

## ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Диссертационная работа относится к теоретическим исследованиям, посвященным моделированию структуры монослоев неионогенных поверхностно-активных органических молекул и поиску взаимосвязей между структурой и строением ансамблей таких ПАВ и свойствами формируемых ими пленок. Предметом поиска выступили структурные модели монослоев алифатических и монооксиэтилированных спиртов, амидов карбоновых кислот,  $\alpha$ -гидроксикислот, N-ацилпроизводных аланина, представляющие собой 2D-кластеры дифильных молекул с длинными углеводородными цепями. При моделировании структуры монослоев неионогенных ПАВ и вычислениях соответствующих термодинамических характеристик автор полностью опирался на полуэмпирический квантово-химический метод PM3. В качестве основного вида межмолекулярных взаимодействий в работе рассматриваются свойства межмолекулярных  $\text{C-H} \cdots \text{H-C}$ -взаимодействий. Разрабатываемые структурные модели пленок и монослоев позволили количественно охарактеризовать термодинамику кластеризации агрегатов ПАВ, свойства межфазной поверхности, спрогнозировать влияние температуры на морфологические особенности пленок, и выявить закономерности совместной кластеризации с газообразными алканами, в том числе, на межфазных границах.

**Актуальность темы.** Растущая потребность в совершенствовании оптических, антикоррозионных, антифрикционных покрытий, направленное улучшение свойств тонких и мультимолекулярных пленок на основе органических соединений в биоинженерии, электронике, нанолитографии – это важный аспект актуальности и практической значимости данной диссертационной работы. Получаемые модельные структурные и геометрические характеристики пленок и вычисленные для них термодинамические характеристики монослоев позволяют спрогнозировать величины порогов самопроизвольной кластеризации ряда неионогенных ПАВ исследования поведения ПАВ на жидких межфазных поверхностях вода/масло, что необходимо при моделировании поверхностей мембран и процессов транспорта в них.

**Научная новизна** работы состоит в следующем. Произведена теоретическая оценка величины порога самопроизвольной кластеризации ряда моно- и дизамещенных алканов на межфазной поверхности вода/воздух; показано, что самопроизвольная кластеризация данных ПАВ при стандартных условиях возможна для соединений, содержащих не менее 11-

16 углеродных атомов в алкильной цепи. Выявлена квадратичная зависимость порога самопроизвольной кластеризации неионогенных ПАВ от порога растворимости, конкретизирована роль электронодонорных и электроноакцепторных функциональных групп, обуславливающая пленкообразование. Найдено, что угол наклона углеводородных цепей в монослоях дифильных соединений относительно нормали к межфазной поверхности изменяется дискретно в зависимости от структурных особенностей межмолекулярных  $\text{CH}\cdots\text{HC}$ -взаимодействий. Развиваемая теоретическая модель впервые была применена к оценке термодинамических параметров кластеризации ПАВ с парами малых молекул алканов.

Развитие и уточнение теоретических представлений о механизмах образования многокомпонентных фаз на границе раздела вода/воздух и вода/пар алканов для неионогенных ПАВ несет **теоретическую и практическую значимость** данной диссертационной работы.

**Защищаемые положения** отражают научную новизну и подтверждены результатами исследований, представленными в монографии, 3-х главах в коллективных монографиях, 24-х статьях, 16 из которых индексируются как высокорейтинговые в международных базах Scopus и Web of Science); результаты работы обсуждались на международных и всероссийских конференциях в период с 2011 – 2016 г.

**Структура и содержание работы.** Диссертация состоит из Введения, семи разделов, выводов и списка использованных источников, содержащего 388 наименований. Общий объем работы составляет 257 страниц и содержит 45 рисунков и 17 таблиц.

Во Введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, направленные на теоретическое описание термодинамических и структурных параметров кластеризации неионогенных ПАВ на межфазной поверхности вода/воздух и вода/пар алканов на основе расчетов в рамках полуэмпирических методов. Апробация, личный вклад автора также отражены во Введении.

Первая глава посвящена литературному обзору и, в основном, описанию теоретического изучения 2D-кластеризации неионогенных пав на межфазной поверхности вода/воздух. Кратко перечислены экспериментальные методы извлечения информации, полезной для структурных представлений о межмолекулярных взаимодействиях и организации дифильных молекул в монослоях ПАВ. Автор затрагивает вопросы масштабируемости используемых методов моделирования молекулярных систем в пространственно-временных рамках. Сравниваются подходы к оценке термодинамических и структурных параметров кластеризации некоторых систем, например,  $\alpha$ -гидрокси- и  $\alpha$ -аминокислот, при использовании полуэмпирического метода РМЗ с таковыми, полученными

методами *ab initio*. Проанализированы разные исследования, в которых рассматриваются СН $\cdots$ НС-взаимодействия, возникающие между разными молекулами и охарактеризованные квантово-химическими методами разных уровней и приближений, в том числе, затронуто рассмотрение на уровне современного метода NCI, опирающегося на вычисления приведенного градиента электронной плотности. Это важно в контексте сравнения накопленного научным сообществом опыта с оригинальными результатами работы, полученными автором диссертации. Также автор уделяет достаточно много внимания методам, позволяющим описывать конформационное разнообразие молекул в изучаемых системах. Солидная часть главы посвящена эволюции силовых полей и развитию метода молекулярной механики углеводородов. Мезошкальные подходы обсуждаются в контексте методов молекулярной и Броуновской динамики, последняя из которых позволяет оценивать взаимодействия растворенное вещество-растворитель с помощью уравнения Ланжевена, упоминаются возможности метода диссипативной динамики частиц.

Вторая глава диссертации, названная «Методика проведения расчетов», начинается с систематизации экспериментальных данных относительно кластеризации ПАВ, которые автор диссертации берется воспроизводить в рамках развиваемого квантово-химического подхода. Выделяются две краеугольных проблемы: первая связана с тем, что расчеты должны выполняться для структуры молекул, частично находящихся в жидкой и частично в газовой фазе, вторая – это необходимость корректного учета межмолекулярных взаимодействий, что представляет собой достаточно сложную самостоятельную задачу. В итоге сформулированы основные положения принятой в диссертации схемы расчета термодинамических параметров кластеризации ПАВ. Среди таковых: приближение супермолекулы, парная аддитивность межмолекулярных СН $\cdots$ НС-взаимодействий, основанное на зависимости от их числа, преобразование корреляционных зависимостей расчетных термодинамических параметров к модели бесконечного 2D-кластера, учет поверхности раздела фаз через ориентирующее и растягивающее действие этой границы.

Третья глава диссертации посвящена анализу и прогнозу порогов самопроизвольной кластеризации неионогенных пав и обсуждению получаемых в расчетах углов наклона молекул относительно нормали к межфазной поверхности. На примере алифатических спиртов и карбоновых кислот рассчитывались энтальпия, энтропия и энергия Гиббса кластеризации, на основе этих данных строились корреляционные зависимости расчетных параметров от числа межмолекулярных СН $\cdots$ НС-взаимодействий и взаимодействий между гидрофильным функциональными группами. Продемонстрировано хорошее соответствие квантово-химических расчетов методом РМЗ накопленному массиву экспериментальных данных для алифатических спиртов и карбоновых кислот. В данной главе предложено

объяснение того, почему наличие порога самопроизвольной кластеризации различных ПАВ не коррелирует с их растворимостью в воде. Предложены квадратичные регрессионные зависимости порога самопроизвольной кластеризации от электронных констант заместителей.

В четвертой главе обсуждаются теоретические подходы к оценке угла наклона молекул ПАВ относительно межфазной поверхности, рассматривается, как с увеличением размеров гидрофильной части возрастает наклон молекул ПАВ, как геометрические размеры и ориентация гидрофильных частей влияют на вертикальное смещение одной гидрофильной молекулы относительно другой, что ведет к «потере» некоторого числа СН $\cdots$ НС-взаимодействий в кластерах и 2D-пленках, а значит, влияет на вклады в термодинамические характеристики. Рассматриваются особенности ориентации в димерах с “верхним” и “нижним” смещением звеньев углеводородных цепей друг относительно друга. Автор наблюдает дискретный характер изменения углов наклона молекул ПАВ от вышеперечисленных параметров взаимодействий, зависящих в свою очередь, от размеров гидрофильных частей ПАВ разных классов.

В пятой главе проводится анализ влияния температуры и длины цепи на морфологические особенности кластеризации неионогенных ПАВ. Обсуждается разработанная аддитивная схема, согласно которой значения термодинамических параметров кластеризации представлены через сумму вкладов, вносимых парными СН $\cdots$ НС-взаимодействиями и взаимодействиями между гидрофильными частями молекул ПАВ, зависящими от класса ПАВ, температуры и структурных особенностей конформеров, формирующих кластер. Коллекционированы значения коэффициентов для расчета термодинамических параметров кластеризации, проанализированы теоретические зависимости энергии Гиббса кластеризации от температуры. Обсуждается согласие с известными экспериментальными данными, полученными с помощью микроскопии Брюстера при различных температурах и наблюдениями за ветвями дендритных кластеров.

Главы шестая и седьмая посвящены моделированию внедрения алканов в монослой неионогенных ПАВ – спиртов и нитрилов – и обсуждению термодинамических параметров кластеризации и формирования 2D-монослоев на межфазной поверхности вода/пар алканов. На мой взгляд, это самая интересная актуальная и оригинальная часть диссертационной работы. Она начинается с обсуждения моделей, полученных для алифатических спиртов с парообразными алканами с разным числом атомов углерода в цепи. Автор использует последовательное наращивание масштаба структурной модели, переходя от геометрических и термодинамических характеристик мономеров, димеров, тримеров и т.д. к 2D структурам смешанных монослоев. Рассмотрено конкурирующее образование двух типов пленок алканов в присутствии спиртов: 2D-пленки<sup>1</sup> с молекулами спиртов, окруженными

молекулами алканов так, что агрегаты спиртов не образуются, и 2D-пленки<sup>2</sup>, содержащие домены спиртов, окруженные молекулами алканов. Показано, что внедрение алканов из паровой фазы в монослой спиртов не характерно во всем рассматриваемом диапазоне углеводородных цепей и концентраций алканов, поскольку отрицательный вклад в энергию кластеризации от уменьшения взаимодействий гидроксильных групп перекрывается положительным вкладом от взаимодействий гидрофобных цепей независимо от ориентирования алканов относительно спиртов. Выведено неравенство, показывающее, что термодинамическим условием внедрения алканов в пленку ПАВ является то, что энергия Гиббса кластеризации пленки с внедренными алканами должна быть меньше, чем энергия кластеризации чистого ПАВ. Показано, что спирты способствуют самопроизвольной кластеризации алканов из паровой фазы на водной поверхности за счет смены механизма адсорбции и предложена теоретическая модель безбарьерного механизма пленкообразования алканов в присутствии алифатических спиртов.

**Общее впечатление от диссертации.** Текст нескольких глав диссертационной работы представляет собой цепочки последовательных умозаключений, построенных на множестве наблюдаемых деталей геометрического строения и межмолекулярных взаимодействий неионогенных ПАВ. С одной стороны, только такой полуэмпирический метод, как РМЗ, смог обеспечить воспроизводимость и закономерное изменение деталей геометрии при переходе от одних классов ПАВ к другим, по сравнению, например, с методами МД. Но с другой стороны, это преимущество метода оборачивается потерей трансферабельности корреляционных моделей и их параметров, столь необходимой для воссоздания структуры монослоя другими методами моделирования.

Некоторые частные заключения, встречающиеся в работе, поспешны и не аргументированы. Например, автор делает заключение о том, что пленкообразование не может быть описано в рамках электростатики, поскольку грубая модель представления молекул ПАВ как диполей, а пленкообразования как диполь-дипольного взаимодействия не работает. Поэтому автор спешит объяснить явления аттрактивных взаимодействий на поверхности раздела фаз квантово-механическим эффектом. При этом не предпринимаются попытки обратиться к возможным оценкам дисперсионных взаимодействий, схемам, основанным на декомпозиции энергии межмолекулярных взаимодействий по вкладам. Отчетливо видно, как отказ от методов DFT снова лишает автора возможности получить теоретически обоснованные аргументы в пользу обоснования увиденных им “квантовых эффектов”. Отсюда следует, что в работе явно не хватает главы, в которой обсуждаются структурные модели полученные альтернативными, не полуэмпирическими методами.

Можно было бы добиться более логичной организации и последовательности излагаемого в диссертации материала. С одной стороны, роль литературного обзора берет на

себя первая глава, и это оправдано. Однако, шестая и седьмая главы снова начинаются с довольно обширного изложения сути и примеров работ, посвященных изучению монослоев как ионогенных, так и неионогенных ПАВ на поверхностях раздела фаз вода/масло. Концентрация материалов, полученных в данной области научных интересов другими исследователями, лучше бы смотрелась в отдельной главе и позволила бы сосредоточиться на результатах, полученных непосредственно автором диссертации.

**По тексту диссертационной работы можно сделать ряд замечаний:**

1. Материал, изложенный в начале второй главы, по сути, является конкретным обобщением, вытекающим из первой главы, и это не согласуется с общим заголовком “Методика проведения расчетов”. Было бы логичным структурировать изложение материала диссертации несколько иным образом, отделяя то, что предложено и сделано самим автором от обобщений, основанных на материалах, описанных в литературе.
2. Совершенно не понятна целесообразность некоторых иллюстраций, например, уместность рисунка 1.3. “Структура ацетамида”.
3. Разное число наблюдений, в том числе, точек на графиках, для которых сравниваются коэффициенты корреляции, например, рис. 3.2. “Зависимости порога самопроизвольной кластеризации ПАВ от величин индукционных постоянных различных заместителей (а-с) и величины порога растворимости (d)” могут привести к совершенно различным заключениям в задачах сравнения как качества моделей, так и в выводах о порогах самопроизвольной кластеризации ПАВ.
4. Тригонометрические выражения для углов, характеризующих общий наклон цепи относительно нормали к границе раздела фаз (ур. 4.1.) не понятны без их вывода.
5. Использование выражения “потерянные СН $\cdots$ НС-взаимодействия” было бы корректно взять в кавычки или заменить на “число невзаимодействующих звеньев”.
6. Автор ставит знак равенства между понятием “дискретность” значения угла наклона молекулы и понятием “квантование” значения угла. Однако это неправильно. Тем более, не выглядит обоснованным вынесение этого термина в заголовок 4-й главы.
7. Имеет ли смысл геометрия “головы” неионогенного ПАВ – “ширина, высота, длина”, если может возникать неопределенность в конформации разных молекул ПАВ в слое и, соответственно, появляться различия в величинах двугранных углов между соседними связями в “голове” и “хвосте”?
8. В тексте диссертации автор не определился с обозначением дробной части числа – встречаются как точки, так и запятые.
9. Фамилии авторов цитируемых работ приводятся то на русском, то, почему-то, на английском языке. Стиль написания термина “ван-дер-ваальсовский” радиус с. 95 отличается от такового на с. 20, 80.


10. В списке литературы оформление источников не унифицировано, тире и дефисы расставлены вразнобой, в некоторых случаях отсутствуют диапазоны страниц (ссылки 57, 62) и появляются “лишние” абзацы (ссылки 12, 262).

Сделанные замечания не снижают общей научной ценности работы. Важно отметить, что автор продемонстрировал осознанное понимание границ применимости выбираемых методов моделирования и диапазоны точности величин, получаемых с помощью квантово-химических расчетов.

**Общее заключение по диссертации Карташинской Елены Сергеевны.**  
Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в области исследований «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях». Результаты, полученные в диссертации, достаточно полно обосновывают научные положения, вынесенные на защиту. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Диссертационная работа **«Теоретическое моделирование пленкообразования неионогенных пав на межфазной поверхности вода/воздух. Квантово-химический подход»** является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к работам на соискание научной степени доктора химических наук в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, **«Карташинская Елена Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Профессор кафедры теоретической и прикладной химии  
ЮУрГУ, главный научный сотрудник лаборатории  
Многомасштабного моделирования многокомпонентных  
функциональных материалов, НОЦ «Нанотехнологии», д.х.н.,  
доцент Барташевич Екатерина Владимировна  
тел. +79123137705; e-mail: [bartashevichev@susu.ru](mailto:bartashevichev@susu.ru)

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»,  
адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.  
Тел.: +7 (351) 267-99-00 e-mail: [info@susu.ru](mailto:info@susu.ru), сайт  
<http://www.susu.ru/>

  
21.01.2019

ВЕРНО  
Начальник службы  
делопроизводства ЮУрГУ  
