

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Лагути Анни Миколаївни** «Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

1. Актуальність обраної теми, її зв'язок із державними чи галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки й техніки.

Розчини гідрофільних прямих міцел колоїдних поверхнево-активних речовин мають значний практичний потенціал поряд з іншими організованими розчинами. Всебічне дослідження таких систем є основним напрямком досліджень кафедри фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Дослідження кінетики реакцій в міцелярних розчинах викликає особливий інтерес не тільки завдяки використанню міцел як ефективного інструменту для регулювання швидкості реакцій, але і з точки зору застосування при вивченні структури і динаміки нанодисперсних агрегатів у розчинах, а також виявлення факторів, які впливають на швидкість і механізм різних хімічних реакцій. Зокрема, по ряду подібних властивостей міцелярні розчини можуть виступати альтернативою токсичних та вогнебезпечних органічних розчинників.

Не зважаючи на те, що кінетичні міцелярні ефекти вивчаються вже впродовж багатьох років, вони є актуальною проблемою сьогодення через низку невирішених теоретичних питань, які забезпечать їх раціональне використання. Зокрема, відома низка різноманітних моделей, які описують вплив міцелярних розчинів на константу швидкості реакцій, проте до цього часу не було проведено порівняння їх застосовності для різних реакцій і різних зарядних типів міцел ПАВ. Тому дисертаційна робота **Лагути Анни Миколаївни** «Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах» є актуальною.

Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в рамках держбюджетних тем «Наносистеми та нанопорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № д/р 0116U000834, та «Нано- та мікророзмірні ліофільні та ліофілізовані самоасоційовані системи: використання у сучасних технологіях та біомедицині», № д/р 0117U004966.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, їх достовірність і новизна.

Дисертаційна робота Лагути Анни Миколаївни виконана на високому науковому рівні. Достовірність отриманих наукових результатів та висновків, що виносяться на захист, забезпечено коректним використанням сучасних експериментальних фізико-хімічних методів дослідження (абсорбційна

спектрофотометрія, метод динамічного розсіювання світла, потенціометрія) та методик обробки експериментальних результатів, а також співставленням одержаних результатів з літературними даними. Результати апробовано на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях та опубліковано у фахових українських та міжнародних виданнях.

Таким чином, наукові положення, тлумачення результатів і висновки, сформульовані в дисертації, є обґрунтованими і достовірними.

3. Наукова новизна отриманих результатів.

Наукова новизна дисертаційного дослідження Лагути А. М. полягає в тому, що встановлено нові характеристики впливу організованих розчинів на основі колоїдних поверхнево-активних речовин на кінетику реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами. Проведено порівняння застосовності кінетичних моделей Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної до опису міцелярних ефектів катіонних, аніонних, цвітеріонних та неіонних ПАР для реакцій нуклеофільного приєднання до катіонних та аніонних барвників. Вперше встановлено, що:

- аніонні барвники 3,3'-динітрофенолсульфоталеїн, бромфеноловий синій та бромкрезоловий пурпурний вступають у реакцію нуклеофільного приєднання з водою у кислому середовищі;
- константи швидкості реакції нуклеофільного приєднання води до 3,3'-динітрофенолсульфоталеїну у кислому середовищі залежать від рН;
- вплив полярності на швидкість взаємодії гідроксид іона з іонами трифенілметанових барвників підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда;
- аніони Br^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, N_3^- та $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}^-$ зменшують ступінь зв'язування аніонних трифенілметанових барвників катіонними та цвітеріонними міцелами за рахунок перезарядження поверхні міцел, що приводить до зменшення кінетичного міцелярного ефекту.

Одержано значення констант іонного обміну HO^- з рядом аніонів за псевдофазною іонообмінною моделлю.

Проведено порівняння застосовності кінетичних моделей Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної до опису міцелярних ефектів катіонних, аніонних, цвітеріонних та неіонних ПАР для реакцій нуклеофільного приєднання до катіонних та аніонних барвників, що уточнює існуючі відомості про кінетичний міцелярний ефект.

Вперше показано, що катіонні головні групи міцел ПАР зменшують локальну концентрацію реакційноздатних міцелярно-зв'язаних іонів HO^- внаслідок їх сильної асоціації (електростатичного притягіння); запропоновано термін «відволікаючий ефект».

4. Значущості висновків здобувача для науки і практики, можливі конкретні шляхи використання результатів дослідження.

Завдяки тому, що:

- використано аніонний трифенілметановий барвник – нітрофеноловий фіолетовий – як новий реагент для дослідження міцелярних ефектів у розчинах та факторів, які впливають на швидкість реакцій нуклеофільного приєднання;
- встановлено основні закономірності зміни константи швидкості реакції під дією міцел ПАР, які дозволяють прогнозувати вплив міцелярних розчинів на інші реакції нуклеофільного приєднання та використовувати їх як середовища для проведення реакції, що відповідає принципам зеленої хімії;
- обробка результатів за моделями Пішкевича, Березіна та псевдофазною іонообмінною показала, що для опису одержаних експериментальних даних та пояснення кінетичних міцелярних ефектів остання є більш придатною;
- показано, що для міцел катіонної ПАР, разом із концентруванням іона NO_3^- у шарі Штерна, відбувається зменшення їх реакційної здатності за рахунок електростатичної взаємодії з головними групами катіонної ПАР; такий ефект повинен враховуватися при поясненні впливу міцел катіонних ПАР для процесів за участю гідроксид іона;
- результати аналізу кінетичних характеристик реакції між нітрофеноловим фіолетовим та гідроксид іоном у розчинах поверхнево-активних речовин, доцільно ввести в навчальний процес кафедри фізичної хімії в рамках дисципліни «Прогнозування поведінки екосистем та кінетика процесів у розчинах», що викладається студентам 4 курсу хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за освітнім рівнем бакалавр;

Робота має **наукове та практичне** значення і може бути рекомендована науковцям при вивченні кінетики реакцій в організованих розчинах.

5. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях із врахуванням встановлених вимог.

Основний зміст дисертації висвітлено в 8 статтях, опублікованих у реферованих фахових наукових виданнях, із них 3 – у журналах, що представлені в наукометричній базі Scopus («Coloration Technology», «International Journal of Chemical Kinetics», «Journal of Molecular Liquids»), та 5 – у «Віснику Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна», а також 16 тезах доповідей на конференціях.

Як напрямок наукових досліджень, так і зміст дисертації відповідають вимогам паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.

6. Зміст і оформлення дисертаційної роботи.

Дисертація складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (246 найменувань) та 4 додатків. Робота викладена на 240 сторінках (у тому числі додатки на 19 сторінках), містить 62 рисунки та 33 таблиці.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета і задачі дослідження, наведено відомості про наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, а також про особистий внесок здобувача, апробацію результатів, публікації і структуру дисертації.

У **першому розділі** розглянуто та проаналізовано літературні відомості стосовно розчинів та міцел ПАР, моделей міцелоутворення, термодинаміки міцелоутворення, будови прямих міцел ПАР, залежності значення критичної концентрації від довжини вуглецевого ланцюга, температури, органічних розчинників та іонної сили розчину, а також явищ сольобілізації та сольватохромії у розчинах ПАР. Також представлено основні характеристики міцел, необхідні для подальшого розгляду їх впливу на кінетику хімічних реакцій, та відомі на момент виконання дослідження аспекти впливу міцел на швидкість реакцій. Звертається увага на основні кінетичні міцелярні моделі, а саме Пішкевича, Менгера та Портного, Березіна та псевдофазну іонообмінну Бантона та Ромстеда.

У **другому розділі** докладно описано характеристики використаних реактивів та їх очистку, обладнання та посуд, а також методики проведення експерименту, зокрема методику приготування вихідних та робочих розчинів. Наведено основні розрахункові співвідношення, що використовувалися для обробки експериментальних результатів.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження кінетики реакцій трифенілметанових барвників з водою та гідроксид іоном у водному середовищі, а також кислотно-основні та спектральні характеристики нітрофенолового фіолетового. Для дослідження кінетичних міцелярних ефектів зазвичай використовують реакції лужного гідролізу естерів та знебарвлення катіонних барвників трифенілметанового ряду. З метою розширення уявлень щодо впливу міцел на швидкість реакцій необхідно проводити пошук інших типів реакцій як стандартних процесів. Це робить доцільним детальний розгляд аніонного барвника нітрофенолового фіолетового та реакцій нуклеофільного приєднання за його участю, винесений майже як окремий розділ дисертації. Наведено спектральні характеристики та поведінку нітрофенолового фіолетового у органічних розчинниках та воді. Досліджено кислотно-основні рівноваги нітрофенолового фіолетового у водному середовищі. Цікавим є встановлений автором факт, що моноаніони тетрабром- та дибромдиметилфенолсульфогталеїну також знебарвлюються у кислому середовищі, це має практичне значення оскільки ці барвники використовуються як індикатори, а зміна значення інтенсивності поглинання призводить до похибки визначення значень pK_a . Наведено аргументоване пояснення вибору нуклеофілів для проведення дослідження кінетичних міцелярних ефектів. Оцінено

гідрофобність барвників на основі значень коефіцієнта розподілу між водою та октанолом, розрахованих у програмі KowWin.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження впливу водно-органічних систем на кінетику реакцій нуклеофільного приєднання гідроксид іона до іонів деяких трифенілметанових барвників. Увага автора привернена до дослідження ефекту середовища тому, що, по-перше, він є одним із основних факторів впливу міцел ПАР на кінетику реакцій, по друге, міцелярні системи можуть виступати альтернативою токсичних та вогнебезпечних органічних розчинників. Показано, що вплив полярності розчинника у цілому підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда.

Кількісна оцінка одержаних залежностей за рівнянням Скетчарда показала, що для опису впливу складу змішаного розчинника недостатньо однієї лише діелектричної проникності, як характеристики полярності розчинника. Висновок щодо впливу водно-органічних систем автором зроблено на основі розрахунків, проведених за кореляційними рівняннями, які враховують внесок сольватохромних параметрів полярності розчинника Райхардта та Камлета–Тафта. Показано, що в більшості досліджених систем специфічна сольватація вносить основний вклад у зміну констант швидкості в залежності від складу розчинника.

У **п'ятому розділі** наведено закономірності впливу цетилтриметиламоній броміду, натрій додецилсульфату, Бридж-35 та 3-(диметилдодециламоній)-пропансульфонату на константи швидкості реакцій нуклеофільного приєднання гідроксид іона та води до іонів трифенілметанових барвників. Використання води як нуклеофілу, поряд із гідроксид іоном, дозволило наочно продемонструвати один із факторів впливу міцел – ефект концентрування. Наведено теоретичне обґрунтування впливу міцел ПАР на константу швидкості реакції. Зокрема досліджено вплив іонів трифенілметанових барвників на міцелоутворення ПАР. Встановлено, що при концентрації барвника, що дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ М, у розчині значно зменшується значення критичної концентрації міцелоутворення ДСН, ЦТАБ та Бридж-35.

У **шостому розділі** наведено результати дослідження регулювання кінетичного міцелярного ефекту доданим інертним електролітом. Автором встановлено, що вплив інертного електроліту пов'язаний не тільки з витісненням гідроксид іона з міцелярної псевдофази, а й зі зміною ступеня зв'язування барвника міцелами ПАР. На основі значень дзета-потенціалу, такий ефект пояснено надмірною адсорбцією аніонів солі на поверхні катіонних та цвітеріонних міцел, що приводить до зменшення значення поверхневого потенціалу або навіть до перезарядження поверхні міцели.

У **сьомому розділі** проведено кількісний аналіз впливу міцел на кінетику реакцій на основі моделей: Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної Бантона та Ромстеда. Ці моделі відомі вже майже півстоліття, але їх застосовності до різних реакцій та різних зарядних типів міцел ПАР є актуальною задачею і сьогодні, оскільки до цього часу їх використовували переважно для опису каталітичного ефекту катіонних ПАР на реакції лужного гідролізу естерів та знебарвлення барвників. Проведений аналіз дозволив не тільки пояснити кінетичні залежності, а й виявити недоліки цих моделей. Вперше, виявлено зменшення реакційної здатності іонів HO^- , зв'язаних

катіонними міцелами, що містять тетраалкіламонієві групи; для пояснення такого ефекту запропоновано уявлення про "відволікаючий ефект" за рахунок їх електростатичної асоціації з катіонними головними групами.

Автореферат дисертації повністю відповідає змісту роботи і є достатньо інформативним.

Дисертація Лагути Анни Миколаївни «Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах» є завершеною і цілісною науковою роботою. Мета дисертаційного дослідження досягнута. Завдання виконані. Робота добре та акуратно оформлена. Висновки узгоджуються з отриманими результатами.

Загальна оцінка роботи – позитивна.

Разом з тим, при знайомстві з дисертаційною роботою та авторефератом виникли деякі питання та зауваження:

- 1) В роботі усюди наведено значення експериментально отриманих величин без похибок, крім того, в табл. 3.3 константи швидкості мають різну розмірність - s^{-1} і $хв^{-1}$, що ускладнює їх співставлення між собою.
- 2) Який фізичний зміст має значення відносної діелектричної проникності шару Штерна іонних міцел та поверхневого шару неіонних міцел, що було визначено у роботі для ультрамікрогетерогенних систем, якими є міцелярні розчини ПАР?
- 3) Як особливий випадок у роботі відмічена система «катіонна ПАР – іон NO_2^- », для пояснення закономірностей кінетики в якій запропоновано уявлення про «відволікаючий ефект», що виникає за рахунок електростатичної взаємодії гідроксид іонів з катіонними головними групами ПАР. Чи буде проявлятися відволікаючий ефект для реакцій інших нуклеофілів у міцелах катіонних ПАР? Чи є у літературі дані, які підтверджують це твердження?
- 4) Відповідно до моделей Березіна та Бантона–Ромстеда вплив колоїдних ПАР на швидкість реакцій визначається зв'язуванням барвників з міцелами з їх подальшою локалізацією у шарі Штерна. Як співвідносяться розміри іонів трифенілметанових барвників з товщиною шару Штерна?
- 5) Оскільки в роботі досліджуються реакції барвників з двома нуклеофілами, то бажано було б проведення дослідження реакцій одного й того ж барвника з двома нуклеофілами.
- 6) У дисертації наведено запропоноване вперше рівняння, яке описує рН-залежність реакції нуклеофільного приєднання з водою у кислому середовищі (стор. 88). Проте його виведення відсутнє як у тексті дисертації, так і у статті автора, позначеної номером [100] у списку використаних джерел.

Зазначені зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи. У цілому слід зазначити, що дисертантом проведений великий об'єм експериментального дослідження. Достовірність

експериментальних даних не викликає сумніву. Автор демонструє знання сучасних методик і теоретичних уявлень, вміння аналізувати та співставляти експериментальні данні.

7. Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю експериментальних даних, рівнем виконання, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертаційна робота **Лагути Анни Миколаївни** «Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах», повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладених у «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, зі змінами, внесеними згідно, з Постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року) та регламентуючим документам Міністерства освіти і науки України, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:
головний науковий співробітник
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
імені Л. М. Литвиненка НАН України,
доктор хімічних наук, професор



В.І. Рибаченко

Підпис проф. В.О. Рибаченка засвідчую:
Учений секретар ІнФОВ НАН України
к.ф.-м.н.



Н.М. Качалова