

ОТЗЫВ

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

Исследование невалентных взаимодействий в молекулах и кристаллах является **актуальной задачей**. Несмотря на то, что по сравнению с другими видами взаимодействия, невалентные взаимодействия, такие как водородные связи и Ван-дер-Вальсовы взаимодействия, являются слабыми, они оказывают существенное влияние на структуру молекул и твёрдых тел и, как следствие, на их свойства. Одним из подходов к исследованию систем с невалентным взаимодействием, является поиск структурных дескрипторов, характеризующих химические, геометрические свойства молекул, а также параметры водородной связи. Для описания водородной связи в качестве дескрипторов используются как экспериментальные, так и теоретически рассчитанные параметры (электростатический потенциал, частота валентного колебания протона, константы спин-спинового взаимодействия и др.). В работе Е.Ю. Тупикиной в качестве таких параметров-дескрипторов выбраны параметры ИК и ЯМР спектров, которые могут быть измерены экспериментально и рассчитаны теоретически. И следует отметить, что работа Е.Ю. Тупикиной направлена не только на поиск закономерностей между дескрипторами водородной связи и геометрией и энергией комплекса с водородной связью, но и на определение их количественных характеристик.

Диссертация Е.Ю. Тупикиной состоит из введения, трёх глав, заключения, где изложены основные результаты работы, приложения и списка цитируемой литературы (299 наименований). Работа изложена на 163 страницах, из них 131 страница – основной текст диссертации, содержащий 60 рисунков, 2 схемы и 4 таблицы, и 1 страница – текст приложения.

Во **введении** обосновывается выбор темы диссертационного исследования, её актуальность, определяются цели работы, показана её новизна и практическая ценность полученных результатов, приводятся список публикаций по теме диссертации и сведения об апробации работы на научных конференциях различного уровня.

Первая глава посвящена описанию современного взгляда на электронно-ядерные структуры комплексов с водородными связями. Введены основные определения, описаны свойства различных внутри- и межмолекулярных водородных связей. Приведено описание геометрии водородной связи, и как геометрические параметры коррелируют с параметрами ЯМР (изотропным химическим сдвигом протона, константой спин-

bx 09/12-152 am 23.05.2019

спинового взаимодействия) и частотами ИК спектров. Далее показаны возможности применения методов квантовой химии для расчётов комплексов с водородной связью. Также в главе приведены примеры использования атома ^3He для зондирования внешних электронных оболочек молекул.

Во второй главе диссертации изложен разработанный автором диссертации Е.Ю. Тупкиной подход для изучения внешних электронных оболочек молекул, основанный на расчете лапласиана химического сдвига ЯМР атома ^3He , используемого в качестве зонда. Далее в работе приведены результаты тестирования данного подхода на ряде модельных фторсодержащих молекулах и ионах, в том числе комплексах с водородной связью. В результате выполненных расчётов была показана чувствительность химического сдвига атома гелия ^3He к областям локализации неподеленных пар или направлениям образования потенциальной водородной связи. Показано, что при визуализации внешней электронной оболочки молекул использование лапласиана химического сдвига атома гелия является более информативным по сравнению с анализом функции локализации электронов или электростатического потенциала.

В третьей главе диссертации изложены результаты исследований зависимостей между спектральными ЯМР и ИК параметрами, геометрией и энергией водородной связи. Проведены систематические исследования с целью уточнения корреляций типа Беджера-Бауэра. Расчёты были выполнены для широкого круга исследуемых объектов с водородной связью $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{NH}\cdots\text{N}$ с существенно разной энергией комплексообразования (диапазон изменений – более чем 2 порядка). По результатам выполненных исследований автором предложено уравнение, связывающее изменение химического сдвига протонов с энергией комплексообразования для водородных связей $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$, и новые коэффициенты пропорциональности между плотностью локальной электронной кинетической и потенциальной энергии и энергией водородной связи для нейтральных и анионных водородных связей $\text{NH}\cdots\text{N}$.

Далее в параграфе 3.3 изложены результаты теоретических и экспериментальных (методом ЯМР) исследований процесса перехода протона в водородных связях $\text{CH}\cdots\text{X}$ для ряда модельных кислот. Показана взаимосвязь констант спин-спинового взаимодействия с гибридизацией атома углерода и степенью переноса протона.

Переходя к оценке диссертационной работы Е.Ю. Тупкиной в целом, можно отметить следующие достоинства. Автором выполнено большое цельное исследование широкого спектра модельных систем с различным типом водородной связи и различной энергией комплексообразования. Предложены новые корреляционные соотношения. Автором получен большой объем новых результатов. Высокий теоретический и экспериментальный уровень выполнения работы гарантируют надежность и

достоверность полученных результатов. Корреляционные отношения, полученные автором для ряда модельных объектов, могут быть расширены на более широкий класс соединений с различным типом водородной связи, что свидетельствует о **практической значимости** выполненных исследований. Перечисленное выше позволяет констатировать, что работа выполнена на **актуальную тему**, а полученные соискателем многочисленные результаты имеют как **научное, так и практическое значение**.

Текст диссертационной записки составлен грамотным научным языком и производит положительное впечатление. Особенно следует отметить высокую информативность текста, свидетельствующую о научной эрудиции автора. Тем не менее в результате ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) Автор пишет, стр. 35, что «внешняя электронная оболочка атома гелия заполнена, поэтому ожидается, что атом ^3He не будет существенно возмущать электронные оболочки зондируемых молекул» и далее, «есть основания полагать, что при помещении атома ^3He вблизи областей локализации неподелённых пар или вблизи потенциального направления образования водородной связи электронная оболочка атома ^3He будет возмущаться достаточно сильно». В качестве подтверждения первого предположения на стр. 47 приводятся рассчитанные значения энергий взаимодействия исследуемых молекул с атомом гелия. И далее автор сосредоточился на исследовании химического сдвига (и его лапласиана) на ^3He . Однако было бы интересно показать, как присутствие атома гелия влияет (или не влияет) на спектральные параметры зондируемых молекул, которые могут быть более чувствительны к такому слабому возмущению, чем полная энергия.
- 2) Автором теоретически показана потенциальная возможность использовать атом ^3He в качестве зонда для исследования пространства вокруг тестируемой молекулы (показано, что величина лапласиана химического сдвига ^3He в максимуме пропорциональна степени локализации неподелённых пар в тестируемой молекуле). Однако в эксперименте определяется химический сдвиг, т.е., по сути, число, и не вполне понятно как именно данное корреляционное соотношение может быть использовано на практике.
- 3) На стр.6, отмечено, что «метод расчета выбирался в каждом случае индивидуально, в зависимости от размеров системы и необходимой точности». Далее на страницах 37, 63, 84 и 98 приведены описания методов расчёта, использованных для исследования различных систем, и все они разные. На стр. 32 автор приводит обоснование выбора между различными методами при оптимизации геометрии (методы связанных кластеров и Мёллера-Плессе) и расчёте спектральных параметров (методы теории функционала плотности). Однако выбор самого функционала и базисных наборов не

вполне понятен. Делались ли оценки чувствительности рассчитываемых параметров к выбору обменно-корреляционного функционала и базиса?

- 4) На Рис. 3.14 приведены корреляции энергии комплексообразования с межатомными расстояниями, и результат аппроксимации. Возникает вопрос, почему половина точек лежит с одной стороны аппроксимирующей функции (остальные точки лежат практически на ней), если аппроксимация выполнялась по методу наименьших квадратов?
- 5) В корреляционных уравнениях, формулы (40) и (41), корреляционные параметры приведены без погрешности, однако разброс точек на Рис. 3.20, откуда эти параметры были определены, достаточно большой. Хорошо было бы указать ошибку определения параметров. Это относится и к другим параметрам аппроксимации.
- 6) Также в тексте содержится ряд опечаток, схемы на стр. 64 и 125 идут под одним номером, Таблица 3.1 на стр. 67 написана по-английски, ряд сокращений не расшифрован (например, ЯМР, ИК, CCSD(T)/CBS), русскоязычные статьи, которые переведены на английский, цитируются не в оригинале, а в их переводной версии и др. Однако вышеперечисленные замечания не меняют сугубо положительной оценки выполненной работы. Особенно следует отметить огромный объём выполненных вычислений, разнообразие и качество методов, используемых для их обработки, а также литературный обзор, что в совокупности свидетельствует о высокой квалификации автора.

Таким образом, диссертация Тупикиной Елены Юрьевны. тему: «ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Тупкина 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 физико-математических наук,

доцент, доцент



Шеляпина Марина Германовна

21 мая 2019 года