло науковців. Отже, метою дисертаційної роботи було виявлення особливостей формування агрегатів фулерену C70 та коагуляції електролітами в розчинниках різної природи. Досліджено особливості агрегації та коагуляції електролітами різних типів фулерену C70 у розчинниках різної природи (з широким діапазоном відносної діелектричної проникності, , можливістю виступати донором водневого зв'язку, кислотністю та основністю, тощо), а також у їх сумішах. Аналіз результатів проведено з використанням класичної та модифікованої теорії ДЛФО. Додатково було вивчено деякі особливості поведінки фулерену C60 у низці систем — як для порівняння з C70, так і для виявлення загальних властивостей фулеренів. Для дослідження було обрано розчини фулеренів у наступних

індивідуальних та змішаних розчинниках: н-гексан, ДМСО, ДМФА, вода, метанол-толуен, н-гексан-метанол, ацетонітрил-толуен, ДМСО-бензен, ДМСО-вода, ацетонітрил-бензен-ДМСО та ДМФА-вода. Для проведення експерименту та обробки результатів використано наступні методи та підходи: 1) Спектрофотометрія (спектроскопія в УФ- та видимій області): для дослідження змін, спричинених сольватацією, агрегацією та коагуляцією отриманих систем. 2) Динамічне розсіювання світла (ДРС): для отримання даних про розміри, електрокінетичні потенціали, а також динаміку їх змін за різних умов. 3) Моделювання діаграм Гамакера у рамках теорії ДЛФО: для визначення констант Гамакера, AFF. Загалом використання ДЛФО дозволяє оцінити значення констант взаємодії фулерен-фулерен (константи Гамакера), виходячи зі значень ПШК та за умов коагуляції в ацетонітрилі та метанолі з 10 % толуену. Отримані значення мають широкий довірчий інтервал і узгоджуються зі значеннями, що отримано іншими авторами. Значення константи Гамакера склали: $(5,8 - 20,2) \times 10^{-20}$ Дж у суміші ацетонітрил-толуен 9 : 1 та $(5,7 - 7,0) \times 10^{-20}$ Дж для гідрозолів фулерену. В той же час, у випадку відбору систем з найбільш надійними результатами, значення AFF склали $(16,0 - 16,6) \times 10^{-20}$ Дж. Аналіз отриманих результатів показав, що у основних розчинниках спостерігається наявність додаткового стабілізуючого фактору, що не врахований класичною ДЛФО. Вірогідно, що таким фактором є структурний фактор, пов'язаний з сильною сольватацією поверхні наночастинок. Це добре узгоджується з уявленнями про взаємодію фулеренів (що є кислотами за Льюїсом) з електронодонорними розчинниками, що добре узгоджується з показаною легкістю отримання дисперсій фулерену у ДМСО, ДМФА та їм подібних розчинниках. Це також підтверджується великими значеннями ПШК золів фулеренів у воді, ДМСО та сумішах, що їх містять. Таким чином, було виявлено ключові особливості формування агрегатів фулерену C70 та їх поведінки в розчинниках різної природи: в воді, метанолі, ацетонітрилі, ДМСО та ДМФА, а також у деяких бінарних та тернарних рідких системах, включаючи коагуляцію органо-, гідро- та органогідрозолів під дією електролітів. Показано, що на коагулятивну стійкість мають вагомий вплив наступні фактори: — Особливості катіонів. Заряд, розмір та можливість делокалізації заряду суттєво впливають на сольватацію і, як наслідок, адсорбцію катіонів на поверхню. Особливу роль відіграють протони, взаємодія яких з поверхнею агрегатів нагадує кислотно-основну взаємодію. — Сольватація поверхні наночастинок фулерену. У присутності основних розчинників поверхня агрегатів фулерену краще сольватована, що підвищує коагулятивну стійкість золів. Практичне використання одержаних результатів: 1) Одержані відомості про електрокінетичні потенціали (в тому числі можливість перезарядження колоїдних агрегатів) можуть бути використані для прогнозування транспортних властивостей та поведінки фулеренів у електрохімічних процесах. 2) Запропоновано метод отримання золів у ДМСО та сумішах ДМСО-вода, які є досить стабільними та нетоксичними, що потенційно може бути використано у медицині. 3) Підхід до оцінювання констант Гамакера, розроблений на прикладі фулеренів, дозволить покращити розуміння та прогнозування стабільності золів інших нановуглецевих структур (вуглецеві нанотрубки, графен, наноалмази).

2. Most of the available studies of fullerenes in non-aqueous media relate to the determination of some physicochemical parameters (for example, solubility) and aggregation (clusters structure, presence of fractal structure, size of aggregates, aggregations reversibility or process kinetics). Coagulation of fullerenes by electrolytes in a non-aqueous environment, in contrast to hydrosols and aqueous suspensions, is extremely poorly researched, and only a relatively small number of scientists works on this topic. Therefore, the aim of the dissertation was to identify the peculiarities of the C70 fullerene aggregates formation and coagulation by electrolytes in solvents of various nature. The peculiarities of C70 fullerene aggregation and coagulation by electrolytes of different types in solvents of different nature (with a wide range of relative dielectric constant, the ability to act as a hydrogen bond donor, acidity and basicity, etc.), as well as in their mixtures, were investigated. The results analysis was carried out using the classical and modified DLVO theory. Also, the C60 fullerene was studied in several systems, both for comparison with C70 and to reveal the general properties of fullerenes. Fullerene C70 was studied in the following solvents and their mixtures: n-hexane, DMSO, DMF, water, methanol-toluene, n-hexane-methanol, acetonitrile-toluene, DMSO-benzene, DMSO-water, acetonitrile-benzene-DMSO and DMF-water. The following methods and approaches were used to conduct the

experiment and process the results: 1) Spectrophotometry (spectroscopy in the UV and visible region): to study the fullerene state changes during solvation, aggregation and coagulation. 2) Dynamic light scattering (DLS): to obtain data on dimensions, surface electrokinetic potentials, as well as the dynamics of their changes under various conditions. 3) Modeling Hamaker diagrams according to the DLVO theory: to determine the Hamaker constants, A_{FF} . In general, the use of the DLVO approach makes it possible to estimate the value of the fullerene–fullerene interaction constants (Hamaker constants), based on the CCC values and under the coagulation conditions in acetonitrile and methanol with 10% toluene. The obtained values have a wide confidence interval and agree with the values obtained by other authors. The values of Hamaker's constant were: $(5.8 - 20.2) \times 10^{-20}$ J in the acetonitrile–toluene mixture 9 : 1 and $(5.7 - 7.0) \times 10^{-20}$ J for fullerene hydrosols. At the same time, for selected systems with the most reliable results, the A_{FF} values are in the range $(16.0 - 16.6) \times 10^{-20}$ J. Obtained results confirmed the presence of an additional stabilizing factor, which is not taken into account by the classic DLVO. It is likely that such a factor is a structural factor associated with strong solvation of the nanoparticle surface. This is in good agreement with the ideas about the interaction between fullerenes (which are Lewis acids) and electron-donating solvents. It is also in agreement with the demonstrated ease of obtaining fullerene dispersions in DMSO, DMF, and similar solvents. The effect is also confirmed by the large CCC values for fullerene sols in water, DMSO and mixtures containing them. Thus, the key features of the formation of C 70 fullerene aggregates and their behavior in solvents of different nature were revealed: in water, methanol, acetonitrile, DMSO, and DMF, as well as in some binary and ternary liquid systems, including coagulation of organo-, hydro-, and organohydrosols by electrolytes. It has been shown that the following factors have a significant influence on colloidal stability: – Properties of the cations. Charge, size, and the possibility of charge delocalization significantly affect cation solvation and, as a result, their adsorption on the nanoparticles surface. A special case is proton, whose interaction with the aggregates surface seems to be similar with acid–base interaction. – Solvation of the fullerene nanoparticles surface. In the presence of basic solvents, the surface of fullerene aggregates is better solvated, which increases the coagulative stability of sols. Practical use of the obtained results: 1) The obtained information on electrokinetic potentials (including the possibility of overcharging colloidal aggregates) can be used to predict the transport properties and behavior of fullerenes in electrochemical processes. 2) An easy obtaining method of stable and non-toxic fullerenes dispersions in DMSO and DMSO–water mixtures is proposed. This method potentially can be used in medicine. 3) The approach to the estimation of Hamaker constants, developed on the example of fullerenes, will allow improving the understanding and prediction of sol stability for other nanocarbon structures (carbon nanotubes, graphene, nanodiamonds).

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

Публікації:

- Mchedlov–Petrossyan N. O., Marfunin M. O. Formation, Stability, and Coagulation of Fullerene Organosols: C70 in Acetonitrile–Toluene Solutions and Related Systems. *Langmuir*, 2021. 37 (23), 7156–7166.
- Mchedlov–Petrossyan N. O., Marfunin M. O., Tykhonov V.O., Shekhovtsov S.V. Unexpected Colloidal Stability of Fullerenes in Dimethyl Sulfoxide and Related Systems. *Langmuir*, 2022. 38 (32), 10000–10009.
- Mchedlov–Petrossyan N.O., Marfunin N.A. Behavior of fullerene C70 in binary organic solvent mixtures as studied using UV–Vis spectra and dynamic light scattering. *Kharkiv University Bulletin. Chemical Series*, 2019. (33), 77–87.
- Mchedlov–Petrossyan N.O., Marfunin M.O, Klochkov V.K., Radionov P.M. Hydrosol of C70 fullerene: synthesis and stability in electrolytic solutions. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2021. 87 (10), 63–73.

- Mchedlov-Petrosyan, N.; Marfunin, M.; Kriklya, N.N. Colloid Chemistry of Fullerene Solutions: Aggregation and Coagulation Liquids 2024, 4, 32-72.

Наукова (науково-технічна) продукція: методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0116U000834; 0222U001940; 0122U001485

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Мчедлов-Петросян Микола Отарович
2. Nikolay Mchedlov-Petrosyan

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-6853-8411

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Міщук Наталія Олексіївна
2. Natalia Mishchuk

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.11

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-9862-4756

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417348

Місцезнаходження: бульвар Академіка Вернадського, буд. 42, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Железний Віталій Петрович

2. Vitaly Zhelezny

Кваліфікація: д. т. н., професор, 05.14.06

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-0987-1561

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Одеський національний технологічний університет

Код за ЄДРПОУ: 02071062

Місцезнаходження: вул. Канатна, буд. 112, Одеса, 65039, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Водолазька Наталія Олександрівна

2. Natalya Vodolazkaya

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-9718-5384

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кириченко Олександр Васильович

2. Alexander Kyrychenko

Кваліфікація: д. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-6223-0990

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Код за ЄДРПОУ: 02071205

Місцезнаходження: майдан Свободи, буд. 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Черановський Владислав Олегович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Черановський Владислав Олегович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Шевченко Андрій Олександрович

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна