

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.

Диссертация посвящена решению актуальной проблемы – поиску количественных зависимостей между спектральными параметрами и геометрией, энергией, свойствами внешней электронной оболочки комплексов с водородной связью. Актуальность проблемы обоснована во введении, где подробно описаны современное состояние проблемы и перечислены задачи, при решении которых применение спектральных методов ИК и ЯМР является единственным возможным методом получения информации о геометрии и энергии водородной связи. Для решения поставленных задач диссертантом были использованы методы квантовой химии, а также экспериментальная спектроскопия ЯМР.

Структурно диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и приложения.

Первая глава является обзорной, в ней описаны основные определения, сделан обзор особенностей конкретных видов водородных связей, представлен детальный обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию комплексов с водородными связями, а также способам визуализации внешних электронных оболочек доноров и акцепторов протона, приводится обзор современных квантово-химических методов расчетов спектральных параметров.

В главе 2 представлены результаты разработки и апробации новой квантово-химической методики построения карт внешнего электронного строения атомов и молекул и их комплексов с водородной связью. Основной идеей

bx 09/2 - 149 стр 17.05.2019

предложенной методики является использование атома гелия-3 в качестве численного зонда. Таким образом, в пространстве вокруг исследуемой молекулы последовательно перемещался атом гелия-3, в каждой точке рассчитывались энергия взаимодействия и химический сдвиг атома гелия-3. Показано, что химический сдвиг чувствителен к таким особенностям внешних электронных оболочек как, например, неподеленные электронные пары. В ходе работы был рассмотрен набор фторсодержащих молекул различной симметрии, и было показано, что наибольшей визуальной информативностью обладают карты распределения лапласиана химического сдвига атома гелия-3. В качестве преимуществ предложенной методики отмечается чувствительность к особенностям внешних электронных оболочек на заметно больших расстояниях, чем, например, стандартных квантово-химических функций (функции локализации электронов, электростатический потенциал), а также на корреляцию величины лапласиана химического сдвига атома гелия-3 и меры локализации неподеленных пар атома фтора.

Третья глава посвящена поиску корреляций между спектральными параметрами ИК и ЯМР и энергией/геометрией водородных связей СНХ, NHN и FHF. Было показано, что, например, энергия водородной связи линейно связана с изменением химического сдвига сигнала мостикового протона при комплексообразовании, а коэффициент пропорциональности между ними является отношением максимальной энергии водородной связи данного типа к максимальной разнице протонных химических сдвигов. В работе отмечено, что несмотря на универсальность приведенного соотношения, численное значение коэффициента пропорциональности должно подбираться отдельно для каждого типа водородной связи. Также приведены и другие соотношения, позволяющие оценить межатомные расстояния между мостиковыми частицами, энергию водородной связи по величинам других спектральных параметров – констант спин-спинового взаимодействия, колебательных частот. Стоит отдельно отметить

применение метода локальных мод для расчетов колебательных частот, который имеет заметные преимущества при рассмотрении водородосвязанных комплексов, так как частота, рассчитанная по методу локальной моды, может считаться характеристическим колебанием.

К работе можно сделать следующее замечание: в работе не обсуждается применимость зондирования внешних электронных оболочек атома гелия-3 к молекулам помимо рассмотренных фторсодержащих. По представленным данным информативность карт лапласиана химического сдвига атома гелия несомненно очевидна, но хотелось бы понимать, что предложенная методика является универсальной, как, например, функция локализации электронов. Также хотелось бы увидеть сравнение вычислительных затрат, которые необходимы для использования предложенной методики и для рассмотренных в работе классических альтернативных методов.

Несмотря на приведенное выше замечание, диссертационная работа Е. Ю. Тупикиной оставляет хорошее впечатление.

По теме работы представлено 29 докладов на международных конференциях, подготовлено 7 статей, в том числе в ведущих журналах в области физической химии.

Диссертация Тупикиной Елены Юрьевны на 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», и соискатель Тупикина Елена Юрьевна **заслуживает** присуждения ей 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,

ведущий научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

/Ястребов С.Г./



С.Г. Ястребова

Подпись _____ удостоверяю
Зав. канцелярией 
ФТИ РАН 15 05 2019

Ястребов Сергей Гурьевич, доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник *Федерального государственного бюджетного учреждения науки* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, факс: (812) 297-1017, телефон: (812) 297-2245, email: Yastrebov@mail.ioffe.ru