

На автореферат диссертации Барташевич Екатерины Владимировны «Структурная организация и количественные дескрипторы физико-химических свойств соединений с галогенными связями по данным о распределении электронной плотности», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

02.00.04 – «Физическая химия»

Современная кристаллохимия и супрамолекулярная химия активно использует математический аппарат предложенный Р. Бейдером в его теории «Атомы в молекулах». Диссертация Е.В. Барташевич является значимым исследованием в области анализа распределения электронной плотности применительно к галогенным связям. Последние, согласно ИЮПАК, являются отдельным типом химических связей и привлекли к себе огромное внимание, прежде всего, химиков-теоретиков. Охарактеризовать данный тип связей с помощью стандартных представлений (длина связи или величина энергии диссоциации) достаточно сложно, и поэтому поиск единого теоретического подхода, позволяющего описать галогенные связи и отличить их от иных типов, является весьма актуальным. В представленной диссертации, решение этой проблемы было найдено с помощью ряда качественных и количественных параметров (дескрипторов), характеризующих распределение электронной плотности в рамках формализма предложенного Р. Бейдером в его теории «Атомы в молекулах». Согласно, Р. Бейдеру критерием наличия химической связи является наличие седловой точки электронной плотности на линии максимального градиента этой функции. В большинстве случаев, линия максимального градиента почти совпадает с отрезком, соединяющим центры атомов. Анализ значения электронной плотности и ее второй производной в седловой точке электронной плотности позволяет сделать вывод о природе межатомного взаимодействия и его силе. Этот классический подход применим вполне и к галогенной связи, однако его использование «в лоб» не позволит получить по-настоящему детальную картину. Прежде всего, потому, что реальную картину химического связывания нельзя полностью свести к анализу точек графа. Видимо поэтому, в работе наряду с функцией электронной плотности использовались такие подходы как NCI или функция атомного влияния, позволяющие охарактеризовать область, в которой происходит связывание между атомами и вклад в него каждого атома по отдельности. В целом, автор

использовала очень большое число различных теоретических методов, но это не превратило ее работу в набор слабо связанных результатов а, наоборот, позволило получить достаточно наглядные и непротиворечивые представления о природе галогенной связи. Прежде всего следует отметить предложенный авторами принцип формирования галогенных связей, заключающийся в сравнении атомных доменов, полученных из электронной плотности электростатического потенциала. Данный принцип может быть использован не только для результатов квантовохимических исследований, но для экспериментальных данных о распределении электронной плотности, полученных из рентгенодифракционных данных. Другим новым критерием отличающим галогенную связь от иных типов межмолекулярных взаимодействий, образуемых атомами галогенов, который достаточно легко использовать на практике, является наличие дипольной поляризации атома-донора в сторону галогена.

Несмотря на несомненную новизну и оригинальность полученных результатов к автореферату имеется ряд вопросов:

1. Каково преимущество одноэлектронного потенциала над другими функциями, позволяющими выявить области концентрации электронной плотности валентных оболочек (в частности лапласианом электронной плотности)?
2. Какие функционалы использованы для получения зависимостей 3-5 (стр. 13)? И насколько вид данных зависимости определяются методом квантовохимического расчета?
3. В автореферате указано, что уравнения (1) и (2) с найденными коэффициентами β и γ обладают необходимой точностью. Согласно данным работы [Vener, M. V.; Manaev, A. V.; Egorova, A. N.; Tsirelson, V. G. QTAIM Study of Strong H-Bonds with the O–H...A Fragment (A = O, N) in Three-Dimensional Periodical Crystals. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111 (6), 1155–1162], посвященной водородным связям O–H...O, уравнения (1) и (2) лучше предсказывают энергию слабых межмолекулярных взаимодействий и менее точно сильных. Какова эта точность у автора?
4. Почему автор приводит в автореферате корреляции абсолютного вклада галогена как источника ЭП (рис. 7, стр. 17-18) с индексом делокализации

и обменным вкладом, тогда как в тексте автореферата обсуждается относительный вклад?

Возникшие вопросы во многом являются дискуссионными и сам факт их появления несколько не умаляет саму работу. Диссертация полностью удовлетворяет критериям «Положения о присуждении ученых степеней ВАК», (утвержденного постановлением № 842 Правительства России от 24 сентября 2013 г., а также приказами Минобрнауки России № 689 от 25 июня 2014г., и № 1560 от 9 декабря 2014 г.) предъявляемым к докторским диссертациям и соискатель Барташевич Екатерина Владимировна заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Корлюков Александр Александрович, д.т.н., в.н.с.
лаборатории рентгеноструктурных исследований

ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник отдела кадров ИНЭОС РАН
Овченкова И.С.



17 ноября 2015 г.

Адрес: 119991 ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д.28, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).