ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Харченко Анастасії Юріївни** «Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами», 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

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 солюбілізуються міцелами і виступають у ролі молекулярних зондів. На кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна проводяться систематичні дослідження таких систем. Проте цікавим є розширення області досліджень – вивчення протолітичних властивостей барвників, зв’язаних поліїонами. 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. Також 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 ПАР. Тому дисертаційна робота **Харченко Анастасії Юріївни** «Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами», є актуальною.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна в рамках держбюджетної теми «Наносистеми та нановпорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № держреєстрації 0116U000834, та держбюджетної теми «Нано- та мікророзмірні ліофільні та ліофілізованісамоасоційовані системи: використання у сучасних технологіях та біомедицині», № держреєстрації 0117U004966.

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

Дисертаційна робота Харченко Анастасії Юріївни 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 та методик проведення теоретичних розрахунків, а також співставленням одержаних результатів з літературними даними. В роботі використана велика кількість сучасних складних методів: потенціометрія, спектрофотометрія та флуоресцентна спектроскопія, віскозиметрія, метод динамічного розсіювання світла.

3. ***Наукове і практичне значення отриманих результатів***.

Наукова новизна роботи Харченко А. Ю. полягає у вивченні закономірностей взаємодії хромофорних реагентів з полііонами у водних розчинах, та порівнянні з їх взаємодією з міцелами та гідрофобними дисперсіями фулеренів. В роботі Харченко А. Ю. досліджувались особливості впливу недостатньо досліджених водних розчинів сильних поліелектролітів на протолітичні рівноваги хромофорних реагентів, а також встановлювались відмінності впливу поліаніонів, міцел аніонних ПАР і колоїдних частинок гідрофобних дисперсій фулеренів та фулеренолів. Виявлена сильна диференціююча дія гідрофільної дисперсії на основі NaПСС на протолітичні властивості катіонних барвників. Шляхом визначення pK_a^{app} барвників, солюбілізованих міцелами, визначено поверхневу густину заряду і мольну частку спирту у змішаних міцелах NaДС – бутанол-1 та NaДС – пентанол-1, а також знайдено константи розподілу спиртів між водною фазою та міцелярною псевдофазою. Автором вперше показано, що вплив гідрофільної дисперсної системи на основі NaПСС на значення pK_a^{app} барвників є подібним до впливу міцелярного середовища NaДС, але є кількісно менш вираженим. Визначено ступінь зв'язування протиіонів полііонами індикаторним методом, який не потребує використання більш складних кондуктометричних чи потенціометричних методик. Висновок про можливість визначати ступінь зв'язування протиіонів полііонами у водних розчинах індикаторним методом є важливим не тільки з наукової точки зору, але має практичне значення. Також в роботі показано, що гідрофобні дисперсії фулеренолів виявляють вплив на протолітичні рівноваги індикаторних барвників при концентраціях псевдофази більших, ніж 0,01 г/л.

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. Проведені автором дослідження дозволили використовувати індикаторний метод для визначення мольної частки та константи розподілу ко-ПАР в змішаних міцелах NaДС – спирт, а також ступеню зв'язування проти іонів полііонами у розчинах поліелектролітів. Одержані дані про зміну протолітичних властивостей хромофорних реагентів у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів необхідні для створення нових pH-сенсорів на основі асоціатів «барвник – поліелектроліт». Встановлені кислотно-основні та спектральні

властивості серії індикаторних барвників у гідрофільних дисперсіях поліелектролітів і гідрофобних дисперсіях фулеренолів дозволяють характеризувати дані системи як реакційні середовища для проведення кислотно-основних реакцій.

Експериментальні дані і результати роботи **Харченко Анастасії Юріївни** впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії у рамках дисципліни «Хімія тензидів і детергентів».

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

За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей, з них 2 – в журналі, що реєструється в міжнародній базі Scopus («Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects»), та 3 – у «Віснику ХНУ ім. В. Н. Каразіна», а також тези 21-ї доповіді 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, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел (218 найменувань) та 7 додатків. Робота викладена на 229 сторінках (в тому числі додатки на 20 сторінках), містить 71 рисунок та 24 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.

У першому розділі розглядаються літературні відомості про стан поліелектролітів в водних розчинах, розглянуто поняття гнучкості макромолекул, способи представлення розмірів поліїонів, залежність розмірів і конформації від іонної сили та інших параметрів розчину, концентраційні режими розчинів поліелектролітів. Також розглянуто принцип методу динамічного розсіювання світла та його застосування для визначення коефіцієнтів дифузії і розмірів макромолекул. Розглянуто взаємодії між поліїонами та індикаторними барвниками, зокрема явище метахромазії. Також представлено методологію визначення протолітичних властивостей індикаторних барвників в колоїдних системах. Звертається увага на особливості, які ускладнюють застосування індикаторного методу до розчинів поліелектролітів.

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 ретельно описано характеристики використаних матеріалів, реагентів та обладнання. Описано методику проведення

експерименту, зокрема методику приготування розчинів поліелектролітів, ПАР, барвників. Велика увага приділяється технічним деталям, що також підтверджує коректність постановки експерименту.

У третьому розділі представлено результати дослідження індикаторним методом змішаних міцел на основі додецилсульфату натрію з добавками одноатомних спиртів. Індикаторний метод з використанням молекулярних зондів є одним з традиційних фізико-хімічних методів дослідження міцел, за допомогою яких встановлюють їх структуру і властивості. З метою одержання більш повного уявлення про міцелярну систему були використані барвники різних зарядних типів та хімічної природи, що фіксуються за різним механізмом. За результатами визначення pK_a^{app} було виявлено, що як індивідуальні міцели NaДС, так і змішані з додаванням спиртів, виявляють сильну диференціюючу дію на кислотно-основні властивості солюбілізованих хромофорних реагентів. Наведені літературні дані про будову індивідуальних міцел NaДС, ступінь зв'язування протиіонів, число агрегації та критичну концентрацію міцелоутворення, розміри індивідуальних і змішаних міцел.

Індикаторним методом автором було визначено густину поверхневого заряду і поверхневі концентрації ПАР та спирту у змішаних міцелах NaДС – бутанол-1 та NaДС – пентанол-1, а також знайдено константи розподілу спиртів між водною фазою та міцелярною псевдофазою. На думку автора, зміна густини поверхневого заряду є вирішальним фактором впливу бутанолу-1 на протолітичні рівноваги.

Показано, що мольна частка спирту, в змішаних міцелах NaДС – спирт становить у випадку бутанолу-1 – 0,934, у випадку пентанолу-1 – 0,880, що приблизно в 1,3 рази вище, ніж вказані в літературі мольні частки, визначені іншими методами. Високі значення x_{ROH}, на думку автора, вказують на суттєві зміни в структурі міцел при введенні спиртів: на кожну молекулу ПАР припадає 14 молекул бутанолу-1 або 7 молекул пентанолу-1.

В роботі розвинуто підхід до вивчення складу змішаних міцел ПАР-спирт. За нахилом залежності pK_a^{app} визначено, ступінь зв'язування протиіонів в змішаних міцелах. Зменшення ступеня зв'язування при введенні спиртів зумовлено, на думку автора, зміною структури міцел і зменшенням поверхневої густини заряду за рахунок нейтральних молекул спиртів.

У четвертому розділі розглянуто особливості поведінки катіонних водорозчинних індикаторних барвників (рис. 1 **а-ґ**, **є-з**) в розчині сильного аніонного поліелектроліту. Методом динамічного розсіювання світла встановлено розміри полііонів і їх ζ-потенціал у розчинах різної іонної сили. Оскільки застосування методу динамічного розсіювання світла обмежене несферичністю частинок, за розмір приймається діаметр еквівалентної сфери. Дані співставляються з результатами дослідження в'язкості розчинів.

Центральною задачею дисертаційної роботи було дослідження взаємодії барвників з полііонами(4-стиренсульфонату натрію) NaПСС, та визначення показників уявних констант іонізації індикаторних барвників.

Специфіка поліелектроліту, а саме відсутність вуглеводневого ядра та неможливість солюбілізації в ньому була причиною того, що досліджувались

водорозчинні барвники, оскільки барвники з довгими гідрофобними вуглеводневими радикалами у розчині поліелектроліту не розчинні.

Вивчення протолітичних рівноваг хромофорних реагентів у розчинах поліелектролітів також ускладнюється виникненням при низьких значеннях P : D явища метахромазії – появи нової смуги світлопоглинання, характерної для агрегатів молекул барвника.

Метахроматичний ефект підтверджує взаємодію барвників з поліелектролітом, але агрегування барвника значно ускладнює інтерпретацію ефектів середовища. Щоб уникнути агрегації барвника при зв'язуванні з полііоном, значення P : D мають бути достатньо високими та підбиралися окремо для кожного барвника.

Показано, що взаємодія індикаторних барвників з поліонами NaПСС у водних розчинах призводить до значної зміни та диференціювання їх протолітичних властивостей. Аналіз ефектів середовища, для моно- і дикатіонних барвників дозволяє автору стверджувати, що вирішальну роль у відмінностях кислотно-основних властивостей хромофорних реагентів у гідрофільних дисперсіях на основі NaПСС та NaДС відіграє менш негативний поверхневий потенціал полііонів, а також відсутність у них гідрофобного вуглеводневого ядра.

У п'ятому розділі описано результати вивчення протолітичних рівноваг хромофорних реагентів в колоїдних системах на основі поліелектролітів полі (гексаметиленгуанідин-гідрохлориду) та полі (диетиленамінгуанідин-гідрохлориду) та в гідрофобних дисперсіях фулеренуС$_{60}$ та його гідроксильованих похідних фулеренолу – С$_{60}$. Ці системи об'єднує те, що вони є pH-залежними.

Дисперсні середовища на основі як аніонних, так і катіонних поліелектролітів впливають на протолітичні рівноваги індикаторних барвників відповідно до правил Хартлі. Катіонні поліелектроліти здійснюють сильний вплив на аніонні індикатори, аніонні поліелектроліти – на катіонні індикатори. Це пов'язано із практично повним зв'язуванням молекул індикаторів в таких випадках.

Вивчення протолітичних рівноваг хромофорних реагентів в такій гідрофобній дисперсії фулерену С$_{60}$ ускладнюється коагуляцією розчину при додаванні барвників. Крім того, концентрація фулерену (малорозчинного в воді) виявляється недостатньою для суттєвої зміни протолітичних властивостей хромофорних реагентів. Більше інформації дає дослідження фулеренолу – гідроксильованої похідної С$_{60}$, добре розчинної у воді.

Визначено і аналізується розподіл частинок за розміром для розчину фулеренолу С$_{60}$ОН$_{(18-22)}$. Показано, що в діапазоні pH від 6 до 11 відбувається іонізація гідроксильних груп, що і приводить до збільшення заряду поверхні. ζ-потенціал частинок фулеренолу зменшується від –13,6 мВ до –26,5 мВ в діапазоні pH від 6 до 10.

Встановлено, що колоїдний розчин фулеренолу сильно впливає на протолітичні рівноваги нейтрального червоного при концентрації псевдофази> 0,01 г/л. При збільшенні кислотності розчину, барвник витісняється з поверхні фулеренолу (псевдофази) у об'ємну водну фазу.

Автор робить висновок про можливість застосування індикаторного методу до вивчення pH-залежних та гідрофобних систем при правильному виборі умов визначення pK_a^{app}.

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

1). Відомо, що значення β, одержані різними методами, відрізняються, оскільки поняття зв'язаних протиіонів відрізняється при застосуванні різних фізико-хімічних підходів. Які протийони розглядаються при розрахунку ступеня зв'язування протиіонів, одержаних індикаторним методом? Як і чому експериментально знайдене значення β залежить від вибору індикатора?

2). Електростатичний потенціал шару Штерна знижується за абсолютною величиною на 26 мВ при введенні бутанолу-1, і на 19 мВ у випадку добавок пентанолу-1, порівняно з потенціалом індивідуальних міцел NaДС. Товщина шару Штерна змінюється? Як це узгоджується з «рельєфністю» поверхні індивідуальної міцели.

3). Високі значення x_{ROH} вказують на суттєві зміни в структурі міцел при введенні спиртів: на кожну молекулу ПАР припадає 14 молекул бутанолу-1 або 7 молекул пентанолу-1. При цьому розміри міцел, визначені методом динамічного розсіювання світла при введенні спиртів суттєво не змінюються. Як узгоджуються дані?

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

Дисертаційна робота Харченко Анастасії Юріївни «Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами», є завершеним і цілісним дослідженням. Основний зміст дисертації повністю висвітлений в авторефераті, статтях, опублікованих у фахових виданнях, та тезах доповідей. Мета роботи досягнута. Висновки повністю узгоджуються з отриманими результатами. Автореферат дисертації та опубліковані роботи відображають основний зміст дисертаційної роботи.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю експериментальних даних, рівнем виконання, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертаційна робота Харченко Анастасії Юріївни «Протолітичні рівноваги хромофорних реагентів у водних розчинах поліелектролітів у порівнянні з іншими колоїдними системами», 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 щодо наукового рівня дисертації, кількості та обсягу публікацій та повноти опублікування матеріалів роботи і особистого внеску здобувача, а її автор – Харченко Анастасія Юріївна 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 М.Л.Малишева

Підпис доц. М.Л.Малишевої засвідчую: