

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Тупикиной Елены Юрьевны на тему:
«ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика

Диссертационная работа Тупикиной Е. Ю. посвящена исследованию комплексов с водородной связью, в которых реализуется одно из самых интересных и распространенных в природе невалентных химических взаимодействий. Поскольку способность молекул участвовать в образовании водородных связей определяется свойствами ее внешней электронной оболочки, поиск новых теоретических и экспериментальных возможностей описания и предсказания характера таких комплексов продолжается уже не одно десятилетие. Поэтому поиск новых эффективных способов диагностики электронного строения изолированных молекул и их комплексов с водородной связью, а также разработка и совершенствование методов визуализации полученных результатов на основе расчетных и экспериментальных параметров ЯМР и ИК спектров, выбранные автором в качестве целей исследования, отражают общую тенденцию развития методологии данной области науки и определяют актуальность работы Тупикиной Е. Ю.

Развернутое обоснование темы работы, формулировка приоритетных целей и методов исследования, а также перечисление признаков научной новизны и практической значимости полученных результатов изложены во введении диссертации и дают общее представление не только о характере и размерах проделанной работы, которые нашли отражение в 5-ти публикациях и 29-ти тезисах докладов международных конференций по теме диссертации, но и об основных ее достижениях. Среди них, несомненно, следует отметить разработку и апробацию новой квантово-химической методики изучения внешних электронных оболочек с использованием атома ^3He в качестве зондирующей частицы и предложенный автором способ оценки степени локализации неподеленных пар с помощью определения максимальной величины лапласиана химического сдвига этого атома-зонда, а также переход к относительным измерениям разности химических сдвигов связанного и свободного протонов группы NH_2 в качестве удобного количественного параметра для оценки энергии (ΔE) и геометрии (расстояний r_{NH} и r_{NN}) внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{N}$, образованных анилином, который был выбран автором в качестве модельного донора протона. Практическая значимость и ценность диссертационного исследования Тупикиной Е. Ю. заключается не только в установлении различных корреляционных соотношений для изученных в работе типов водородных связей, таких как $\text{FH}\cdots\text{F}$, $\text{NH}\cdots\text{N}$ и $\text{CH}\cdots\text{X}$, но и в возможности их распространения, по крайней мере, на качественном уровне, на другие типы водородных связей. Особую ценность эти результаты приобретают в случаях, когда имеются ограничения по использованию альтернативных методов: например, при исследовании водородных связей в неупорядоченных системах, когда оказываются неприменимыми кристаллографические методы.

Диссертация Тупикиной Е. Ю. изложена на 163-х страницах традиционным для квалификационных работ образом. Она состоит из введения, трех глав, перечисления

вх 09/2 - 151 от 23.03.19

основных результатов работы, одного приложения и списка цитируемой литературы из 299 источников. Первая глава является достаточно кратким, но емким обзором современных представлений о природе водородных связей, о существующих способах описания ее геометрии, о достоинствах и ограничениях традиционных и новых расчетных и экспериментальных методов ее исследования. Она весьма полезна для понимания цели и корректной оценки достижений данной работы. Вторая глава полностью посвящена изложению и анализу полученных автором данных по изучению внешних электронных оболочек молекул с помощью лапласиана химического сдвига ЯМР атома ^3He : $\nabla^2\delta_{\text{He}}$. В ней на примере изучения широкого ряда фторсодержащих модельных соединений, которые принадлежат как нейтральным, так и заряженным молекулам, являются как донорами, так и акцепторами протона, а также представляют собой комплексы с водородной связью, показано, что химический сдвиг атома гелия δ_{He} и его лапласиан $\nabla^2\delta_{\text{He}}$ являются чувствительными к особенностям внешних электронных оболочек, а второй из этих параметров особенно информативен при определении степени локализации неподеленных пар. Его максимальная величина может быть использована при количественной оценке меры этой локализации. Сопоставление с известными альтернативными подходами позволило автору установить, что чувствительность при визуализации внешней электронной оболочки на основе атома ^3He оказывается выше, чем при использовании функции локализации электронов или электростатического потенциала. Это позволило автору прийти к важному заключению об эффективности и перспективности данной методологии для спектральной диагностики протоноакцепторных и протонодонорных способностей молекул.

В заключительной третьей главе, которая по объему и разнообразию рассмотренных вопросов заметно превышает предыдущую главу, исследованы корреляции между спектральными (ЯМР, ИК) параметрами и геометрией и энергией водородной связи. Здесь на примерах различных систем с водородной связью $\text{F-H}\cdots\text{F}$, $\text{N-H}\cdots\text{N}$ и $\text{C-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{F}$) автором были рассчитаны и проанализированы ЯМР и ИК спектральные параметры. В результате получены простые уравнения для быстрой оценки энергии и геометрии водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{N}$ на основании измерения величины разности химических сдвигов протонов NH_2 -группы ($\Delta\delta_{\text{H}}$). Кроме того, предложены новые коэффициенты для пересчета величин плотности локальной электронной кинетической (G) и потенциальной (V) энергий в критической точке водородной связи в величину энергии водородной связи, как для нейтральных, так и для анионных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{N}$. Для оценки меры перехода протона в водородных связях $\text{C-H}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{F}$) автором показана возможность использования легко измеримой величины – скалярной константы $^1J_{\text{C-H}}$, а гомоядерная константа $^1J_{\text{C-C}}$ оказалась удобной для оценки меры s -характера гибридизации атома углерода. Эффективность использования этих констант была продемонстрирована при доказательстве изменения геометрии 1,1-динитроэтана от тетраэдрической (sp^3) до плоской (sp^2) при переходе протона.

Таким образом, диссертационная работа Тупикиной Е. Ю. представляет собой завершенное научное исследование, в которой автору удалось получить заслуживающие внимания ценные результаты, касающиеся как развития методологии изучения водородных связей, так и получения новых более точных и/или удобных для

практического использования соотношений между спектральными ЯМР-, ИК-характеристиками и энергией и геометрией водородных связей.

На фоне несомненных научных достоинств диссертации Тупикиной Е. Ю. замечания по поводу оформления работы являются незначительными с точки зрения ее общей оценки. Тем не менее, в изложении и оформлении диссертационной работы имеется ряд недостатков, наиболее существенные из которых приведены ниже:

- по непонятной причине только в первой главе используется полная цифровка всех ее подразделов. Отсутствие аналогичной системы нумерации во второй и третьей главе затрудняет быстрый поиск нужного фрагмента текста;
- введение в тексте русскоязычных аббревиатур, которые имеют устойчивые англоязычные аналоги, вряд ли можно считать удачным. Они используются в тексте непоследовательно, то есть совместно с англоязычными их вариантами, которые не имеют расшифровки в русскоязычном тексте. По-видимому, было бы удобнее и проще в русском тексте диссертации использовать англоязычные аббревиатуры, а в приложении дать глоссарий англоязычных терминов и известных аббревиатур, которые не всегда оказываются благозвучными при их произношении на русском языке;
- не всегда корректен перевод с английского на русский отдельных фрагментов текста, что приводит к искажению его смысла. Характерный пример (см. с. 76): "...наблюдаемое смещение сигнала мостикового протона на 1 м.д. ведет к усилению водородной связи на 2.5 ккал/моль...", тогда как в английском варианте на с. 232 в качестве сказуемого используется "would mean" – (будет означать);
- общее число обнаруженных в тексте невынужденных технических и орфографических ошибок не превышает их среднестатистический уровень в естественнонаучных диссертационных работах;
- обилие полученных результатов, большинство из которых представлены в виде однотипных визуальных 2D карт плотности распределения или графических зависимостей, а также рекомендуемое ограничение на объем кандидатской диссертации вынуждают автора при обсуждении прибегать к повторению однотипных фраз, что неизбежно приводит к впечатлению однообразия изложения материала и, соответственно, осложняет его восприятие.

Кроме перечисленных замечаний к автору имеется два вопроса, связанных с процедурой расчетов и интерпретацией результатов:

1) Почему в главе 3 для пересчёта величин плотностей локальной электронной кинетической (G) и потенциальной (V) энергий в величину энергии водородной связи приводятся разные коэффициенты для заряженных и незаряженных комплексов (см. Рис. 3.15 и 3.16 на с. 87 и 88, соответственно, и соотношения (33)-(36)), а для пересчёта изменения химического сдвига в энергию водородной связи предлагается использовать единый коэффициент для заряженных и незаряженных комплексов (см. Рис. 3.21 и 3.22 на с. 94 и 95, соответственно, и текст к ним)?

2) При интерпретации изменений ширины линий ядер ^{13}C и ^{14}N в соответствующих спектрах ЯМР 1,1-динитроэтана в различных растворителях (см. рис. 3.39 на с. 118) утверждается (см. текст на с. 119, последний абзац), что "эти изменения связаны с

изменениями градиента электрического поля в точке расположения атома азота нитрогрупп...”, что приводит к увеличению скорости квадрупольная релаксация ^{14}N при переходе от CCl_4 к DMSO , а соответствующее замедление скорости релаксации ядер ^{13}C СН-группы объясняется “лучшим усреднением константы спин-спинового взаимодействия $^1\text{C-N}$...”. Вопрос: почему при объяснении наблюдаемых эффектов растворителей не принимаются во внимание другие возможные факторы, способные повлиять на эффективные (т.е. наблюдаемые) скорости релаксации ядер ^{13}C и ^{14}N при комплексообразовании 1,1-динитроэтана с растворителями? Такими факторами могут быть, например, изменение времени корреляции диффузионного движения этой молекулы в составе таких различных комплексов, а также изменения относительной доли их существования в растворе. Кроме того, нельзя исключать вклада в релаксацию ядер ^{13}C скалярного механизма 2-го рода за счет квадрупольной релаксации ^{14}N , а также влияние динамических эффектов на ширины линий в регистрируемых спектрах.

Все перечисленные замечания, относящиеся к оформлению диссертации, и возникшие при ее прочтении вопросы совершенно не влияют на общее положительное впечатление от проделанной автором работы и не вызывают сомнений в достоверности сделанных на ее основе заключений и выводов, которые представляют несомненный теоретический и практический вклад в методологию исследования электронного строения комплексов с водородной связью.

Диссертация Тупикиной Елены Юрьевны на тему: «ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью» на тему: соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Тупикина Елена Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – Оптика. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, доцент,
доцент кафедры химии природных соединений Института химии СПбГУ

Селиванов Станислав Иванович /



21 мая 2019 года

Личную подпись заверяю

НАЧАЛЬНИК УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ МЗ

