

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Барташевич Екатерины Владимировны «Структурная организация и количественные дескрипторы физико-химических свойств соединений с галогенными связями по данным о распределении электронной плотности», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Современные представления о свойствах химических соединений базируются на концепции «структура – свойство». Комплекс физико-химических свойств вещества полностью определяется его структурой, что делает возможным целенаправленный поиск путей создания новых перспективных материалов с заданными свойствами. Разработке некоторых важных аспектов этой проблемы и посвящено исследование Е.В. Барташевич.

Актуальность и значимость представленной диссертационной работы не вызывает сомнений. Она определяется научной и практической важностью получения на высоком современном уровне данных об особенностях строения галогенсодержащих соединений с помощью характеристик распределения электронной плотности, применения этих характеристик для анализа природы нековалентных взаимодействий галогенов и идентификации галогенных связей в комплексах и кристаллах. Классификация нековалентных взаимодействий с участием галогенов, сделанная автором, должна помочь развитию инженерии кристаллов. Автор установил целый ряд количественных дескрипторов, позволяющих прогнозировать физико-химические свойства вещества. Исследования, проведенные Е. В. Барташевич, призваны открыть путь к углубленному пониманию взаимосвязи структуры и физико-химических свойств вещества, а также к более высокому уровню моделирования при разработке новых функциональных материалов с требуемыми свойствами.

Разработанные параметрические модели на основе вычисляемой атомной дипольной поляризации, функции взаимного влияния атомов, индексов делокализации электронов, локальных плотностей электронной энергии в критических точках электронной плотности позволяют прогнозировать прочность галогенных связей в различных соединениях. Для решения этой задачи понадобились новые модельные представления и дескрипторы, детализирующие распределение электронной плотности и призванные обеспечить надежный прогноз объемных и поверхностных свойств наноразмерных частиц. Предсказательная способность новых количественных моделей продемонстрирована автором для отдельных групп соединений, например, для азотсодержащих органических оснований.

В основу многоцелевого моделирования положены квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах Бейдера, метод редуцированного градиента электронной плотности, развиваемый в работах Янга с соавторами, а также метод взаимодействующих атомов Пендаса. Использован атомистический принцип с детализацией особенностей распределения электронной плотности в объектах исследования на субатомном и межатомном уровнях.

Докторская диссертация Е. В. Барташевич состоит из введения, семи глав, а также заключения с основными результатами выполненного исследования и сделанными выводами. Список литературы содержит 449 ссылок на отечественные и зарубежные источники, результаты работы автора представлены в 19 статьях.

Введение обосновывает актуальность темы исследования и степень ее разработанности, формулирует цели и задачи работы, указывает на научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов.

Глава 1 диссертации посвящена обобщению литературных данных и разработке важных теоретических понятий. В ней дается определение галогенной связи, описываются методы, применяемые для идентификации галогенных связей. Автор обсуждает понятие молекулярного электростатического потенциала и функции, выявляющие способность галогенов к формированию галогенной связи, проблемы учета переноса заряда в комплексах с галогенными связями и др. Рассмотрены особенности сочетания галогенной связи с другими видами нековалентных взаимодействий и галогенных связей с множественными взаимодействиями галогена. Особое внимание в первой главе уделяется выбору теоретических методов исследования. Это квантовая теория атомов в молекулах, метод редуцированного градиента электронной плотности и метод взаимодействующих квантовых атомов.

В **Главе 2** обсуждается количественная оценка энергии галогенных связей на основе локальных свойств электронной плотности. Проведено исследование применения локальных свойств электронной плотности в оценке энергии нековалентных взаимодействий. Проанализирована адекватность различных функционалов и базисных наборов, используемых для описания геометрических и энергетических характеристик галогенных связей. Изучены вопросы параметризации линейных зависимостей, описывающих энергии галогенных связей на основе топологических характеристик электронной плотности, и оценки энергий связей йода в широком диапазоне взаимодействий йод-йод.

Значительный интерес представляет анализ расчетов галогенсодержащих соединений методом Кона-Шэма с различными обменно-корреляционными функционалами в разных базисных наборах, в том числе, учитывающих эффекты релятивизма для атома йода. Автор рассматривает проблему использования эффективных остовных потенциалов, при котором может нарушаться гладкость функции электронной плотности в области, описыва-

емой основной частью атомных орбиталей. Сделан вывод, что для анализа электронной плотности и ее производных требуются полноразмерные методы. Установлено, что наиболее подходящими для описания свойств нековалентных взаимодействий йода представляются гауссовы базисные наборы Дугласа-Кролла-Гесса. Во второй главе значительное внимание уделено теоретической оценке энергий взаимодействий йод-йод разных типов, поскольку эта задача актуальна для кристаллов с выраженными фрагментами йод-агрегации. Выделены четыре энергетических диапазона взаимодействий йод-йод, каждый из которых подробно описан в диссертации.

Глава 3 посвящена развитию концепции взаимодействующих атомов в описании энергетических характеристик галогенных связей. Представлена сравнительная характеристика современных схем разложения полной энергии взаимодействия на составляющие части. Рассмотрены стабилизирующие и дестабилизирующие внутримолекулярные взаимодействия галогенов в производных тринитрометанов, а также свойства бифуркатных галогенных связей с позиций метода взаимодействующих атомов.

С помощью проведенных расчетов дано объяснение аномально короткой длине ковалентной связи C–Cl в кристалле хлортринитрометана, стабилизации и дестабилизации молекул многих галогентринитрометанов. На основе количественного анализа энергетических характеристик бифуркатных галогенных связей выявлены различия в характере взаимодействий N – Hal – N в комплексах бидентатных диазагетероциклов с молекулами галогенов в зависимости от природы галогена. Выявлен ряд полезных корреляций. В частности, установлено, что в критических точках галогенных связей с азотом локальные значения плотности кинетической и потенциальной энергий электронов коррелируют как с обменными, так и с электростатическими вкладами в энергию взаимодействующих атомов, образующих соответствующие связи.

В **Главе 4** представлены результаты исследования нелокальных вкладов галогенов в электронную плотность нековалентных взаимодействий. Функция атомного влияния рассмотрена как инструмент оценки нелокальных вкладов атомов в электронную плотность. Описано ее применение для изучения нековалентных взаимодействий в галогентринитрометанах. Подчеркнута информативность функции влияния в отношении бифуркатных галогенных связей.

В ходе расчетов с помощью функции Грина, определенной как выражение функции влияния, исследована степень влияния плотности заряда как соседних, так и удаленных атомов галогенов на свойства галогенных связей. Установлено, что функция влияния является дополнительным инструментом, позволяющим для системы с множественными взаимодействиями уточнить, какие атомы влияют на делокализацию электронной плотно-

сти и обменную энергию электронов. Для ряда замещенных пиридинов, на основе определенных количественно вкладов функции влияния и расчетных индексов делокализации галогенных связей, разработана эмпирическая параметрическая модель, которую можно использовать для теоретической оценки показателей основности N-гетероциклов. Предложенная классификация связей в сложных системах с выраженной йодагрегацией открывает возможность относительной оценки свойств галогенных связей йода.

В **Главе 5** разбираются новые признаки и дескрипторы прочности галогенных связей в молекулярных комплексах галогенов. Рассмотрены галогенные связи йода в комплексах серосодержащих N-гетероциклов в условиях множественных невалентных взаимодействий. Исследована атомная дипольная поляризация в молекулярных комплексах с ординарными и множественными галогенными связями.

Установлено, что устойчивым критерием идентификации типичных галогенных связей является суперпозиция градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала. На основе квантово-химического моделирования показана роль галогенных связей, образующихся на пути реакции йодциклизации алкенилзамещенных 2- и 8-тиохинолинов. Для широкого ряда малых молекул органических оснований акцепторов найдены новые универсальные количественные дескрипторы силовых постоянных галогенных связей, характеризующие их прочность в молекулярных комплексах, образуемых с дигалогенидами в газовой фазе. Эти дескрипторы вычисляются на основе величин атомной дипольной поляризации галогена, выступающего акцептором электронной плотности.

Глава 6 посвящена нековалентным взаимодействиям галогенов в молекулах и кристаллах галогенпроизводных тринитрометанов. Они всесторонне изучены с помощью квантово-химических методов. При этом нековалентные взаимодействия отличаются изобилием как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий между галогеном и кислородом.

Установлено, что квантовая теория атомов в молекулах и метод редуцированного градиента электронной плотности, приводят к согласованной индикации галогенных связей в кристаллах галогентринитрометанов $\text{HalC}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$. Однако эти два подхода могут не приводить к согласующейся индикации нековалентных взаимодействий, поскольку опираются на разные эффекты. Это показано автором на примере сложных внутримолекулярных взаимодействий в хлортринитрометане. В качестве дополнительного критерия связывающих нековалентных взаимодействий в системах со сложной организацией кривизны электронной плотности предложен новый индикатор, устанавливающий наличие между атомами так называемых квази-связывающих каналов.

Глава 7 представляет собой теоретическое исследование кристаллов олигоиодидов халькогеназоло(ино)хинолиниевых ряда, обладающих выраженной гетеродесмичностью, высокой степенью иодагрегации и множественными нековалентными взаимодействиями атомов йода. Она начинается обзором современных представлений о разнообразии образуемых йодом взаимодействий, который представляет самостоятельный интерес. Путем теоретических расчетов показано, что галогенные связи йода выступают как доминирующие структурообразующие взаимодействия в кристаллах халькогеназино(оло)-хинолиниевых ряда с варьирующимся стехиометрическим составом олигоиодид-аниона. Выявлен ряд структурных особенностей для соединений этого класса.

В терминах электронной плотности и ее свойств сформулированы и обоснованы принципы структурной организации йодных фрагментов с галогенными связями в органических кристаллах олигоиодидов. Объяснена способность йодсодержащего гетероциклического катиона выступать донором галогенной связи в кристаллах трииодидов. Разработаны качественные критерии, пригодные для наглядной идентификации типичных галогенных связей йода в кристаллах, которые позволяют их отличить от взаимодействий промежуточного типа или чисто ван-дер-ваальсового характера в системах, где геометрические критерии являются малоинформативными.

Раздел **«Заключение»** завершает текст диссертации. В нем кратко сформулированы восемь главных выводов, которые автор сделал в результате своих исследований.

Диссертационная работа производит хорошее впечатление, хотя хочется высказать автору некоторые замечания.

Представленная диссертационная работа носит в некоторой степени умозрительный характер. Автор, на мой взгляд, недостаточно связывает свои теоретические методики с экспериментальным материалом. Хотелось бы, чтобы тестирование теоретических разработок по экспериментальным данным было выполнено в большем объеме. В автореферате на стр.7 говорится, что «полученные в работе результаты уже нашли применение в практике научных исследований». Однако и в автореферате, и в диссертации мало конкретного материала, подтверждающего этот вывод.

В автореферате в разделе **«Личный вклад автора»** Е.В. Барташевич отмечает: «Монокристалльные рентгеноструктурные эксперименты и их расшифровка выполнялись в ИОС УрО РАН им. И.Я.Постовского, Екатеринбург, НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, спектральные данные для исследованных соединений получены в НОЦ «Нанотехнологии». В начале диссертационной работы на стр.10 автор повторяет этот же текст, но уже без упоминания личного вклада. При чтении диссертации вообще не удалось найти описания того, как были получены эти экспериментальные рентгеноструктурные и спектральные данные. Особенно непонятно, как были зарегистрированы и расшифрованы спектральные ре-

зультаты. Нет упоминания о том, какие именно спектры были экспериментально изучены (судя по заголовкам статей в списке литературы, речь идет о спектрах комбинационного рассеяния). Это оставляет открытым вопрос о качестве полученных экспериментальных данных и возможности их использования для сравнения с расчетными результатами.

На странице 29 диссертации отмечается: «В настоящее время основной опорой при моделировании структур комплексов двухатомных молекул галогенов с органическими основаниями стали работы Легона с соавторами. В этих работах собраны обширные экспериментальные данные о геометрии, *квадратичных* силовых постоянных галогенных связей». Таким образом, в работах Легона с соавторами, которые неоднократно цитируются в последующем тексте диссертации, речь идет о гармонических колебаниях атомов, т.е. о модели малых колебаний. В дальнейшем Е.В. Барташевич употребляет только термин «силовая постоянная», имея в виду, по всей видимости, гармонические колебания атомов и гармонические (т.е. квадратичные) силовые поля. При этом ангармоничность реальных колебаний в типичных галогенных связях нигде не обсуждается и не учитывается.

Автор диссертации не рассматривает тот факт, что длины связей в разных экспериментальных методах определения имеют в принципе различный физический смысл и не всегда сопоставимы с рассчитанными равновесными значениями. При сравнении расчетных и экспериментальных длин связей в таблице 2 в качестве экспериментальных приведены результаты метода вращательной спектроскопии, а в таблице 18 данные рентгеноструктурного анализа.

Раздел диссертации «**Заключение**» содержит вывод 4, в котором автор упоминает «экспериментально измеренные силовые постоянные галогенных связей». Силовые постоянные не являются экспериментально измеряемыми величинами, а только рассчитываются на основе экспериментальных измерений других спектральных характеристик в предположении определенных модельных представлений.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Екатерины Владимировны Барташевич.

В целом диссертационная работа Е.В. Барташевич представляет собой глубокое и серьезное научное исследование. Обширный материал, представленный в диссертации, заслуживает внимательного изучения и представляет безусловный интерес для специалистов в области квантовой химии, кристаллографии и теоретической структурной химии.

Образование галогенных связей трактуется по-новому в терминах характеристик распределения электронной плотности. Выработаны рекомендации по надежному моделированию структуры комплексов и кристаллов с галогенными связями на основе систе-

матических расчетов методом Кона-Шэма с различными обменно-корреляционными функционалами для широкого набора базисов. Разработан разноплановый анализ электронной плотности в молекулярных комплексах с галогенными связями. Установлено, что атомная дипольная поляризация галогена в целом ряде комплексов количественно взаимосвязана с силовыми постоянными галогенных связей. С помощью функции атомного влияния – функции Грина для электронной плотности – исследована степень влияния ближайших и удаленных атомов на свойства галогенных связей. Широкий диапазон взаимодействий йод-йод от ковалентных связей до ван-дер-ваальсовых изучен в рамках единого подхода к оценке их энергетических характеристик.

Е.В. Барташевич показала себя специалистом высокой квалификации в разных областях физической химии. Она хорошо владеет современными теоретическими и расчетными методами квантовой химии, методами кристаллографических исследований, методами сравнительного расчета физико-химических свойств. Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему.

Результаты работы представляют интерес не только для специалистов в области физической химии. Их можно рекомендовать для использования в целом ряде научно-исследовательских лабораторий и организаций: Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет и др.

По тематике, предмету и методам исследования диссертационная работа Е.В. Барташевич соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по областям исследования, указанным в пункте 1 и пункте 10 в частях «расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» и «определение структуры молекул и кристаллов на уровне детализации электронной плотности и установлении связи найденных особенностей структуры с физико-химическими свойствами веществ»

В соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842) диссертационная работа Барташевич Екатерины Владимировны оценивается как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой содержится решение задачи по определению особенностей электрон-

ной структуры и энергетических характеристик для ряда молекулярных комплексов и кристаллов с галогенными связями и установлены важные закономерности в соотношениях «структура-свойство», что имеет большую теоретическую и практическую значимость, позволяя изучить и понять особенности галогенсодержащих органических соединений.

Автореферат и публикации в рецензируемых научных изданиях отражают содержание диссертации.

По объему, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Барташевич Екатерины Владимировны на тему «Структурная организация и количественные дескрипторы физико-химических свойств соединений с галогенными связями по данным о распределении электронной плотности» удовлетворяет требованиям ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор Барташевич Екатерина Владимировна, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией электронографии
химического факультета ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

119991, Москва, ГСП-1,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
химический факультет МГУ
Тел: (495) 939-13-08
Факс: (495)932-88-46
ifshishkov@phys.chem.msu.ru

Декан химического факультета ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»
академик РАН, профессор



Шишков Игорь Федорович

Лунин Валерий Васильевич