

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Харченко Анастасії Юріївни** «Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія.

Розчини поліелектролітів у добрих розчинниках належать до унікального класу ліофільних колоїдних розчинів, разом з міцелярними розчинами поверхнево-активних речовин (ПАР) та мікроемульсіями. Необхідним інструментом дослідження міцел є індикаторні барвники, які сольобілізуються міцелами і виступають у ролі молекулярних зондів. Інтерес до асоціатів «барвник – полііон» зумовлено тим, що невеликі органічні молекули, зокрема барвники, можуть використовуватися для вивчення або модифікації функцій організованих систем на основі поліелектролітів. Комплекси барвників з полііонами використовуються для створення рН-сенсорів, біосенсорів, фотоактивних мікрокапсул, титрування розчинів поліелектролітів. Для цілеспрямованого використання асоціатів «барвник – полііон» необхідно володіти якомога більш повною інформацією про характеристики взаємодії між барвником та поліелектролітом та про властивості барвника, зв'язаного полііоном.

До теперешнього часу протолітичні властивості барвників, зв'язаних полііонами, були вивчені недостатньо. Це може бути пов'язано з більш комплексним впливом дисперсної системи на основі поліелектролітів на барвник порівняно з міцелами. Тому, порівняльне дослідження поведінки хромофорних реагентів у розчинах поліелектролітів та в міцелярних розчинах ПАР, а також вивчення впливу іонних і неіонних добавок на протолітичні рівноваги барвників у цих системах, є актуальними задачами. Крім того, важливим є аналіз можливості застосування індикаторного методу до вивчення гідрофобних колоїдних систем на основі фулеренів та фулеренолів, оскільки поверхня таких колоїдних частинок функціонально подібна до поверхні поліелектролітних клубків чи міцел поверхнево-активних речовин.

З огляду на згадане вище, висока актуальність наукової тематики дисертаційної роботи **Анастасії Юріївни Харченко** жодного сумніву не викликає, адже в ній виявлено особливості впливу полііонів сильних аніонних та катіонних поліелектролітів на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах. Визначено відмінності впливу поліаніонів, міцел аніонних поверхнево-активних речовин і колоїдних частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів на кислотну силу катіонних індикаторних барвників.

Достовірність даних, отриманих **А.Ю. Харченко**, беззаперечно є дуже високою, адже автор використовує низку сучасних експериментальних методів дослідження, серед яких: потенціометричний, спектрофотометричний та метод флуоресцентної спектроскопії, метод динамічного розсіювання світла, віскозиметричний.

Обґрунтованість висновків й інших положень дисертації забезпечена старан-

ним і всебічним обговоренням отриманих результатів з широким залученням літературних даних.

Наукові результати, що складають основу кандидатської дисертації **Анастасії Юріївни Харченко**, достатньо повно опубліковані у 5 статтях у спеціалізованих фахових виданнях: 2 статті – в журналі, що реєструється в міжнародній базі Scopus («Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects»), та 3 статті – у «Віснику ХНУ ім. В. Н. Каразіна». За матеріалами дисертації також опубліковано тези 21-ї доповіді на вітчизняних і міжнародних фахових наукових конференціях високого рівня. Таким чином, ступінь апробації роботи, що рецензується, також є достатньо високою.

Робота виконана згідно планових досліджень, що проводились упродовж декількох років на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна в рамках держбюджетних тем «Наносистеми та нанопорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № держреєстрації 0116U000834, та «Нано- та мікророзмірні ліофільні та ліофілізовані самоасоційовані системи: використання у сучасних технологіях та біомедицині», № держреєстрації 0117U004966.

Дисертація викладена на 229 сторінках машинописного тексту, вміщує 71 рисунок і 24 таблиці, складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку літературних посилань з 218 першоджерел та додатків обсягом 20 сторінок.

У переліку умовних позначень наведено абрєвіатури, які були використані у тексті дисертаційної роботи. У вступі розкрито актуальність вибраної тематики наукових досліджень, показано їх зв'язок з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету і задачі дослідження, які необхідно було вирішити для її досягнення, подано відомості про об'єкт, предмет та методи досліджень, представлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, внесок в дисертаційну роботу особисто здобувача та основних співавторів її публікацій, апробація роботи, відомості про публікації за результатами наукових досліджень, структуру і об'єм дисертаційної роботи. У першому розділі наведено огляд літератури, у якому подано загальну характеристику поліелектролітів у водних розчинах; розглянуто поняття гнучкості макромолекул, концентраційні режими розчинів поліелектролітів; наведено способи представлення розмірів полііонів; стисло розглянуто застосування методу динамічного розсіювання світла для визначення коефіцієнтів дифузії і розмірів макромолекул; розглянуто взаємодії між полііонами та індикаторними барвниками у водних розчинах, зокрема явище метакромазії. Також представлено методологію визначення протолітичних властивостей індикаторних барвників в колоїдних системах на прикладі аніонних міцелярних систем. Другий розділ містить інформацію про використані матеріали та реагенти, а також обладнання. Описано методику проведення експерименту, зокрема методику приготування розчинів поліелектролітів, поверхнево-активних речовин, барвників. У третьому розділі представлено результати дослідження індикаторним методом змішаних дисперсних систем на основі аніонної поверхнево-активної речовини: вода – додецилсульфат натрію – бутанол-1 – хлорид натрію та

вода – додецилсульфат натрію – пентанол-1 – хлорид натрію. У четвертому розділі розглянуто особливості поведінки катіонних водорозчинних індикаторних барвників в колоїдному розчині сильного аніонного поліелектроліту 4-стиренсульфонату натрію, зокрема при зміні відношення концентрації поліелектроліту до концентрації барвника. Проведено порівняльний аналіз ефектів середовища у випадку гідрофільних дисперсних систем на основі додецилсульфату натрію та 4-стиренсульфонату натрію. У п'ятому розділі описано результати вивчення протолітичних рівноваг хромофорних реагентів у колоїдних системах на основі поліелектролітів полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлориду) та полі (диетилен-амінгуанідин-гідрохлориду), а також у колоїдних гідрофобних дисперсіях фулерену C_{60} та фулеренолу $C_{60}(OH)_{18-22}$. У висновках подано основні узагальнені результати, отримані здобувачем під час виконання роботи. Список використаних джерел містить 218 найменувань. Окрім того дисертація містить сім додатків, в яких представлено список опублікованих праць за темою дисертації, а також деякі експериментальні дані (спектри світлопоглинання барвників у гідрофільній дисперсії, характеристики хромофорних реагентів та полііонів у водних розчинах тощо).

В ході фізико-хімічних досліджень **А.Ю. Харченко** отримано велику кількість нових результатів, які мають значення для фізичної хімії, паспорту спеціальності якої ця робота відповідає в повній мірі (бо в ній основними напрямками досліджень є: *«поверхневі явища: адсорбція, адсорбенти, іонообмінники», «нові фізико-хімічні методи досліджень», «теорія хімічної будови. Визначення будови хімічних речовин і проміжних частинок у хімічних процесах із використанням фізико-хімічних методів», «теорія хімічних реакцій, кінетика й механізм реакцій у газах, рідинах, твердих тілах і молекулярно організованих системах», «хімічна термодинаміка й фазові рівноваги в хімічних системах»* - цитування за паспортом спеціальності 02.00.04).

Серед отриманих дисертантом нових наукових результатів слід відзначити такі:

1. Показано, що гідрофільна дисперсія на основі 4-стиренсульфонату натрію виявляє сильну диференціюючу дію на протолітичні властивості катіонних барвників. Встановлено, що значення ΔpK_a^{app} (де ΔpK_a^{app} – різниця між значенням показника уявної константи іонізації індикатора (pK_a^{app}) та показником термодинамічної константи іонізації індикатора (pK_a^w)) для моно-катіонних барвників у гідрофільній дисперсії на основі 4-стиренсульфонату натрію є на 0,3 – 1,0 од. pK_a нижчими, ніж у міцелярному середовищі додецилсульфату натрію, а для ди-катіонних барвників – на 0,4 – 0,7 од. pK_a вищими.

2. Метод, який ґрунтується на визначенні показника уявної константи іонізації (pK_a^{app}) барвників, солубілізованих міцелами, вперше було використано для оцінки поверхневої густини заряду і мольної частки спирту у змішаних міцелах додецилсульфат натрію – бутанол-1 та додецилсульфат натрію – пентанол-1, а також для знаходження константи розподілу спиртів між водною фазою та міцелярною псевдофазою.

3. Вперше показано, що індикаторним методом, тобто за значеннями pK_a^{app} барвників, зв'язаних полііонами, можна визначати ступінь зв'язування протиіонів полііонами у водних розчинах, зокрема в таких, що містять бутанол-1 чи тетра-*n*-алкіламонієві солі.

4. Знайдено, що гідрофобні дисперсії фулеренолів виявляють вплив на протолітичні рівноваги індикаторних барвників при концентраціях псевдофази більших, ніж 0,01 г/л.

Практичне значення мають наступні результати роботи:

1. Запропонований в дисертації індикаторний метод, який не потребує використання більш складних кондуктометричних чи потенціометричних методик, дозволяє визначати мольні частки та константи розподілу ко-ПАР в змішаних міцелях додецилсульфату натрію – спирт, а також ступінь зв'язування протиіонів полііонами у розчинах поліелектролітів.

2. Одержані в дисертації дані про зміну протолітичних властивостей хромофорних реагентів у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів є корисними для створення нових рН-сенсорів на основі асоціатів «барвник – поліелектроліт».

3. Виявлені ефекти середовища (ΔpK_a^{app}) у гідрофільній дисперсії на основі 4-стиренсульфонату натрію, та їх порівняльна характеристика з відповідними ефектами середовища в міцелярному розчині додецилсульфату натрію, дозволяють оцінювати ступінь зв'язування протиіонів, поверхневий потенціал та гідратованість полііонів різних типів у водних розчинах.

4. Інформація щодо кислотно-основних та спектральних властивостей серії індикаторних барвників у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів і гідрофобних дисперсіях фулеренолів, одержана в дисертації, дозволяє характеризувати дані колоїдні системи як реакційні середовища для проведення кислотно-основних реакцій.

5. Одержані в дисертації відомості щодо коагуляції, розмірів та ζ -потенціалу частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів є важливими для застосування даних систем, зокрема в біомедичних дослідженнях.

6. Експериментальні дані і результати розрахунку мольних часток та констант розподілу ко-ПАР між водною фазою та псевдофазою змішаних міцел додецилсульфат натрію – бутанол-1 та додецилсульфат натрію – пентанол-1 застосовуються в навчальному процесі на кафедрі фізичної хімії у рамках дисципліни «Хімія тензидів і детергентів», що викладається студентам 1 курсу хімічного факультету ХНУ ім. В. Н. Каразіна за освітнім рівнем магістр.

Роботу написано гарною науковою українською мовою, акуратно оформлено, *автореферат є ідентичним дисертації за змістом*. Висновки дисертації добре сформульовані, вони логічно випливають із обговорення отриманих результатів. Дисертація **А.Ю. Харченко** є закінченим дослідженням, в якому отримані нові науково обґрунтовані експериментальні та теоретичні результати, що в сукупності є суттєвими для розвитку наукового напрямку – протолітичні рівноваги

хромофорних реагентів у колоїдних системах.

У цілому, кандидатська дисертація **Анастасії Юрїївни Харченко** за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним значенням, обсягом отриманих здобувачем нових даних заслужує високої позитивної оцінки.

Разом із цим, до матеріалу, що викладено в роботі, можуть бути висловлені декілька зауважень та побажань:

1. *Розділ 3. На сторінці 70* йдеться про те, що окрему групу хромофорних реагентів, які досліджуються у дисертації, становлять індикатори з довгим вуглеводневим радикалом: *n*-децилфлуоресцеїн та *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродамін, що солюбілізуються міцелами завдяки гідрофобним взаємодіям між вуглеводневим ядром міцел та неполярним вуглеводневим радикалом. Доречно було б вказати, чому досліджуються індикатори саме з таким вуглеводневим радикалом і, взагалі, навести якісь відомості щодо залежності солюбілізації індикаторних барвників міцелами від довжини вуглеводневого ланцюжка радикала або від гідрофобності індикаторного барвника.

2. *Розділ 3. Сторінка 76.* В тексті вказано, що для *N, N'*-ди-*n*-октадецилпродаміну зменшення значень показників уявної константи іонізації за умов добавок бутанолу-1 є найменшим серед моно-катіонних барвників. Автор пов'язує цей факт як з типом заряду цього барвника, так і з особливостями локалізації (мікрооточення) молекул цього індикатора в індивідуальних та змішаних міцелах. Слід було б вказати, які саме особливості локалізації (мікрооточення) мають на увазі?

3. *Розділ 3. На сторінці 84* підкреслюється, що значення електростатичного потенціалу поверхні міцели, одержані індикаторним методом, виявляються вищими, ніж відповідні значення електрокінетичного потенціалу. Доцільно було б пояснити – чому?

4. *Розділ 3. На сторінці 85* зазначено, що значення ступеня зв'язування протионів (значення β) дещо відрізняються для різних індикаторів. Також вказано, що для визначення ступеня зв'язування протионів у випадку змішаних міцел використовувався нейтральний червоний. Доречно було б пояснити, чому саме цей індикатор було використано?

5. *Розділ 4. На сторінці 112* зазначено, що протолітичні рівноваги монокатіонного індикатора акридинового оранжевого були досліджені оскільки для нього значення термодинамічної константи іонізації (pK_a^w) є найвищим з відповідних значень для використаних індикаторів. Варто було б вказати, чим високе значення термодинамічної константи іонізації може бути корисним в дослідженнях?

6. *Розділ 4. Сторінка 143.* Залежність показника уявної константи іонізації від логарифму іонної сили має виражений мінімум для псевдоізоціаніну (рис. 4.26). Також вказано, що у випадку інших барвників такий виражений мінімум відсутній, однак, не наведено відповідних даних для пінаціанолу, який є досить близьким за структурою до псевдоізоціаніну. Було б доцільно навести залежність

показника уявної константи іонізації від логарифму іонної сили для пінаціанолу.

7. Оформлення роботи та літературний стиль дисертації справляють добре враження, проте:

а) В тексті дисертації є невдадалі вирази:

– *Розділ 3. На сторінці 70* сказано, що «нейтральний червоний (азиновий барвник) і метиловий жовтий (азобарвник), що мають тип заряду $+/0$, зв'язуються з псевдофазою завдяки позитивному заряду протонованої форми та низькій розчинності у воді індикатора у депротонованій формі». Це не дуже вдалий вираз, оскільки більш точно було б сказати, що зв'язування індикаторів відбувається завдяки позитивному заряду їх протонованої форми та високій гідрофобності цих індикаторних барвників.

– *Розділ 3. Сторінка 100*. Вираз «...константи рівноваги розподілу пентанолу-1 децю вищі, ніж відповідні константи для бутанолу-1, що пов'язано з довшим вуглеводневим радикалом пентанолу-1» не є досить вдалим. Більш точно було б написати, що зазначена різниця констант рівноваги розподілу пов'язана з більшою гідрофобністю пентанолу-1.

б) *Розділ 3. Сторінка 96*. В таблиці 3.6 наведено значення константи K' , але не вказано, що це за константа, до того ж, ці значення K' зовсім не обговорюються в дисертації.

в) В тексті роботи є опечатки (друкарські помилки), незначні граматичні помилки, пропущені розділові знаки (стор. 58, 76, 77, 112, 134, 135, 136, 171).

8. Також є зауваження до автореферату дисертації. *На сторінці 9* автореферату нормалізовані параметри полярності, знайдені для міцел полі (4-стиренсульфонату натрію) за умов різних концентрацій цієї поверхнево-активної речовини, порівнюються з відповідним параметром полярності для міцел *n*-додецилсульфату натрію, для якого не вказано концентрацію. Варто було б вказати, якій концентрації додецилсульфату натрію відповідає використане для порівняння значення параметру полярності.

Вказані зауваження, більшість з яких мають характер побажань, не впливають на основні положення і результати дисертаційної роботи, а також не знижують високу оцінку роботи.

Оцінюючи роботу в цілому можна констатувати, що дисертаційна робота **Харченко Анастасії Юрївни**, є завершеним і цілісним дослідженням. За актуальністю, рівнем наукової новизни, обсягом виконаних досліджень, достовірністю одержаних висновків та практичною цінністю дисертаційна робота **Харченко А. Ю.** «Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами» 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 МОН України, а її автор заслуговує на при-

судження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Старший викладач кафедри органічної хімії, біохімії і мікробіології
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»
доктор хімічних наук

Є. О. Посохов

Ідентичність підпису *Євгена Олександровича Посохова* засвідчую,
Вчений секретар
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»
доктор технічних наук, доцент



О. Ю. Заковоротний