

ОТЗЫВ

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».

Представленная диссертация посвящена изучению структуры молекулярных соединений с галогенными связями в терминах характеристик распределения электронной плотности. Использование таких характеристик для описания нековалентных взаимодействий галогенов и идентификации галогенных связей в комплексах и кристаллах позволило разработать количественные прогностические дескрипторы физико-химических свойств вещества.

В диссертации дается определение галогенной связи как нековалентного взаимодействия, в котором атом галогена выступает акцептором электронной плотности, рассматриваются и применяются современные методы описания нековалентных взаимодействий, такие как квантовая теория атомов в молекулах, метод редуцированного градиента электронной плотности и метод взаимодействующих атомов. Проведены практические расчеты галогенсодержащих соединений методом Кона-Шэма с различными обменно-корреляционными функционалами в разных базисных наборах, в том числе с учётом релятивистских эффектов.

Несомненной новизной выступает то, что галогенные связи рассмотрены с точки зрения функции атомного влияния, как инструмента оценки нелокальных атомных вкладов в электронную плотность для характеристических точек рассматриваемой атомно-молекулярной системы. В работе выявлены и систематизированы новые признаки галогенных связей, получаемые на основе свойств функции электронной плотности. Разработаны новые эффективные дескрипторы прочности галогенных связей в молекулярных комплексах йода с алкенилзамещенными тио(оксо)хинолинами, способными к формированию множественных нековалентных взаимодействий. Объекты исследований, такие как кристаллы галогентринирометанов, содержат большое количество как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий между галогеном и кислородом, а кристаллы олигоидов халькогеназоло(ино)хинолининового ряда обладают выраженной гетеродесмичностью и множественными нековалентными структурообразующими взаимодействиями атомов йода.

В ходе выполнения работы автором было поставлено и решено множество новых и актуальных научных задач, в том числе: а) предложена новая трактовка классического принципа формирования галогенных связей в терминах характеристик распределения электронной плотности; б) проведён поиск новых устойчивых критериев галогенных связей на основе различных характеристик электростатического потенциала в комплексах и кристаллах для случаев сочетания галогенных связей с другими нековалентными взаимодействиями; в) проведена отработка методик квантово-химического моделирования геометрических характеристик структуры и распределения электронной плотности на примере большого количества молекулярных комплексов галогенов с различными основаниями, для которых известны экспериментальные геометрические характеристики в газовой фазе. В работе также сформулирован количественный критерий, позволяющий выбирать йодсодержащие молекулы, способные к образованию галогенных связей с йодид-анионами. С помощью функции атомного влияния – функции Грина для электронной плотности – исследована степень влияния ближайших и удаленных атомов на свойства галогенных связей.

Предложенные задачи и методы их решения представляют собой новое многообещающее научное направление. Актуальность данного направления, в частности, обусловлена потребностями широко развивающегося ныне молекулярно-динамического моделирования. Одним из ключевых условий получения адекватных результатов моделирования, воспроизводящих разнообразные физико-химические свойства реального вещества, является корректное описание распределения электронной плотности на каждом атоме моделируемой молекулярной системы. Используемые в настоящее время методы определения такой плотности в большинстве случаев являются грубыми, оценочными, не всегда адекватно учитывающими взаимное расположение и взаимовлияние связей разного характера внутри молекулы, особенно в молекулярных системах с галогенными связями. Стратегия анализа внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий галогенов, предложенная автором, опирается на использование взаимодополняющих характеристик электронной плотности, получаемых с помощью различных современных квантово-химических методов: квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах, метода редуцированного градиента электронной плотности и метода взаимодействующих атомов. Согласованное применение этих методов позволяет повысить достоверность расчёта распределения электронной плотности, что и было успешно продемонстрировано автором в шестой главе диссертации при изучении галогентринитрометанов.

Автореферат написан ясным языком, квалифицированно и аккуратно оформлен. Он содержит достаточное количество исходных данных, имеет пояснения, таблицы, рисунки, графики, достаточно полно отражает содержание диссертации. Приведённый в автореферате обширный список публикаций автора по теме диссертационного исследования явственно свидетельствует о весомом личном теоретическом и практическом вкладе диссертанта в развитии представлений о структуре молекулярных соединений с галогенными связями. Результаты исследований опубликованы в 20-ти статьях в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК при Минобрнауки России, индексируемых SCOPUS и Web of Science. Замечаний по содержанию и оформлению автореферата нет.

Исходя из содержания автореферата, можно заключить, что диссертация написана на высоком научном уровне, содержит теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное достижение в области химии галогеносодержащих молекулярных систем. Внедрение предложенных диссертантом методов анализа электронной плотности молекул с галогенными связями будет способствовать дальнейшему развитию молекулярно-динамических методов моделирования вещества.

Диссертация полностью соответствует 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 2014 г. и № 1560 от 9 декабря 2014 г.) предъявляемым к докторским диссертациям, и соискатель Барташевич Екатерина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

20 октября 2015 г.

Наберухин Юрий Исаевич, д.х.н., гнс лаборатории
молекулярной динамики и структуры

Волошин Владимир Петрович, к.ф.-м.н., снс лаборатории
молекулярной динамики и структуры

Адрес: 630090, г.Новосибирск, ул. Институтская, 3, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. voloshin@kinetics.nsc.ru, +7(383) 333-28-54

Подписи Наберухина Ю.И. и Волошина В.П. заверяю.

Зав. канцелярией Зибарева Т.И.

