

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Фарафонова Володимира Сергійовича** «Локалізація і гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання», 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

Об'єкти і явища, які вивчає колоїдна хімія, надзвичайно розповсюджені у природі. Важливе місце серед них займають міцелярні розчини та мікроемульсії поверхнево-активних речовин (ПАР). Фундаментальні дослідження цього класу колоїдних об'єктів встановили, що присутність у розчині міцелярної псевдофази може радикально впливати на швидкість та рівновагу хімічних реакцій. Це дає змогу уникнути використання токсичних та вогнебезпечних органічних розчинників та вибірково адсорбувати іони і молекули з об'ємної фази. Це явище може використовуватись у таких сферах, як нафтопереробка, підвищення родючості ґрунту, очищення води від іонів важких металів, хімії полімерів і фармакології.

Природньо, що на даний момент зібрано великий масив відповідних експериментальних і теоретичних даних, але вивчення фізико-хімічних процесів у міцелярних розчинах потребує подальшої розробки і деталізації. Зокрема, на даному етапі досліджень суттєво бракує інформації про структуру і динаміку системи на молекулярному рівні. Таку інформацію здатні надати різноманітні методи комп'ютерної хімії, як наприклад метод молекулярної динаміки. Так як метою роботи В.С. Фарафонова є розробка молекулярно-динамічного підходу до визначення мікроскопічних характеристик (локалізації, орієнтації та гідратованості) молекул органічних барвників, адсорбованих міцелами іонних ПАР, та характеристика його з допомогою ряду типових кислотно-основних та сольватохромних барвників, то **актуальність** цієї роботи цілком очевидна.

Дисертаційна робота є частиною досліджень, що виконуються на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в рамках держбюджетних тем «Наносистеми та нановпорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі», № держреєстрації 0116U000834, та «Нові супрамолекулярні наносистеми асоційованих і

комплексних частинок: фізико-хімічні характеристики, квантово-хімічне моделювання і практичне використання», № держреєстрації 0117U004858.

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

Дисертаційна робота В.С. Фарафонова виконана на високому науковому рівні. Застосування сучасних програм і алгоритмів методів молекулярної динаміки і квантової хімії дозволило авторові одержати достовірні розрахункові результати та зробити достатньо обґрунтовані наукові висновки. Достовірність отриманих наукових результатів та висновків, що виносяться на захист, забезпечена коректним використанням сучасних методів дослідження, які базуються на використанні супер-комп'ютерів, а також співставленням одержаних результатів з літературними даними.

3. Наукове і практичне значення отриманих результатів

Дану роботу слід віднести до фундаментальних досліджень. Вона, без сумніву, розширює обсяг знань дослідників. Наукова новизна виконаної роботи зумовлена перш за все тим, що на основі методу молекулярно-динамічного моделювання запропоновано підхід, який дозволяє встановити локалізацію та гідратованість молекул індикаторних барвників у міцелах іонних ПАР. Проведено систематичне дослідження характеристик молекул ряду органічних барвників у міцелах катіонних, аніонних та цвітер-іонних ПАР. Крім того, показано, що різниця в значенні параметра полярності $E_T(30)$ міцелярних розчинів катіонних та аніонних ПАР викликана різницею в її взаємодії з головними групами ПАР. Встановлено, що для більшості досліджених систем «барвник у міцелі» має місце значна різниця в локалізації або гідратованості між протонованою та депротонованою формами молекули барвника, що вказує на ймовірно велику систематичну похибку значень поверхневого електростатичного потенціалу, розрахованих для цих систем із припущенням про однаковість локалізації та мікрооточення протонованої та депротонованої форм.

Завдяки тому, що:

1. Представлена в роботі методика розрахунку характеристик молекули органічного барвника в міцелах ПАР може бути застосована для прогнозування характеристик молекул інших сполук у міцелах різних видів та оцінки їх придатності як зондів поверхневого електростатичного потенціалу міцел;

2. Розроблені в роботі потенціальні моделі ПАР та барвників можуть бути вжиті при дослідженні інших систем, що їх містять, методом МД моделювання;
3. Результати МД розрахунків міцел ПАР і адсорбованих міцелами ПАР молекул барвників впроваджені в навчальний процес кафедри фізичної хімії у рамках дисциплін «Хімія тензидів і детергентів» та «Фізична хімія поверхні», що викладаються відповідно магістрам та аспірантам другого року навчання хімічного факультету ХНУ імені В.Н. Каразіна; Робота крім наукового має і практичне значення.

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

За матеріалами дисертації опубліковано 7 статей, з них 4 в журналах, що реєструються в міжнародній базі Scopus, і тези 7 доповідей на 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.

5. Зміст і оформлення дисертаційної роботи

У першому розділі аналізуються сучасні уявлення про будову і властивості міцел і міцелярних розчинів ПАР, розглянуті експериментальні методи їх визначення. Також описані принципи методу молекулярно-динамічного моделювання і представлений загальний огляд робіт, присвячених дослідженню міцел ПАР цим методом: порівняно підходи до параметризації досліджуваних речовин, умови та параметри моделювання, описані характеристики, що були розраховані.

Другий розділ містить інформацію про порядок параметризації досліджуваних ПАР (рис. 1) та валідації отриманих повноатомних потенціальних моделей. Показано, що на розраховані властивості міцели з високим числом агрегації впливають не тільки параметри міжмолекулярних взаємодій ПАР — вода — протион, але також і внутрішньомолекулярні параметри вуглеводневого радикалу ПАР. Хочу підкреслити, що у цьому розділі використано відмінність молекулярно-динамічного моделювання (мікроскопічний підхід) від традиційних експериментальних методів дослідження (макроскопічний підхід). Завдяки цьому виявлено, що незважаючи на знак заряду, природу головної групи та довжину вуглеводневого радикалу, об'ємна частка води в поверхневому шарі

більшості ПАР є майже однаковою. Це свідчить про те, що вона визначається насамперед геометричними критеріями.

У третьому розділі представлені результати дослідження систем типу «розчин міцели ПАР із адсорбованою молекулою сольватохромного барвника», наведені порядок параметризації барвників і умови МД моделювання. Показано, що на положення молекули барвника у міцелі впливає насамперед природа головних груп, а довжина вуглеводневого радикалу має менше значення.

Четвертий розділ присвячений результатам вивчення систем типу «розчин міцели ПАР з адсорбованою молекулою кислотного-основного барвника». Хочу відмітити два результати, які привернули мою увагу. Перш за все це аналіз мікрооточення нейтральної та аніонної форм барвника, а також розрахунки ΔpK_a^{app} різних кислотно-основних індикаторів у міцелярних розчинах ПАР.

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

1. У Розділі 2 при підготовці потенціальних моделей ДСН і ЦТАБ у силовому полі GAFF був виконаний розрахунок точкових зарядів, для чого застосований багатостадійний алгоритм і виконаний великий обсяг квантово-хімічних розрахунків. Втім, отримані таким чином точкові заряди відрізняються від зарядів, отриманих за допомогою одного розрахунку по конфігурації з усіма зв'язками C-C в анті-конформації, щонайбільше на 0,05 e (в одному випадку на 0,1 e). Чи є ця різниця значущою для проведених у роботі МД розрахунків?
2. Розраховані у Розділі 2 кількість протионів у шарі Штерна та об'єму частку води доцільно було б перерахувати у молярні концентрації.
3. У дисертації не пояснено, як розраховані невизначеності на графіках складу мікрооточення у Розділах 3 і 4.
4. У розрахунках систем «молекула органічного барвника у міцелі ПАР» у Розділах 3 і 4 для кожної ПАР взято одне значення числа агрегації міцели. Водночас у міцелярних розчинах звичайно присутні міцели із різними числами агрегації у певному інтервалі. Чи оцінювалося, наскільки отримані результати про локалізацію та мікрооточення індикатора є чутливими до цього параметру міцели?
5. У Розділі 4 центральне місце займає рівняння ХМФФ із присутніми в ньому величинами внутрішньої константи кислотності індикатора pK_a^i та коефіцієнтами активності переносу $^w\gamma^m$. Ці величини не є

загальноживаними в хімії, тому доцільним було б детальніше пояснити їх фізичний зміст у дисертації.

6. У Розділі 4 зазначено, що для остаточного висновку щодо придатності даного індикаторного барвника для визначення поверхневого електростатичного потенціалу міцел необхідно мати дані стосовно мікрооточення цього барвника в міцелах неіонних ПАР. Незрозумілою є причина, з якої відповідні розрахунки не були виконані в рамках даної роботи. Чи придатний розроблений підхід, крім іонних ПАР, також і для неіонних ПАР?
7. Розділ 4 присвячений підбору оптимальних індикаторів поверхневого електростатичного потенціалу міцел. Чи є можливим безпосередньо розрахувати цю величину за допомогою МД моделювання, не залучаючи індикатор, як це зроблено у Розділі 2 для величини концентрації води у шарі Штерна?
8. У роботі є незначні друкарські і граматичні помилки (сторінки 36, 116).

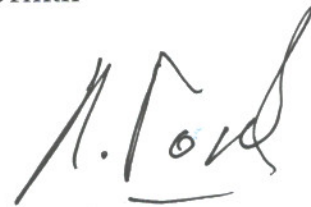
Зазначені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Оцінюючи дисертаційну роботу Фарафонов Володимира Сергійовича «Локалізація і гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання», в цілому можна відмітити, що вона є завершеним дослідженням, розроблено підхід до визначення мікроскопічних характеристик (локалізації, орієнтації та гідратованості) молекул органічних барвників, адсорбованих міцелами іонних ПАР. За його допомогою охарактеризовано ряд типових кислотно-основних та сольватохромних барвників.

Робота виконана на високому науковому рівні із залученням сучасних методів комп'ютерного моделювання. Автор демонструє знання сучасних методик і теоретичних уявлень, вміння аналізувати та співставляти експериментальні і теоретичні дані. Дисертаційна робота написана чітко, хорошою літературною мовою, добре оформлена. Всі напрямки роботи логічно зв'язані.

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертація ««Локалізація і гідратація органічних барвників в міцелах поверхнево-активних речовин за даними молекулярно-динамічного моделювання» повністю відповідає вимогам п.11, п.12, п.13, які пред'являються до кандидатських дисертацій згідно з «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою

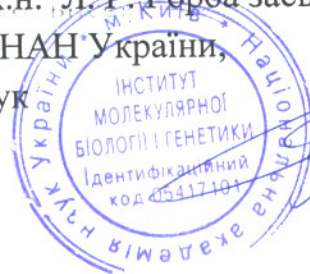
Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, щодо наукового рівня дисертації, кількості та обсягу публікацій та повноти опублікування матеріалів роботи і особистого внеску здобувача, а її автор – Фарафонов Володимир Сергійович безумовно заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Провідний науковий співробітник
відділу молекулярної та квантової біофізики
Інституту молекулярної біології і генетики
Національної академії наук України,
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник



Л. Г. Горб

Власноручний підпис д.х.н. Л. Г. Горба засвідчую
Учений секретар ІМБіГ НАН України,
кандидат біологічних наук



Я. Р. Міщук