

## УТВЕРЖДАЮ:

И.о. проректора по научной работе

и исследовательской деятельности

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», доктор химических наук

А.В. Метелица

2019 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» о диссертационной работе Карташинской Елены Сергеевны «Теоретическое моделирование пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки

Стремительное развитие современных квантово-химических методов и расчетных мощностей персональных компьютеров обусловили возможность расчетов молекул и их агрегатов, содержащих десятки и сотни атомов. Это привело к появлению многочисленных моделей и схем для описания поведения поверхностно-активных веществ (ПАВ) на различных межфазных поверхностях. Разработка моделей, позволяющих оценить термодинамические и структурные характеристики монослоев на межфазной поверхности жидкость/газ, несомненно, могла бы облегчить трудоемкую экспериментальную работу по получению тонкослойных пленок с заданными свойствами. Особенно это важно при попытках создания искусственных биомембран, которые в первом приближении можно рассматривать как комбинацию отдельных монослоев различных соединений. Несмотря на огромное количество работ в данной сфере, до построения единой расчетной схемы в рамках квантово-химических методов еще очень далеко. В этом свете представленная диссертационная работа, бесспорно, является актуальной и несет не только теоретическую, но и практическую ценность.

Основная цель работы заключается в следующем:

1. Выявить характер зависимости между электронной структурой гидрофильной части ПАВ и пороговой длиной цепи соединения,

обеспечивающей протекание самопроизвольного пленкообразования на поверхности вода/воздух.

2. Установить, каким образом размеры гидрофильной части ПАВ влияют на структурные особенности получаемых монослоев, в частности, на угол наклона дифильных молекул относительно межфазной поверхности.

3. Описать особенности дендритного роста монослоев в зависимости от температуры и длины углеводородной цепи ПАВ в рамках квантово-химического подхода.

4. Описать термодинамические и структурные характеристики монослоев ПАВ на межфазной поверхности вода – парообразные алканы, а также выявить особенности протекания кластеризации гидрофобных соединений в присутствии малых количеств ПАВ.

### **Объем и структура диссертационной работы**

Работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка использованной литературы, насчитывающей 388 источников. Объем диссертации составляет 257 страниц, 45 рисунков и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы и поставлены задачи для достижения этой цели, отмечены новизна и практическая значимость проведенных исследований. Анализ литературы в диссертационной работе посвящен обзору существующих методов теоретического описания ассоциации дифильных соединений на различных межфазных поверхностях в зависимости от поставленных пространственно-временных рамок. Обзор литературы характеризуется обширностью и глубиной проработки материала, а также содержит информацию о современном развитии в данной сфере. Проведенный критический анализ литературных данных позволил автору диссертации обосновать актуальность и сформулировать задачи исследования.

Вторая глава посвящена детальному описанию применяемой при расчетах модели, а также экспериментальным фактам, которые легли в основу ее разработки. Дано подробное описание ограничений и упрощений, используемых в модели, а также приведена процедура проведения расчетов и построения аддитивной схемы.

Главы с третьей по седьмую, собственно, посвящены описанию результатов расчетов и их обсуждению. В третьей главе даны результаты по расчетным значениям пороговой длины цепи ПАВ, начиная с которой соединения способны образовывать кристаллические монослои при стандартных условиях. В рамках применяемой в данной работе схемы были

получены значения порогов пленкообразования для одиннадцати классов неионогенных ПАВ: алифатических и монооксиэтилированных спиртов, насыщенных, моноеновых,  $\alpha$ -амино- и  $\alpha$ -гидроксизимещенных карбоновых кислот, амидов карбоновых кислот, тиоспиртов, нитрилов, N-ацилпроизводных аланина, дизамещенных меламина. Полученные расчетные значения порога пленкообразования согласуются с имеющимися в литературе данными и разнятся для различных классов ПАВ. Этот факт был связан с особенностями электронной структуры конкретного ПАВ. Автор диссертации выявила любопытную квадратичную зависимость порога кластеризации ПАВ от величин констант заместителей, характеризующих донорно-акцепторную силу функциональных групп, входящих в состав гидрофильной части дифильной молекулы. Также была найдена квадратичная зависимость пороговой длины цепи соединения, обеспечивающей кластеризацию ПАВ от пороговой длины цепи ПАВ, обеспечивающей растворимость ПАВ в воде в гомологическом ряду.

В четвертой главе обсуждаются результаты касательно того, какие значения принимает угол наклона молекул ПАВ в монослое относительно нормали к межфазной поверхности в зависимости от геометрических размеров гидрофильной «головы» молекул. При этом во внимание взяты также структурные особенности  $\text{CH}\cdots\text{NC}$ -взаимодействий, возникающих между гидрофобными «хвостами» ПАВ. Автор подробно рассматривает возможные геометрические нюансы ориентирования молекул ПАВ при агрегации, влияющие величину угла наклона молекул относительно межфазной поверхности.

Пятая глава посвящена описанию дендритного роста монослоев ПАВ в зависимости от температуры и длины цепи дифильных соединений. Рассмотрены несколько схем учета температуры при описании термодинамических параметров кластеризации ПАВ, которые отличаются различной степенью теоретической обоснованности. Дана аргументация по поводу применения двух наиболее упрощенных схем к описанию морфологических особенностей роста пленок.

Шестой и седьмой разделы работы касаются изучения поведения ПАВ на межфазной поверхности вода/пар алканов. Для этого в применяемую модель расчета были внесены некоторые уточнения, связанные с особенностями ориентирования молекул парообразных алканов относительно молекул ПАВ и межфазной поверхности. Был получен большой массив расчетных данных касательно термодинамики ассоциации дифильных молекул и алканов, на основе которых предложены несколько возможных структур образующихся пленок. Сформулированы условия, обеспечивающие внедрение алканов в

монослои алифатических спиртов и других неионогенных ПАВ, а также преимущественное формирование одной из рассмотренных структур пленок. В диссертации также уделено внимание процессу образования пленок полностью гидрофобных алканов в присутствии малых количеств дифильных соединений. Предложен механизм действия ПАВ в таких случаях: дифильные молекулы играют роль «поплавков», одиночно распределенных среди молекул алканов. Гидрофильные части ПАВ, располагающиеся в водной фазе, удерживают молекулу на межфазной поверхности и способствуют ассоциации полностью гидрофобных молекул алканов из паровой фазы за счет образования межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий между гидрофобными цепями взаимодействующих молекул.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

В результате масштабных компьютерных расчетов получены новые интересные результаты, в частности, установлена квадратичная зависимость величины порогов пленкообразования исследуемых неионогенных ПАВ от величин констант заместителей ( $\sigma$  Гаммета, -Тафта и др.) и порога растворимости соединений в воде. Проведен анализ геометрических параметров молекул ПАВ и возникающих межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, влияющих на структуру элементарной ячейки монослоев. Впервые установлено, что величина угла наклона углеводородных цепей в монослое дифильных соединений относительно нормали к межфазной поверхности изменяется дискретно в зависимости от числа  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий, утраченных вследствие стерических затруднений расположение объемных гидрофильных частей дифильных молекул. Описана тенденция дендритного роста доменов ПАВ при повышении температуры и укорочении углеводородной цепи, указывая на преимущество образования ассоциатов в одном из возможных направлений распространения монослоя.

Исследованы особенности совместной кластеризации неионогенных ПАВ и парообразных алканов на поверхности воды. Установлены критерии, при которых возможно проникновение молекул алканов в монослой дифильных веществ на поверхности раздела фаз вода/пар алканов. Также была разработана теоретическая модель безбарьерного механизма пленкообразования незамещенных алканов на поверхности воды в присутствии алифатических спиртов. На основе проведенного расчета предложены несколько структур смешанных монослоев спирты-алканы, для которых установлены критерии преимущественного их формирования в зависимости от длин цепей соединений и поверхностной концентрации ПАВ.

## **Практическая значимость работы**

Полученные в работе результаты имеют ценность для пополнения банков термодинамических данных, в нанотехнологии – при изготовлении монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт с заданными свойствами.

## **Степень достоверности результатов**

Достоверность результатов автора достаточно высока, хотя все же хотелось бы иметь в автореферате и в главе о методах исследования также раздел с обсуждением адекватности метода РМЗ касательно получения правильных результатов для возникающих в кластерах межмолекулярных взаимодействий. Резонным также было бы проведение расчетов хотя бы некоторых структур в более теоретически строгих методах.

## **Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов работы**

Положения, выносимые на защиту, являются новыми, теоретически обоснованными и доказанными большим массивом расчетных данных. Выводы работы соответствуют ее содержанию, базируются на большом расчетном массиве и согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

## **Значение результатов диссертации для науки и производства**

Полученный в диссертационной работе Карташинской Е.С. расчетный материал представляет значительный интерес для исследователей, выполняющих научные работы в сфере физической химии поверхностных явлений, в частности в области пленкообразования на ПАВ на водной поверхности, а также при создании моно- и мультислойных пленок с заданными структурными свойствами.

Научные результаты исследований представляют несомненный теоретический и практический интерес для специалистов научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений и могут быть использованы в теоретических курсах и лабораторных практикумах при обучении бакалавров и магистрантов, а также специалистов, повышающих квалификацию в области физической и коллоидной химии.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в монографии, нескольких разделах в коллективных монографиях и 24 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, широко обсуждались на профильных конференциях Всероссийского, Всеукраинского и международного уровня.

Структура и объем диссертационной работы, выводы и рекомендации, опубликованные научные статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям.

По диссертационной работе имеется ряд **замечаний**, характер которых не отражается на общей положительной оценке выполненного исследования:

1. Как уже было отмечено выше в отзыве, было бы нелишним иметь в автореферате и в главе о методах исследования раздел с обсуждением адекватности метода РМЗ касательно получения правильных результатов для возникающих в кластерах межмолекулярных взаимодействий. Насколько мне известно, полуэмпирические методы не очень хорошо справляются с этой задачей, в частности, с описанием водородных, диводородных и особенно дисперсионных взаимодействий.

2. Желательно пояснить природу взаимодействий в связи  $\text{CH}\cdots\text{HC}$  и полученные существенные значения энергии такой связи с применением неэмпирических приближений.

3. Хотелось бы в тексте диссертации более наглядно показать соответствие расчетных и экспериментальных данных, а также пояснить, чем обусловлены возникающие между ними различия.

### **Заключение**

Диссертационная работа Карташинской Елены Сергеевны на тему «Теоретическое моделирование пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему в области изучения пленкообразования неионогенных дифильных соединений на межфазной границе вода-газ. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, содержит большой расчетный материал, согласующийся с имеющимися в литературе экспериментальными данными и имеющий научную новизну и практическую значимость.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Теоретическое моделирование

пленкообразования неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Карташинская Елена Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Отзыв подготовлен доктором химических наук (02.00.04 - Физическая химия), профессором, заведующим лабораторией квантовой химии НИИ ФОХ ЮФУ Русланом Михайловичем Миняевым (344058, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2 Научно-исследовательский институт физической и органической химии, ФГАОУ ВО Южный федеральный университет Тел. 8(906)1831220 E-mail: [minyaev@ipoc.sfedu.ru](mailto:minyaev@ipoc.sfedu.ru))

Отзыв обсужден и утвержден на семинаре лаборатории квантовой химии НИИ ФОХ Южного федерального университета (протокол №1 от 16.01.2019 года).

Зав. лабораторией  
квантовой химии НИИ  
ФОХ ЮФУ, доктор  
химических наук,  
профессор

Руслан Михайлович Миняев

