

ОТЗЫВ

на диссертацию Тупикиной Елены Юрьевны

«ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью», представленной на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

Водородные связи являются важнейшим типом невалентных взаимодействий, которые определяют структуру и свойства многих молекулярных и супрамолекулярных систем. Выбор экспериментально измеряемых и теоретически рассчитываемых параметров-дескрипторов водородных связей является важной задачей, поскольку знание таких параметров позволяет проводить направленный дизайн структуры многих органических молекул, включая биологические значимые соединения. Поэтому актуальность и практическая значимость диссертационной работы Тупикиной Е.Ю. не вызывают сомнения.

Диссертация Тупикиной Е.Ю. состоит из введения, трех глав, заключения, суммирующего основные результаты работы, приложения и списка литературы. Поскольку геометрические и энергетические параметры водородно-связанных систем находятся в фокусе внимания специалистов в области квантовой химии на протяжении многих десятилетий, диссертанту необходимо было провести тщательный анализ современного состояния этой области, чему посвящен весьма детальный и хорошо структурированный литературный обзор (глава 1). Из представленных в обзоре данных ясно, что определение количественных закономерностей между спектроскопически измеряемыми дескрипторами водородной связи, с одной стороны, и геометрией и энергией комплекса с водородной связью – с другой, остается актуальной проблемой, на которой и было сосредоточено внимание диссертанта в ходе выполнения работы.

При выполнении диссертационной работы Тупикиной Е.Ю. удалось получить ряд результатов, имеющих важной фундаментально-научное значение. К ним относится, в первую очередь, разработанный автором метод трехмерного зондирования внешних электронных оболочек протондонорных и протонакцепторных молекул атомом ^3He на относительно больших расстояниях ($>1.5 \text{ \AA}$) с последующим топологическим анализом химического сдвига δHe , который не только позволяет визуализировать направления локализации неподеленных пар, но также количественно оценить степень их локализации.

Автором впервые предложены такие удобные дескрипторы водородных связей $\text{FH}\cdots\text{F}$, как химический сдвиг участвующего в водородной связи протона, который оказывается линейно зависящим от энергии водородной связи.

Для водородных связей $\text{NH}\cdots\text{N}$, образованных с участием анилиноподобных доноров протона, предложены простые способы оценки

Вх 09/2 - 165 от 23.05.19

энергии и геометрии водородной связи из величины разности химических сдвигов протонов аминогруппы.

Таким образом, научная новизна диссертационной работы Тупкиной Е.Ю. также несомненна. Диссертационная работа производит хорошее впечатление использованием широкого ряда современных высокоточных методов квантовохимического анализа электронной структуры и реакционной способности молекул, которые обеспечивают достоверность полученных результатов и правомерность сделанных в работе выводов.

По диссертации Тупкиной Е.Ю. можно сделать следующее замечание. Сильно нелинейная геометрия водородной связи в комплексе динитроэтана с пиридином, представленная на рис. 3.23б, вызывает сомнения, особенно при сопоставлении ее с кажущейся естественной линейной геометрией водородной связи в комплексе тринитрометана с пиридином (рис. 3.23д). Автор не приводит причин такого сильного изменения геометрии водородной связи с пиридином при переходе от динитроэтана к тринитрометану. Краткое упоминание на стр. 101, что «Для комплекса динитроэтана с пиридином существует взаимодействие между кольцом пиридина и нитрогруппой динитроэтана» является констатацией, а не объяснением. В частности, остается неясным, почему такое взаимодействие

Следует подчеркнуть, что сделанное замечание носит дискуссионный характер и не снижает высокой положительной оценки работы.

Считаю, что диссертационная работа Тупкиной Е.Ю. «ЯМР и ИК диагностика геометрии, энергии и электронного строения комплексов с водородной связью» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Тупкина Елена Юрьевна, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Якиманский Александр Вадимович,
д.х.н., зам. директора по научной работе
Института высокомолекулярных соединений РАН
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31, Россия
тел.: +7 812 3231070,
E-mail: yakimansky@yahoo.com



/А.В. Якиманский/

23 мая 2019 г.

