

ОТЗЫВ

официального оппонента Багатурьянца Александра Александровича на диссертационную работу Карташинской Елены Сергеевны «Теоретическое моделирование пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность работы заключается в том, что в ней разработаны модели, которые позволяют оценивать термодинамические и структурные характеристики кластеризации различных классов поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности, неионогенных, на межфазной поверхности вода/воздух. Использование таких моделей позволяет управлять процессом структурообразования в монослое во время роста пленки путем сочетания современных расчетных методов с экспериментальными при исследовании особенностей формирования монослойных пленок. В диссертационной работе рассматривается одиннадцать классов неионогенных соединений с длиной цепи 6-16 углеродных атомов (алифатические и монооксиэтилированные спирты, насыщенные, моноеновые и α -замещенные карбоновые кислоты, амиды карбоновых кислот и др.). Имеющиеся в литературе экспериментальные данные термодинамических и геометрических параметров монослоев рассматриваемых в работе ПАВ довольно отрывочны и относятся, как правило, лишь к нескольким представителям гомологического ряда. Имеющиеся в литературе результаты расчетных исследований также весьма разнятся. Кроме того, эти результаты получены разными теоретическими методами, что затрудняет их сопоставление. Особую роль при выборе метода расчета играют следующие факторы: надежность результатов, затраты компьютерных ресурсов, размер системы. Из сказанного следует, что построение единой схемы расчета выбранных параметров для широкого класса соединений ПАВ, а также оценка влияния температурного фактора и присутствия в системе парообразных алканов на особенности пленкообразования на поверхности воды является весьма актуальным направлением исследований.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с тематикой госбюджетных тем Д-2-11 №0111U004011 и Д-15-01 №0115U002654 Донецкого национального технического университета, а также при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта №3.3572.2017 в Новгородском государственном университете им. Ярослава Мудрого.

Структура и общая характеристика работы

Диссертация Карташинской Елены Сергеевны по структуре и содержанию полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук. Она изложена на 257 страницах машинописного текста, включая титульный лист, содержание, 17 таблиц, 45 рисунков и перечень использованных литературных источников, содержащий 388 источников.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, указана научная новизна и практическая значимость работы. *Литературный обзор* посвящен анализу широкого спектра расчетных методов исследования монослоев ПАВ в зависимости от пространственно-временных требований, предъявляемых к задаче. Обоснован выбор метода РМЗ для проведения расчетов. Приведены аргументы в пользу необходимости разработки единого подхода для оценки термодинамических и структурных параметров элементарных ячеек пленок ПАВ на основе квантово-химических расчетов. Автор рецензируемой диссертационной работы показала хорошее владение самым современным материалом в рассматриваемой области, поскольку в литературном обзоре присутствует порядка двадцати источников, датированных 2016-2018 гг. *Во второй главе* изложено теоретическое обоснование модели расчетов термодинамических и структурных параметров пленкообразования ПАВ.

В работе представлены обобщенные результаты расчетов термодинамических параметров кластеризации более чем десяти классов неионогенных поверхностно-активных веществ, выполненных в рамках квантово-химической модели, удачно апробированной в течение весьма продолжительного времени. Интересным является подход к объяснению такого экспериментального факта, что различные классы ПАВ обладают различными величинами пороговой длины цепи молекул, при которой возможно пленкообразование в заданных условиях. Автор связывает этот факт с особенностями электронной структуры исследуемых классов дифильных веществ и демонстрирует квадратичную зависимость порогов пленкообразования и растворимости ПАВ в воде, что может иметь прогностическое значение (*третья глава*). Отдельное внимание в работе уделено вопросу оценки геометрических параметров элементарной ячейки монослоев ПАВ (*четвертая глава*). Весьма любопытным является предположение дискретности значений угла наклона углеводородных цепей дифильных соединений относительно межфазной поверхности. Автор показала, что значение данного угла зависит от размеров гидрофильной части ПАВ, а также от структурных особенностей $\text{СН}\cdots\text{НС}$ взаимодействий, возникающих между молекулами в процессе ассоциации. Хорошее согласие расчетных параметров

элементарных ячеек монослоя с данными рентгеноструктурного анализа свидетельствует о корректности предложенного подхода. В пятой главе рассмотрено влияние температуры на морфологию образующихся пленок, в частности, на т.н. дендритные структуры. Кроме того, автор проанализировала особенности формирования дифильных пленок на межфазной поверхности вода/пар алканов как первого этапа при переходе к рассмотрению поведения ПАВ на жидких межфазных поверхностях. Использованная теоретическая модель была модифицирована для описания также и полностью гидрофобных молекул алканов в присутствии малых количеств ПАВ, позволившая описать зафиксированные экспериментальные явления (шестая и седьмая главы).

В работе Карташинской Е.С. получены следующие основные результаты, составляющие **новизну диссертационной работы**:

- в рамках квантово-химической модели оценены величины порога самовольной кластеризации ряда моно- и дизамещенных алканов: алифатических и монооксиэтилированных спиртов, амидов карбоновых кислот, α -гидроксикислот и N-ацилпроизводных аланина на межфазной поверхности вода/воздух;
- обнаружено, что величины порогов пленкообразования неионогенных ПАВ обусловлены не растворимостью соединений в воде, а электронодонорными и электроноакцепторными свойствами функциональных групп и квадратично зависят от констант заместителей (σ Гаммета, σ Тафта, $\Delta\alpha$), а также от величины порога растворимости ПАВ в воде;
- впервые найдена интересная зависимость угла наклона углеводородных цепей в монослое дифильных соединений относительно нормали к межфазной поверхности от числа СН \cdots НС-взаимодействий, утраченных вследствие стерических затруднений расположение объемных гидрофильных частей дифильных молекул;
- показано, что рост температуры и уменьшение длины углеводородной цепи ПАВ способствует разветвленности (дендритности) образующегося монослоя с преимущественным содержанием 1D кластеров в одном из направлений распространения монослоя, что связано с анизотропностью вкладов взаимодействий гидрофильных частей молекул в энергию Гиббса кластеризации, а также с возможной потерей СН \cdots НС взаимодействий при ориентировании молекул с большими гидрофильными частями в одном из направлений распространения пленки;

- описаны особенности совместной кластеризации неионогенных ПАВ и парообразных алканов на поверхности воды: установлены критерии, при которых возможно проникновение молекул алканов в монослой дифильных соединений, предложена теоретическая модель безбарьерного механизма пленкообразования незамещенных алканов на поверхности воды в присутствии ПАВ, рассмотрены возможные структуры создаваемых смешанных монослоев спирты/алканы и установлены критерии их конкурентного формирования в зависимости от длин цепей соединений и поверхностной концентрации ПАВ.

Поставленная цель теоретического описания термодинамических и структурных параметров кластеризации неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и вода/пар алканов на основе расчета параметров олигомеров в рамках полуэмпирического метода в целом достигнута.

Теоретическая значимость

На основании полученных оригинальных расчетных данных автором развиты научные положения, совокупность которых позволяет уточнить теоретические представления о влиянии структурных особенностей самих молекул ПАВ на величину порога самопроизвольной кластеризации на поверхности воды, а также геометрические параметры элементарных ячеек монослоев; о влиянии температурного фактора на морфологические особенности монослоев для соединений с заданной длиной цепи, а также об особенностях протекания совместной кластеризации дифильных и полностью гидрофобных молекул, что имеет существенное значение для развития теории образования двумерной пленки на межфазной поверхности жидкость/газ.

Практическая значимость

Полученные термодинамические параметры могут использоваться в качестве справочных, поскольку такие данные практически отсутствуют для гомологических рядов амидов карбоновых кислот, α -гидроксикислот, монооксиэтилированных спиртов, производных аминокислот, за исключением первых представителей этих гомологических рядов. Прогностическая сила применяемого подхода базируется на обнаруженной зависимости величин порога самопроизвольной кластеризации ПАВ и порога растворимости соответствующего соединения в воде.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования

Научные положения и выводы диссертации Карташинской Е.С. основаны на обработке большого массива расчетных данных, квалифицированном подборе структур для расчета. Для обработки результатов применялись общепринятые теоретические подходы, а полученные расчетные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Достоверность полученных результатов подтверждается комплексным подходом к исследованию пленкообразования неионогенных ПАВ на границе вода/воздух, который был использован для расчетов как термодинамических, так и структурных характеристик образующихся монослоев. наряду с апробацией Выводы работы были апробированы на всеукраинских, всероссийских и международных конференциях. Все это позволяет считать научные положения, выводы и заключения рецензируемой диссертационной работы вполне обоснованными.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

По содержанию и оформлению работы можно сформулировать следующие замечания, которые носят рекомендательный характер и не снижают положительную оценку диссертации:

1. Приводя в литературном обзоре доводы в пользу применения полуэмпирических методов для расчета свойств изолированных молекул, автор без всякого доказательства и обоснования делает вывод об их пригодности для воспроизведения параметров ассоциатов ПАВ.
2. В диссертации не обсуждается природа взаимодействий $\text{СН}\cdots\text{НС}$, несмотря на их достаточно большую энергию, как это следует из литературных данных, неэмпирических расчетов других авторов, а также из расчетов полуэмпирическими методами в работах самого автора диссертации.

Заключение

Автореферат и публикации автора, в том числе 1 монография, 3 главы в коллективных монографиях и 24 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ для публикации основных результатов диссертаций, а также 19 тезисов докладов полностью соответствуют основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа Карташинской Елены Сергеевны «Теоретическое моделирование пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход» выполнена в рамках паспорта научной специальности 02.00.04 – физическая химия. С точки зрения актуальности, объема проведенных исследований, научной новизны и практической значимости диссертация соответствует требованиям п.9

«Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
профессор, главный н.с.
лаборатории квантовой химии
и молекулярного
моделирования Центра
фотохимии РАН Федерального
государственного учреждения
«Федеральный научно-
исследовательский центр
«Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук,

Александр Александрович Багатурьянц
7 февраля 2019 г.

Почтовый адрес:

119421, Россия, г. Москва, ул. Новаторов, 7а.

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» Центр фотохимии РАН

Тел.: +7(495)9362588

+7(916)5317022 (моб.)

E-mail: sasha@photonics.ru

bagaturyants@gmail.com

Подпись Багатурьянца А.А. заверяю.

Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
к.ф.-м.н. Дадинова Л.А.

