Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U003039

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 18-07-2025

Статус: Запланована

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Харченко Дар’я Вікторівна
2. Daria Kharchenko

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0002-7134-1545

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:

Спеціальність за освітою: Хімія

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

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

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 9774

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

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

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

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, 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15, 31.15.27.05, 31.15.27.07

Тема дисертації:

1. Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах
2. Kinetics of Hydrolysis of Esters of Fluorescein Compounds in Organized Solutions

Реферат:

1. Харченко Д. В. Кінетика гідролізу естерів сполук флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах. – Кваліфікаційна наукова праця на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія». – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2025. У дисертації досліджено кінетику гідролізу естерів флуоресцеїнового ряду в організованих розчинах — міцелярних системах і супрамолекулярних агрегатах каліксаренів. Актуальність роботи зумовлена важливою роллю організованих середовищ у модифікації хімічних реакцій, що має значення для біохімії, фармацевтики й матеріалознавства. Метою роботи було з'ясування особливостей гідролізу естерів флуоресцеїну та його нітропохідних у присутності ПАР і каліксаренів. Досліджували гідроліз діацетил- і дилаурилфлуоресцеїну, естерів нітрофлуоресцеїну, а також пара-нітрофенолів у воді, водно-етанольних розчинах та організованих середовищах. Застосовано

спектрофотометрію, потенціометрію, динамічне розсіювання світла. Розроблено метод спектрофотометричного визначення констант швидкості обох стадій двоступеневого гідролізу, що дозволяє аналізувати реакції навіть у складних середовищах. Встановлено, що катіонні ПАР(ЦТАБ, ЦПХ) значно прискорюють гідроліз за рахунок накопичення гідроксид-іонів у шарі Штерна, але надлишок іонів може створювати «відволікаючий ефект». Аніонні ПАР сповільнюють реакцію через електростатичне відштовхування. Вперше показано, що каліксарени з холіновими групами значно прискорюють гідроліз естерів флуоресцеїну, причому подовження алкільного ланцюга каліксаренів від С3 до С12 підвищує ефективність каталізу (до 1800 разів швидше, ніж у воді). Ефективність каталізу каліксаренами підтверджено також для пара-нітрофеніл ацетату, де константа швидкості зростала у 200 разів. Показано, що структура субстрату впливає на доступність реакційного центру: довші вуглеводневі ланцюги пальмітату утруднюють доступ гідроксид-іонів, що знижує швидкість. Доведено критичну роль макроциклічної архітектури каліксаренів: «чверть» каліксарену мала нижчу каталітичну активність, ніж повний макроцикл. Підвищення йонної сили середовища знижує швидкість реакцій через екранування електростатичних взаємодій. Встановлено, що положення нітрозамісника у залишку фталевої кислоти у флуоресцеїнах впливає на кислотно-основні властивості, таутомерну рівновагу й кінетику гідролізу. Так, у воді переважає цвиттеріонна форма, у водно-етанольному середовищі — лактонна. Також було показано, що каліксареновий ефект зберігається і для нітропохідних естерів флуоресцеїну. Практичне значення роботи полягає у можливості використання результатів для розробки нових флуоресцентних зондів, pH-чутливих сенсорів, оптимізації умов реакцій гідролізу в біохімії та фармацевтиці. Дані щодо впливу довжини алкільного ланцюга та електростатичних взаємодій дозволяють створювати супрамолекулярні каталізатори із заданими властивостями. Методика роздільного визначення констант швидкості для двоступеневого гідролізу може бути корисною для аналітичної хімії, контролю ферментативних процесів та моніторингу стану навколишнього середовища. Отримані знання про кислотно-основні рівноваги нітрофлуоресцеїнів сприяють створенню нових зондів для визначення pH у біологічних тканинах, а також розробці систем, що реагують на зміни кислотності середовища. Дисертація викладена на 158 сторінках, містить 13 таблиць, 33 рисунки та 94 літературні джерела.

2. Kharchenko D.V. Kinetics of Hydrolysis of Fluorescein Ester Compounds in Organized Solutions. – Qualification thesis for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 "Chemistry". – V. N. Karazin Kharkiv National University, 2025. The dissertation investigates the kinetics of hydrolysis of fluorescein esters in organized solutions—micellar systems and supramolecular calixarene aggregates. The relevance of the study arises from the significant role of organized media in modifying chemical reactions, which is important for biochemistry, pharmaceuticals, and materials science. The aim of the research was to elucidate the peculiarities of hydrolysis of fluorescein esters and their nitro derivatives in the presence of surfactants and calixarenes. The hydrolysis of diacetyl- and dilaurylfluorescein, nitrofluorescein esters, and para-nitrophenyl esters was studied in water, aqueous-ethanol solutions, and organized media. Spectrophotometry, potentiometry, and dynamic light scattering methods were applied. A spectrophotometric method was developed to determine the rate constants of both stages of the two-step hydrolysis, enabling the analysis of reactions even in complex media. It was established that cationic surfactants (CTAB, CPC) significantly accelerate hydrolysis due to the accumulation of hydroxide ions in the Stern layer, although an excess of ions may create a "distraction effect." Anionic surfactants slow the reaction via electrostatic repulsion. For the first time, it was demonstrated that calixarenes with choline groups markedly accelerate the hydrolysis of fluorescein esters, with the elongation of the alkyl chain from C3 to C12 increasing catalytic efficiency (up to 1800 times faster than in water). The catalytic efficiency of calixarenes was also confirmed for para-nitrophenyl acetate, where the rate constant increased 200-fold. It was shown that the substrate structure affects the accessibility of the reaction center: longer hydrocarbon chains of palmitate hinder hydroxide ion access, reducing the reaction rate. The critical role of the macrocyclic architecture of calixarenes was proven: a "quarter" of the calixarene exhibited lower catalytic activity than the complete macrocycle. Increasing the ionic strength of the medium decreases the reaction rate due to the screening of electrostatic interactions. It was established that the position of the nitro substituent in the phthalic acid residue of fluoresceins

affects acid-base properties, tautomeric equilibrium, and hydrolysis kinetics. In water, the zwitterionic form predominates, while the lactone form is favored in aqueous-ethanol media. It was also shown that the calixarene effect persists for nitro derivatives of fluorescein esters. The practical significance of the work lies in the potential application of the results for developing new fluorescent probes, pH-sensitive sensors, and optimizing hydrolysis conditions in biochemistry and pharmaceuticals. The data on the influence of alkyl chain length and electrostatic interactions enable the design of supramolecular catalysts with tailored properties. The method for separately determining the rate constants of the two-step hydrolysis can be useful in analytical chemistry, enzymatic process control, and environmental monitoring. The acquired knowledge on the acid-base equilibria of nitrofluoresceins contributes to the development of new probes for pH determination in biological tissues, as well as the design of systems that respond to environmental pH changes. The dissertation comprises 158 pages, including 13 tables, 33 figures, and 94 references.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

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:

- Cheipesh, T. A.; Kharchenko, D. V.; Taranets, Y. V.; Rodik, R. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Poberezhnyk, M. M.; Kalchenko, V. I. Reaction Rates in Aqueous Solutions of Cationic Colloidal Surfactants and Calixarenes: Acceleration and Resolution of Two Steps of Fluorescein Diesters Hydrolysis. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 2020, 606. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.125479.
- 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.
- 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.
- Kharchenko, D. V; Shekhovtsov, S. V; Cheipesh, T. A.; Mchedlov-Petrossyan, N. O.; Karazin, V. N. MONONITROFLUORESCEINS 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.

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

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0116U000834, 0119U002532, 0122U001485

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

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

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

Ідентифікатор ORCHID 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, 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Брильова Катерина Юріївна
2. Kateryna Brylova

Кваліфікація: к. х. н., с.д., 02.00.04

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0002-8903-4922

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23759880

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Черенок Сергій Олексійович

2. Serhii Cherenok

Кваліфікація: д. х. н., с.д., 02.00.03

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0003-1736-3062

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 5, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Академічний

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кириченко Олександр Васильович
2. Oleksandr Kyrychenko

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

Ідентифікатор ORCHID 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, 4, Харків, Харківський р-н., 61022, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лебідь Олександр Валентинович
2. Oleksandr Lebid

Кваліфікація: к. х. н., доц., 02.00.04

Ідентифікатор ORCHID ID: 0000-0001-5175-816X

Додаткова інформація:

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

Код за ЄДРПОУ: 02071205

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

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Сектор науки: Університетський

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Іванов Володимир Венедиктович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Іванов Володимир Венедиктович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Шевченко Андрій Олександрович
Реєстратор	УкрІНТЕІ

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності

Юрченко Тетяна Анатоліївна