

## 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 дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами.***

Керування перебігом хімічних процесів у розчинах є однією із ключових задач фізичної хімії. Зараз з цією метою широко використовуються організовані розчини, основним типом яких є міцелярні розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). Міцели можуть зв'язувати реагенти виступаючи при цьому нанореакторами, та змінювати швидкість реакцій. Вплив міцел на швидкість бімолекулярних реакцій у розчинах визначається концентрацією обох реагентів у міцелярній псевдофазі, а також властивостями їх мікрооточення. На кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна проводяться систематичні дослідження міцелярних розчинів ПАР. Проте цікавим є розширення області досліджень. У ролі зондів для дослідження властивостей організованих розчинів та їх впливу на рівновагу та кінетику хімічних реакцій застосовуються барвники трифенілметанового ряду, особливо катіонні. Важливим є пошук аніонних трифенілметанових барвників зі зручним для проведення кінетичного експерименту значенням константи швидкості реакції нуклеофільного приєднання. Тому дисертаційна робота ЛАГУТИ Анни Миколаївни «Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах» є актуальною.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в рамках держбюджетної теми «Наносистеми та нанопорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № держреєстрації 0116U000834, та держбюджетної теми «Нано- та мікророзмірні ліофільні та ліофілізовані самоасоційовані системи: використання в сучасних технологіях та біомедицині», № держреєстрації 0117U004966.

### ***2. Обґрунтованість 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, забезпечена коректним використанням сучасних експериментальних фізико-хімічних методів дослідження та методик проведення теоретичних розрахунків, а також співставленням одержаних результатів з літературними даними. Результати апробовано на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях та опубліковано у фахових українських

та міжнародних виданнях. Як напрям наукових досліджень, так і зміст дисертації відповідають вимогам щодо паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.

**3. Наукове і практичне значення отриманих результатів.** Барвники трифенілметанового ряду широко застосовуються для дослідження властивостей організованих розчинів та закономірностей їх впливу на рівновагу та кінетику хімічних реакцій. Проте в роботі Лагути А.М. дослідження впливу міцел різного зарядного типу на кінетику реакцій барвників з нуклеофілами дістало подальший розвиток за рахунок використання різних нуклеофілів, у тому числі води, а також дослідження аніонних трифенілметанових барвників зі зручним для проведення кінетичного експерименту значенням константи швидкості реакції нуклеофільного приєднання.

Лагутою А. М. вперше встановлено, що аніонні барвники 3,3'-динітрофенолсульфогфталейн, бромфеноловий синій та бромкрезоловий пурпурний вступають у реакцію нуклеофільного приєднання з водою у кислому середовищі, встановлено механізм рН-залежності константи швидкості цих реакцій. Також вперше запропоновано уявлення про те, що катіонні головні групи міцел ПАР зменшують локальну концентрацію реакційно-здатних міцелярно-зв'язаних іонів  $\text{HO}^-$  внаслідок їх сильної асоціації (електростатичного притягіння); введено термін «відволікаючий ефект».

У дисертаційній роботі проведено порівняння застосовності існуючих кінетичних моделей до опису міцелярних ефектів катіонних, аніонних, цвітеріонних та неіонних ПАР для реакцій нуклеофільного приєднання до катіонних та аніонних барвників. Проведений аналіз дозволив уточнити існуючі уявлення про кінетичний міцелярний ефект.

Кількісно охарактеризовано вплив міцел на константу швидкості реакцій за моделями; вплив інертних 1,1-електролітів на кінетичний міцелярний ефект за псевдофазною іонообмінною моделлю. Одержані значення констант іонного обміну між іоном  $\text{HO}^-$  та рядом аніонів за моделлю ПІО суттєво доповнили літературні дані.

Розширено уявлення щодо регулювання впливу міцел на швидкість реакції доданим інертним електролітом, зокрема встановлено, що аніони  $\text{Br}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  та  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{COO}^-$  при концентрації, що дорівнює 0,4 М, можуть приводити до інгібування кінетичного міцелярного ефекту катіонної та цвітеріонної ПАР для реакцій за участі аніонного барвника.

Цікавим та новим є дослідження впливу складу водно-органічного середовища на швидкість взаємодії гідроксид іона з іонами трифенілметанових барвників. Автором встановлено, що вплив полярності на швидкість цих реакцій підпорядковується правилам Х'юза–Інгольда.

Методом динамічного розсіювання світла досліджено вплив барвників на значення критичної концентрації міцелоутворення ПАР у водному розчині.

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

Крім наукового, робота має і практичне значення. Практичне значення роботи пояснюється, перш за все, широким використанням організованих

розчинів. Дослідження кінетичних міцелярних ефектів сприяє використанню міцел як ефективного інструменту для регулювання швидкості реакцій, а також виявленню факторів, які впливають на швидкість і механізм різних хімічних реакцій. Знайдені закономірності зміни константи швидкості реакції під дією міцел ПАР дозволяють прогнозувати вплив міцелярних розчинів на інші реакції нуклеофільного приєднання та використовувати їх як середовища для проведення реакції, що відповідає принципам зеленої хімії.

Висновок про зменшення реакційної здатності іона  $\text{NO}^-$  при концентруванні у шарі Штерна за рахунок електростатичної взаємодії з головними групами катіонної ПАР має не тільки наукове, а і практичне значення. Такий ефект повинен враховуватися при поясненні впливу міцел катіонних ПАР.

Результати розрахунків констант швидкості реакції, а також експериментальні дані, необхідні для таких розрахунків, впроваджено 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.

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

За матеріалами дисертації опубліковано 8 статей. З них 3 – у журналах, що реєструються в міжнародній наукометричній базі Scopus («Coloration Technology», «International Journal of Chemical Kinetics», «Journal of Molecular Liquids»), та 5 – у «Віснику ХНУ імені В. Н. Каразіна», а також тези 16 доповідей на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях.

Автореферат дисертації та опубліковані роботи відображають основний зміст дисертаційної роботи та відповідають встановленим вимогам.

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

#### ***6. Зміст і оформлення дисертаційної роботи.***

Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних 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** детально обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета і задачі роботи, надано відомості про наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, а також про особистий внесок здобувача, апробацію результатів, публікації і структуру дисертації.

**Перший розділ** є теоретичною основою дисертаційної роботи. У ньому розглянуто класичні уявлення про розчини ПАР, про явища міцелоутворення та сольобілізації, проаналізовано найсучасніші літературні дані. Особлива увага приділяється сольватохромії у міцелярних розчинах ПАР, впливу міцел ПАР (ефекту середовища та ефекту концентрування) на швидкість реакцій. Також

аналізуються моделі, що описують вплив міцел на швидкість реакції – модель Пішкевича, псевдофазна модель Менгера та Портного, псевдофазна іонообмінна модель Бантона та Ромстеда. Проте жодна з моделей не є загально визнаною. Літературний огляд пояснює основи тих процесів, що представлені в роботі, дуже грамотно, детально, що важливо для сприйняття роботи і підтверджує грамотність автора і коректність постановки експерименту.

**У другому розділі** описано експериментальну частину роботи. Наведено інформацію про використані реактиви та їх очищення, обладнання та посуд; описано методики фізико-хімічних вимірювань та приготування розчинів, а також наведено основні розрахункові співвідношення, що використовувалися для обробки експериментальних даних. Велика увага приділяється виведенню формул для розрахунку констант швидкості для кінетично оборотних та необоротних реакцій. Застосовувались методи: спектрофотометричний, динамічного розсіювання світла та потенціометричний.

**Третій розділ** роботи присвячений «попередньому» дослідженню властивостей барвників та їх взаємодії з нуклеофілами у водному середовищі та в органічних розчинниках (без додавання ПАР). Особлива увага приділяється спектральним, кислотно-основним та кінетичним характеристикам синтезованого на кафедрі фізичної хімії 3,3'-динітрофенілсульфоталеїну (нітрофеноловий фіолетовий, НФФ), який у водному розчині існує переважно в формі моноаніона чи діаніона. Моноаніон є сильнішою кислотою Льюїса, ніж діаніон НФФ та моноаніон бромфенолового синього, та активніше вступає в реакцію нуклеофільного приєднання з водою. Цікавим є близькість констант іонізації НФФ (дві  $-\text{NO}_2$  групи) та бромфенолового синього БФС (чотири атоми Br). Показано, що реакція приєднання іона  $\text{HO}^-$  до  $\text{НФФ}^{2-}$  є реакцією другого порядку (за умови надлишку гідроксид іона підкорюється рівнянням для реакцій першого порядку), оборотною, але в присутності надлишку нуклеофілу перебігає до кінця. Швидкість реакції  $\text{НФФ}^-$  з молекулою води залежить від рН.

Автором проведено пошук нуклеофілів, які вступають реакції з трифенілметановими барвниками. Досліджено реакції барвників з азид та фторид іонами, проте зроблено висновок, що у водному середовищі вони практично не взаємодіють з катіонними барвниками. Цікавий підхід до вивчення кінетики ФФ, який в воді практично не розчиняється. Показано, що присутність 0,1 об.% етанолу, як вихідного розчинника барвника, не має суттєвого впливу на значення константи швидкості.

Проведена оцінка гідрофобності барвників на основі значень коефіцієнта розподілу між водою та 1-октанолом, який може бути визначений експериментально, або розрахований за алгоритмом. Барвники розміщено в ряд за зменшенням їх гідрофобності:  $\text{BZ}^+ > \text{ФФ}^{2-} > \text{MЗ}^+ > \text{МФ}^+ > \text{НФФ}^- > \text{НФФ}^{2-} \approx \text{НФМ}^{2-}$ . Карбінол є менш полярний за катіонний барвник і більш полярний за аніонний.

**У четвертому розділі** дисертаційної роботи наведено результати дослідження впливу полярності середовища на кінетику реакцій трифенілметанових барвників різного зарядного типу з гідроксид іоном. Було зроблено припущення (в подальшому воно не підтвердилося), що водно-

органічні системи можна розглядати як модельні системи при дослідженні впливу середовища в мицелярних розчинах ПАР. Згідно з експериментальними даними при збільшенні вмісту органічного компонента для аніонних барвників спостерігається уповільнення реакції, а для катіонного – прискорення, що узгоджується з правилами Х'юза–Інгольда та даними по гідрофільності барвників. Показано, що для опису впливу середовища недостатньо врахування діелектричної проникності. У більшості досліджених систем основну роль грає специфічна сольватація.

**П'ятий та шостий** розділи присвячені безпосередньо мицелярним розчинам. Досліджувані барвники зв'язуються з мицелами ПАР. У випадку іонних ПАР процес зв'язування відбувається за рахунок гідрофобної взаємодії та електричних сил, ступінь зв'язування мицелами залежить від зарядного типу ПАР. Катіонні барвники зв'язуються мицелами ПАР будь якого типу, ступінь зв'язування збільшується в ряду ЦТАБ < Бридж-35 < ДМДАПС < НаДС. Для аніонних ступінь зв'язування збільшується в протилежному напрямку.

Найімовірнішим місцем розташування іонів барвника є шар Штерна іонних мицел та поверхневий шар неіонних. Нуклеофіли ( $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) також розподіляються між об'ємною фазою і мицелярною псевдофазою. Для мицел катіонних ПАР відбувається концентрування  $\text{HO}^-$  у шарі Штерна; мицели аніонних ПАР, навпаки, відштовхують  $\text{HO}^-$ . Концентрація  $\text{H}_2\text{O}$  у поверхневому шарі дещо знижується у порівнянні з об'ємною фазою. Розподіл реагентів між водною фазою і мицелярною псевдофазою приводить до того, що реакція відбувається одночасно в обох фазах. Відмінність константи швидкості у водній фазі та мицелярній псевдофазі  $k_w$  і  $k_m$  відображає ефект середовища.  $k_{obs}$  є ефективною величиною, яка визначається значеннями констант швидкості в кожній із фаз, а також констант розподілу реагентів. Залежності  $k_{obs} - c(\text{ПАР})$  були вивчені для мицелярних розчинів чотирьох ПАР різного зарядного типу та семи реакцій: негативно заряджених  $\text{НФФ}^{2-}$ ,  $\text{ФФ}^{2-}$  та позитивно зарядженого  $\text{МФ}^+$  з іоном  $\text{HO}^-$  та негативно заряджених  $\text{НФФ}^-$ ,  $\text{НФМ}^{2-}$  і позитивно заряджених  $\text{МЗ}^+$  і  $\text{БЗ}^+$  з водою. Спільним для одержаних залежностей  $k_{obs} - c(\text{ПАР})$  є вихід на плато значень  $k_{obs}$  у мицелярному середовищі, за винятком трьох систем.

Для інтерпретації мицелярного ефекту було визначено константу швидкості реакції у мицелярній псевдофазі та оцінено ступінь зв'язування реагентів мицелами. Для цього було використано моделі Пішкевича, Березіна та псевдофазну іонообмінну (ПІО) модель Бантона та Ромстеда.

Цікавим є встановлений вплив барвників на процес мицелоутворення. Показано, що в присутності досліджуваних трифенілметанових барвників мицелоутворення відбувається при нижчій концентрації ЦТАБ, НаДС та Бридж-35, ніж ККМ у чистій воді.

Також Автором було проведено дослідження впливу аніонних ПАР з різною довжиною вуглеводневого радикалу на константу швидкості. Зміщення максимуму поглинання відбувається тільки в розчинах децилсульфату та додецилсульфату.

Результати дослідження впливу інертних електролітів з менш гідрофільним, ніж  $\text{HO}^-$  аніоном, ( $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaN}_3$ , натрію саліцилат та калію бензоат) на швидкість реакцій  $\text{FF}^{2-}$  та  $\text{HFF}^{2-}$  з  $\text{HO}^-$  у розчинах ПАР різного зарядного типу представлено в **шостому розділі** роботи. Показано, що додавання інертних електролітів до розчинів Бридж-35 і  $\text{NaДС}$ , що слабо зв'язують аніони  $\text{FF}^{2-}$ ,  $\text{HFF}^{2-}$  та  $\text{HO}^-$ , приводить до збільшення константи швидкості реакції і прискорення реакцій внаслідок прояву первинного сольового ефекту. Для ЦТАБ та ДМДАПС у присутності електроліту спостерігається прискорення реакцій у передміцелярній області та уповільнення після певної концентрації ПАР, починаючи з якої барвник солубілізується міцелами. Електроліт, з одного боку, прискорює реакцію за рахунок первинного сольового ефекту у водній та уповільнює реакцію в міцелярній псевдофазі внаслідок витіснення іонів  $\text{HO}^-$  із шару Штерна.

Для систем  $\text{HFF}$  та  $\text{FF}$  в міцелярних розчинах ДМДАПС та ЦТАБ додавання 0,4 М аніонів з великою адсорбційною здатністю ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Sal}^-$ ,  $\text{Bnz}^-$  та  $\text{N}_3^-$ ) приводить до перезарядки поверхні міцели і вивільнення аніона барвника. Спостерігається прискорення реакції в середовищі за рахунок первинного сольового ефекту.

У **сьомому розділі** проведено кількісну оцінку одержаних залежностей  $k_{obs} - c(\text{ПАР})$  та впливу інертних електролітів на міцелярний ефект на основі найпоширеніших у літературі моделей: Пішкевича, Березіна та псевдофазної іонообмінної. Обробка результатів за вищевказаними моделями показала, що кінетичні моделі, основані на псевдофазній моделі міцелоутворення, найбільш придатні для пояснення кінетичних міцелярних ефектів. Використання реакції дианіона нітрофенолового фіолетового з гідроксид іоном дозволило перевірити застосовність кінетичних міцелярних моделей до опису уповільнюючого ефекту катіонних міцел.

Наведені значення  $P_{Dye}$  узгоджуються з концепцією гідрофобності барвників: за зменшенням значення  $P_{Dye}$  для неіонного Бридж-35 барвники розміщуються в ряд:  $\text{BЗ}^+ > \text{FF}^{2-} > \text{МЗ}^+ > \text{МФ}^+ > \text{HFF}^- > \text{HFM}^{2-} > \text{HFF}^{2-}$ , який співпадає з рядом барвників, розташованих у порядку зменшення гідрофобності.

Цікавим результатом роботи є виявлене зменшення реакційної-здатності зв'язаних іонів  $\text{HO}^-$  катіонними міцелами; як можливе пояснення запропоновано "відволікаючий ефект" за рахунок їх електростатичної асоціації з катіонними головними групами.

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

1. На думку автора з посиланням на літературні джерела [172,195] у передміцелярній області вмісту ПАР у розчині присутні 1 – агрегати солі «барвник–ПАР», 2 – змішані міцели та 3 – бульбашки повітря, стабілізовані ПАР. Автор ілюструє це рис. 7 автореферату. Дані ДРС потребують пояснення.
2. У роботі наведено цікаві результати дослідження впливу аніонних ПАР з різною довжиною вуглеводневого радикалу на константу



швидкості. Зміщення максимуму поглинання відбувається в розчинах децилсульфату та додецилсульфату. Використовувалися розчини однакової концентрації 0,02М. Як розмір міцел, їх кількість, та солнобілізація залежать від вуглеводневого радикалу?

3. У дисертації майже відсутні технічні помилки, але робота читається важко. Можливо частину експериментальних даних можна було б не наводити, залишивши висновки та узагальнення.
4. В якій мірі висновки дисертації можуть бути поширеними на інші нуклеофіли та субстрати у міцелярних середовищах?

Зазначені зауваження не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи. В цілому слід зазначити, що дисертантом виконаний великий об'єм досліджень. Достовірність експериментальних даних не викликає сумніву. Автор демонструє знання сучасних методик і теоретичних уявлень, вміння аналізувати та співставляти експериментальні данні.

Дисертаційна робота ЛАГУТИ Анни Миколаївни «Кінетика реакцій трифенілметанових барвників з нуклеофілами в організованих розчинах», є завершеним і цілісним дослідженням. Основний зміст дисертації повністю висвітлений в авторефераті, статтях, опублікованих у фахових виданнях, та тезах доповідей. Мета роботи досягнута. Завдання виконані. Висновки повністю узгоджуються отриманими результатами.

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 № 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 – **Лагута Анна Миколаївна** заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Доцент кафедри фізичної хімії Київського  
національного університету  
імені Тараса Шевченка,  
кандидат хімічних наук, доцент

Підпис доц. М.Л. Малишевої засвідчую:  
Вчений секретар НДЧ



М.Л. Малишева

Н.В. Караульна

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ  
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР НДЧ  
КАРАУЛЬНА Н.В.  
до.08.2019р.