

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Рощиної Катерини Володимирівни «Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

1. Актуальність дисертаційної теми 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). В присутності міцел ПАР змінюються швидкість хімічних реакцій та положення рівноваги у розчинах. Для опису міцелярних ефектів у кінетиці реакцій у розчинах існують певні кінетичні моделі, які, однак, не мають універсальної застосовності.

Трифенілметанові індикаторні барвники широко застосовуються як універсальні зонди для вивчення властивостей організованих розчинів, а також їх впливу на рівноважні та кінетичні характеристики перебігу реакцій. Найчастіше з цією метою використовується реакція приєднання гідроксид іону до іонів, у вигляді яких ці барвники існують у розчинах. Проте ці дослідження потребують продовження і розвитку.

Тому тема дисертаційної роботи Рощиної Катерини Володимирівни «Міцелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників», в якій проведено дослідження кінетики реакції приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників (аніонних, катіонних) у розчинах ПАР різного типу та виявлені закономірності впливу властивостей барвників, поверхнево-активних речовин та інертних солей на кінетику реакції знебарвлення є безумовно актуальною.

Робота виконувалась згідно планам науково-дослідних тем і є частиною планових досліджень, що проводяться на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна в рамках держбюджетної теми «Фізико-хімічні процеси у рідкофазних середовищах різних типів, що містять нанорозмірні частинки та супрамолекулярні ансамблі», № держреєстрації 0112U008338.

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

Дисертаційна робота Рощиної Катерини Володимирівни виконана на високому науковому рівні. Застосування сучасних фізико-хімічних методів дослідження дозволило одержати достовірні експериментальні результати та зробити достатньо обґрунтовані наукові висновки.

Достовірність отриманих наукових результатів та висновків, що виносяться на захист, забезпечена коректним використанням сучасних експериментальних фізико-хімічних методів дослідження (спектрофотометрія, ІЧ- та ЯМР-

спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, рН-метрія, мас-спектрометрія), а також співставленням одержаних результатів з літературними даними, апробацією результатів на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях та публікацією даних в українських та англомовних міжнародних фахових виданнях.

Крім наукового робота має і практичне значення. Матеріали дисертації можуть бути використані для прогнозування зміни швидкості реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників у певних міцелярних системах та в присутності індиферентних електролітів. Це дає можливість зробити більш раціональним використання цих барвників як зондів для вивчення інших організованих систем. Результати дослідження реакції приєднання гідроксид іону до 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну свідчать про те, що реакція приєднання OH^- іонів до аніона барвника перебігає дуже активно, що можна використовувати як тест на присутність води, яка міститься у органічних розчинниках навіть у слідових кількостях.

Результати дослідження впроваджено у навчальний процес на хімічному факультеті ХНУ імені В. Н. Каразіна.

3. Наукова новизна дисертаційної роботи Роциної К.В.

В дисертаційній роботі Роциної К.В. розширено уявлення про вплив міцелярних розчинів ПАР різного типу та добавок індиферентних електролітів на швидкість реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до карбокатионних центрів трифенілметанових барвників як катіонного та аніонного зарядного типу.

Проведено систематичне дослідження впливу міцелярних ПАР різного типу (катіонного, аніонного, неіонного та цвтеріонного) на швидкість реакції приєднання гідроксильного іону до індикаторних трифенілметанових барвників. Для вивчення було обрано як катіонні барвники (кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений, брильянтовий зелений, фуксин основний), так і аніонні (бромфеноловий синій, фенолфталеїн, фуксин кислий, 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїн).

Перевірено застосовність моделі міцелярного каталізу Пішкевича, яка зараз широко використовується у подібних дослідженнях. Показано, що значення параметрів цієї моделі, які отримують із залежності констант швидкості реакції від концентрації ПАР, не відповідають їх фізичному змісту. Зміну констант швидкості реакції від концентрації ПАР пояснено розподілом барвника між водною та міцелярною фазами, з урахуванням електростатичних та гідрофобних взаємодій, а також іонним обміном аніонів у шарі Штерна міцел.

Проведено систематичне дослідження впливу індиферентних електролітів (NaBr , NaCl , NaClO_4 , NaI) на константи швидкості реакції приєднання гідроксильного іону до іонів деяких трифенілметанових барвників у міцелярних середовищах.

В роботі вперше запропоновано використання 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну як аніонного зонда у міцелярних середовищах. Досліджено кінетичні закономірності реакції цього барвника з гідроксид іоном та його кислотно-основні властивості.

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

За результатами дисертаційної роботи опубліковано 17 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (у тому числі у міжнародних журналах *J. Molecular Liquids* та *Coloration Technology*) та 11 тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних конференцій.

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

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

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

Проведені дослідження дозволили встановити основні закономірності впливу мицелярних розчинів ПАР різного типу та добавок індиферентних електролітів на швидкість реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до карбокатионних центрів трифенілметанових барвників як катіонного так і аніонного зарядного типу. Матеріали дисертації можуть бути використані для прогнозування зміни швидкості реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників у певних мицелярних системах та в присутності індиферентних електролітів. Це дає можливість зробити більш раціональним використання цих барвників як зондів для вивчення інших організованих систем.

6. Зміст і оформлення дисертаційної роботи.

Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 187 сторінок. Дисертація містить 83 рисунка та 23 таблиці. Список використаних літературних джерел містить 205 найменувань.

У вступній частині дана загальна характеристика роботи, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукову новизну отриманих результатів та їх теоретичне значення і практичну цінність одержаних результатів. Зазначено особистий внесок здобувача.

У першому розділі дисертантом наведено огляд сучасної, переважно іноземної, наукової літератури за темою дисертації, в якому систематизовано відомості властивості розчинів ПАР, про фізико - хімічні основи мицелярного каталізу. Особлива увага в літературному огляді приділяється аналізу факторів, що впливають на реакційну здатність в мицелярних розчинах та існуючим кінетичним моделям реакцій в цих розчинах.

Огляд літератури вміщує досить інформативний матеріал. На підставі огляду літературних джерел за темою дисертаційної роботи сформульовано мету досліджень та визначено завдання для її досягнення.

У другому розділі наведені методики синтезу, приготування розчинів та проведення вимірювань. Наведено формули та характеристики досліджуваних

речовин. Також ретельно описано колоїдно-хімічні, фізико-хімічні і фізичні методи, які використані в роботі, та умови проведення дослідів. Ця глава має значний обсяг, але це виправдано, оскільки автором вивчаються досить складні речовини.

Третій розділ присвячений дослідженню швидкості реакції приєднання гідроксид іону до катіонних трифенілметанових барвників в присутності ПАР різного типу. Реакція барвників КФ, МЗ, БЗ з гідроксид іоном прискорюється в розчинах, що містять неіоногенні ПАР (ТХ100, Бридж-35), катіонні (ЦТАБ), а також цвітеріонну ДМДАПС.

Аналіз отриманих у роботі залежностей констант швидкості реакції приєднання гідроксид іону до трифенілметанових барвників від концентрації ПАР був зроблений на основі уявлень про розподіл реагентів між водою та мицелярною псевдофазою, а хімічна реакція з утворенням продуктів відбувається одночасно як у воді, так і у мицелах.

Рівноважний розподіл барвника між водою та мицелами, кількісно описується константою зв'язування K . Зв'язування катіонних барвників мицелами визначається двома факторами: гідрофобністю іонів R^+ і зарядом поверхні мицел. Значення K тим більше, чим менше розчинність барвника у воді та чим вище його гідрофобність. У результаті зв'язування з ПАР катіони барвників локалізуються у шарі Штерна мицел і локальна діелектрична проникність навколо катіона барвника стає нижче, а іонна сила – вище, ніж у водній фазі розчину. Це приводить до прискорення реакції знебарвлення катіонних барвників КФ, МЗ та БЗ при додаванні неіонних ПАР.

Рівноважний розподіл гідроксид іонів між водою та шаром Штерна мицел описується константою рівноваги іонного обміну та залежить від спорідненості іонів до мицелярної поверхні та від її заряду. Концентрація гідроксид іонів на поверхні мицел катіонної ПАР буде вище, а на поверхні мицел аніонної ПАР – нижче, в порівнянні з їх концентрацією на поверхні мицел неіоногенної ПАР. Концентрування іонів OH^- на поверхні мицел ЦТАБ забезпечує додаткове прискорення реакції.

Збільшення концентрації $NaBr$ у системі, що містить катіонну ПАР ЦТАБ, приводить до зменшення швидкості реакції КФ, що пояснюється зменшенням концентрації гідроксид іонів у шарі Штерна, екрануванням поверхневого потенціалу та стисненням подвійного електричного шар при додаванні солі. Це веде до зменшення ефекту концентрування аніонів навколо мицели. При дослідженні впливу природи аніону показано, що зниження константи швидкості реакції у присутності солей відбувається у порядку: $ClO_4^- > I^- > Br^- > Cl^-$, що співпадає з ліотропному ряду, який побудовано у порядку збільшення здатності аніонів до адсорбції на мицелярній поверхні. Таким чином, при додаванні електроліту його аніони заміщують іони OH^- у шарі Штерна мицел, що знижує значення $[OH^-]_m$ у місці локалізації барвника та веде до гальмування реакції.

Для взаємодії барвників КФ, МЗ, БЗ та БФС з гідроксид іоном проведена перевірка застосовності теорії Пішкевича про стехіометричну взаємодію між молекулою ПАР та субстратом. Встановлено, що ця модель не відповідає експериментальним даним.

Четвертий розділ присвячений дослідженню кінетики реакції лужного

гідролізу *n*-нітрофенілпальмітату (ПНФП) у розчинах мицелярних ПАР різного типу. *n*-нітрофенілпальмітат є гідрофобною сполукою, що повністю зв'язується мицелами. Було встановлено, що реакція омилення підпорядковується кінетичному рівнянню псевдопершого порядку.

При збільшенні концентрації мицел неіоногенної ПАР Тритон Х-100 швидкість реакції омилення ПНФП практично не змінюється.

У присутності аніонних мицел ДСН реакція омилення *n*-нітрофенілпальмітату практично повністю гальмується внаслідок відштовхування гідроксильних іонів від негативного заряду на поверхні мицел.

В присутності мицел катіонної ПАР ЦТАБ спостерігається збільшення швидкості реакції зі зростанням концентрації ЦТАБ, але при великих концентраціях ЦТАБ відбувається незначне її зниження, що пояснюється конкуренцією іонів OH^- та Br^- у шарі Штерна.

П'ятий розділ дисертації присвячений дослідженню взаємодії аніонних трифенілметанових барвників фуксину кислого, бромфенолового синього та фенолфталеїну з гідроксид іоном в присутності ПАР різного типу.

Зі зростанням концентрації неіонних ПАР ТХ-100 та Бридж-35 спостерігається зниження константи швидкості для барвників БФС та ФФ, яке автор пояснює локалізацією барвників у шарі Штерна з більш низькою, ніж у воді, діелектричною проникністю, що у разі реакції між іонами однакового заряду веде до гальмування реакції.

Додавання ЦТАБ відбувається асоціація аніонів БФС та ФФ з поверхнево-активними катіонами ЦТАБ, що приводить до зниження ДП мікрооточення барвника та до збільшення концентрації OH^- іонів у шарі Штерна. У випадку як БФС, так і ФФ, переважає вплив першого з двох протилежно діючих факторів. Тому зі збільшенням концентрації ЦТАБ у системі спостерігається зниження швидкості знебарвлення БФС та ФФ.

В присутності мицел цвітеріонної ПАР ДМДАПС аніони барвників через електростатичну взаємодію локалізуються в області розташування позитивно зарядженого четвертинного атому азоту у молекулі ДМДАПС, спостерігається зменшення константи швидкості реакції БФС та ФФ.

З мицелами аніонних ПАР аніонні барвники БФС, ФК та ФФ не зв'язуються.

При обговоренні механізмів взаємодії барвників з ПАР автором враховується різна гідрофільність барвників. Гідрофільний барвник ФК лише у незначній мірі зв'язується з мицелами цих ПАР, залишаючись переважно у водній фазі, а фенолфталеїн є гідрофобним та практично не розчиняється у воді. Тому вихідний розчин фенолфталеїну був приготовлений у мицелярному розчині неіонної ПАР ТХ-100. Таким чином, при додаванні ПАР іншого типу утворювалися змішані мицели.

Шостий розділ присвячений дослідженню реакції взаємодії 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфогфталейну з гідроксид іоном.

З метою одержання аніонного трифенілметанового барвника, який швидко взаємодіє з гідроксид іоном, автором був синтезований 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфогфталейн, електроніоакцепторні нітрогрупи якого створюють позитивний заряд на центральному атомі карбону барвника та полегшують приєднання нуклеофільного реагента. Барвник 3,3',5,5'-

тетранітрофенолсульфоталеїн може бути названий нітрофеноловим малиновим –НФМ.

Значна частина шостого розділу дисертації присвячена дослідженню структури та властивостей 3,3',5,5'-тетранітрофенолсульфоталеїну, що має само по собі велике наукове значення. Кристалографічні параметри та координати атомів були надані на зберігання до Кембріджського Кристалографічного центру.

Показано, що центральний атом карбону цього барвника фактично є сильною кислотою Льюїса і вступає в реакцію нуклеофільного приєднання гідроксид іонів дуже активно, реакція приєднання OH^- іонів до аніона НФМ перебігає при взаємодії барвника навіть із водою, яка міститься у слідових кількостях у органічних розчинниках, що може бути використано як тест на її присутність. Дані підтверджуються за допомогою електронних, ^{13}C ЯМР та електроспрей спектрів.

В присутності катіонної ПАР ЦТАБ реакція знебарвлення НФМ прискорюється, що пояснюється концентруванням гідроксид іонів у шарі Штерна міцел. Включення аніонів НФМ до міцел підтверджується формою спектрів поглинання у міцелярному розчині ЦТАБ.

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

1. Доречно було б більш детально розглянути питання щодо повноти зв'язування іонів барвників з однойменно зарядженими поверхнями міцел.

2. Чому міцели ЦТАБ не тільки не захищають тетранітрофенолсульфоталеїн від реакції з іоном OH^- , як у разі бромфенолового синього, а навіть суттєво прискорюють цю реакцію?

3. Чому для фуксина основного, на відміну від інших катіонних барвників, в міцелах ЦТАБ не відбувається прискорення швидкості реакції?

4. В якій мірі висновки дисертації можуть бути поширеними на інші нуклеофіли та субстрати у міцелярних середовищах?

Відмічені зауваження не впливають на високу загальну оцінку дисертаційної роботи.

Оцінюючи дисертаційну роботу Роциної Катерини Володимирівни в цілому, можна констатувати, що вона є завершеним і цілісним дослідженням, в якому розв'язано важливу наукову задачу – встановлено основні закономірностей впливу міцелярних розчинів ПАР різного типу та добавок індиферентних електролітів на швидкість реакції нуклеофільного приєднання гідроксид іону до карбкатіонних центрів трифенілметанових барвників як катіонного такі аніонного зарядного типу. Основний зміст дисертації повністю висвітлений в авторефераті, статтях, опублікованих у фахових виданнях, та тезах доповідей. Мета роботи досягнута. Висновки повністю узгоджуються з отриманими результатами.

Дисертантом виконаний великий об'єм досліджень. Роціна К.В. демонструє знання сучасних методик і теоретичних уявлень, вміння аналізувати та співставляти експериментальні дані.

Автореферат дисертації та опубліковані роботи відображають основний зміст дисертаційної роботи.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертація Рощиної Катерини Володимирівни «Мицелярні ефекти в кінетиці реакцій нуклеофільного приєднання до карбонієвих іонів трифенілметанових барвників», повністю відповідає вимогам п.11, п.12, п.13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року № 567, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор – Рощина Катерина Володимирівна безумовно заслуговує на присудження 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

М.Л.Малишева

Підпис доц. М.Л.Малишевої засвідчую:

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР НДЧ
КАРАУЛЬНА Н.В.
17.07.2013

