

О Т З Ы В

официального оппонента 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

Тема диссертационной работы Барташевич Е.В. относится к весьма актуальной в настоящее время области науки – супрамолекулярной химии. Получив свое название после пионерских работ нобелевского лауреата Ж.-М. Лена, супрамолекулярная химия стала популярной с начала 1990-х годов и не теряет своего значения до сих пор. Ключевым вопросом при изучении супрамолекулярных комплексов является природа межмолекулярных взаимодействий, в первую очередь взаимодействий специфических, обусловленных контактами между атомами или группами атомов определенной природы. Традиционно наиболее часто рассматриваемым типом таких взаимодействий является водородная связь, однако расширение круга исследованных супрамолекулярных объектов приводит к пониманию, что существенную роль могут играть и другие специфические межмолекулярные контакты. Среди них важное место занимают достаточно прочные межмолекулярные связи с участием атомов галогена (галогенные связи), которые обуславливают многие химические и физические свойства галогенсодержащих молекулярных соединений, особенно соединений иода, и в ряде случаев могут конкурировать не только с водородными, но даже с ковалентными связями по степени своего влияния на характеристики супрамолекулярных ассоциатов.

Несмотря на то, что супрамолекулярные комплексы с участием галогенных связей известны давно, их активное изучение началось только в 21 веке, благодаря работам Резнати и Дезираджу. Хотя в настоящее время природа галогенной связи в целом установлена, степень изучения всех особенностей ее проявления в различных супрамолекулярных системах остается довольно низкой, особенно в сравнении с водородной связью. В связи с этим тематика рецензируемой диссертационной работы представляется актуальной и своевременной.

Работа посвящена исследованию галогенной связи квантовохимическими методами, уточнению природы взаимодействий с участием атомов галогенов, поиску новых признаков и дескрипторов, описывающих свойства этого типа межмолекулярных контактов. Диссертация включает введение, 7 глав, заключение, список сокращений и список литературы.

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной тематики, приводится цель работы, основные задачи и полученные научные результаты, а также описываются их апробация, научная новизна и значимость для экспериментальных исследований. Автор убедительно показывает важность теоретического изучения галогенных связей, выработки новых критериев их описания, создания новых подходов к анализу сложных молекулярных комплексов с участием специфических взаимодействий разной природы.

Первая глава представляет собой обзор известных подходов к описанию галогенной связи и других межмолекулярных взаимодействий с участием атомов галогенов. Особый акцент делается на квантовохимическом описании галогенной связи; дано также сжатое, но достаточное изложение и сравнительный анализ основных использованных в работе квантовохимических методов, в частности Quantum Theory of Atoms In Molecules (QTAIM), Non-Covalent Interactions (NCI) и Interacting Quantum Atoms (IQA). В этой же главе сформулированы нерешенные задачи в области теоретического описания галогенных связей; решению этих задач посвящены последующие главы. В целом следует отметить, что обзор литературы построен логично, соответствует тематике диссертации и дает достаточное представление о рассматриваемой области науки. Подчеркнем также, что каждая последующая глава также содержит краткий обзор работ в рассматриваемой более узкой области исследования, что способствует лучшему пониманию новизны полученных автором результатов.

Вторая глава посвящена расчетам электронной плотности и энергетических характеристик в молекулярных комплексах с участием галогенных связей. Подобраны оптимальное сочетание расчетных методов и параметров расчета, которые удовлетворительно воспроизводят экспериментальные данные. Эти результаты важны, в первую очередь, с практической точки зрения, как первая успешная попытка разработки расчетных методик для галогенных связей на основе широкого спектра квантовохимических подходов. Вторым важным достижением диссертанта стало нахождение ряда корреляций между электронной плотностью и межатомным расстоянием, а также между энергией электронов на линии связи и энергией межмолекулярного контакта.

В **третьей главе** рассмотрены методы расчета галогенных характеристик с помощью метода взаимодействующих атомов (IQA). Автор показал, что метод IQA может быть эффективно использован для оценки влияния невалентных взаимодействий различного типа с участием атомов галогена, как на саму галогенную связь, так и на валентные связи внутри молекулы. Важным примером успешного применения метода IQA служит интерпретация наблюдаемого укорочения связи C-Cl в молекуле

хлортринитрометана за счет взаимодействий Cl...O. Исследованы особенности стабилизации бифуркатных галогенных связей, а также найдены эмпирические зависимости между плотностями энергии электронов в критических точках галогенных связей и вкладами соответствующих связей в энергию молекулы. Эти результаты являются важными для оценки прочности галогенных взаимодействий.

Четвертая глава посвящена рассмотрению роли нелокальных взаимодействий в формировании электронной плотности в области галогенных связей; показано, что в ряде случаев делокализация играет существенную роль, в том числе для бифуркатных галогенных связей. предложены индексы делокализации галогенных связей, на основе которых выработан важный количественный критерий, позволяющий разграничивать ковалентные и галогенные связи между атомами иода.

В пятой главе проведен поиск дополнительных новых молекулярных дескрипторов, описывающих энергию галогенных связей и их силовые постоянные. Найдены корреляции между дипольным моментом галогена-акцептора и силовой константой связи (экспоненциальная зависимость), а также энергии взаимодействия галогенных связей с участием атомов иода и z-компонентами его внутриатомной и межатомной поляризации (линейная зависимость). Указанные зависимости выполняются с высокой точностью.

В шестой главе подробно рассмотрены как молекулярные комплексы, так и кристаллы галогентринитрометанов, для этого, в отличие от третьей главы, использованы методы QTAIM и NCI. Убедительно показано, что указанные методы могут эффективно индцировать галогенную связь в кристаллах, в том числе при наличии большого числа невалентных взаимодействий другой природы. Предложен новый дескриптор для описания «квази-связывающих каналов», которые по ряду характеристик соответствуют валентным связям, однако связевые пути для них в QTAIM отсутствуют.

Наконец, последняя, **седьмая глава** содержит подробный анализ галогенных связей в олигоиодидах, т.е. в соединениях, содержащих как валентные, так и невалентные взаимодействия галоген-галоген. Проведенный анализ позволил автору объяснить ряд экспериментальных свойств соединений указанного класса, в частности, геометрию олигоиодидных цепей, делокализацию электронного заряда вдоль цепи. Разработаны новые качественные и количественные критерии для характеристики галогенных связей с участием атомов иода и их идентификацию на фоне галогенных взаимодействий другой природы.

В целом можно заключить, что проведенная работа представляет собой выдающееся исследование в области галогенных связей, как по широте использованных

методов моделирования, по кругу охваченных объектов, так и по уровню полученных результатов. Можно определенно говорить о том, что совокупность результатов проведенных исследований, разработанных на их основе вычислительных методов и методик, найденных корреляций между различными расчетными и экспериментальными параметрами, предложенных дескрипторов для описания разнообразных характеристик межмолекулярных взаимодействий формирует новое научное направление в области физической химии. Особо следует отметить, что, несмотря на выраженный теоретический характер диссертационной работы, ее результаты имеют и очевидное практическое приложение, так как корректная идентификация и описание галогенных связей позволяет правильно интерпретировать целый ряд энергетических и конфигурационных экспериментальных свойств соответствующих супрамолекулярных систем.

Несмотря на общий высокий научный уровень представленной работы, надежность использованной совокупности методов исследования, убедительность полученных результатов, диссертационная работа Барташевич Е.В. не свободна от недостатков. Кроме того, внимательный анализ диссертации позволяет задать ряд вопросов, ответы на которые непосредственно из текста получить нельзя. Полный список моих замечаний приведен ниже.

1. В работе получен целый ряд корреляционных зависимостей между различными характеристиками изученных систем, причем в большинстве случаев коэффициенты корреляции близки к 1. Например, на стр. 74 формулы (19)-(21) практически идеально описывают взаимосвязь соответствующих величин. С другой стороны, все эти величины входят в математическую модель системы. Общий вопрос: не являются ли указанные корреляции (а также многочисленные другие найденные зависимости) следствием использованной модели? Могут ли какие-либо из них выведены или обоснованы теоретически?
2. В ряде случаев автор обосновывает сделанные выводы только для одного галогена, обычно иода. Выбор иода, как наиболее типичного участника галогенной связи, понятен, но можно ли в каждом случае сделать прогноз о корректности соответствующего вывода для других галогенов? Дают ли найденные автором закономерности в формировании галогенных связей возможность качественного прогноза такого рода, или во всех случаях требуется проведение дополнительного исследования? Например, в главе 2 разработана параметрическая модель оценки энергий I-I...I взаимодействий; можно ли ожидать, что она будет справедлива для взаимодействий с участием атомов брома?

3. Автор провел детальное исследование и сравнение работоспособности различных квантовохимических подходов и моделей в случае галогенных связей. В докторской диссертации хотелось бы видеть заключительный раздел, в котором все полученные результаты были бы суммированы в виде практических рекомендаций химикам, не являющимся специалистами в области галогенных взаимодействий, каким образом лучше проводить расчет конкретной молекулярной системы. Могут ли такие рекомендации быть сформулированы, например, в виде некоторого алгоритма, показывающего, какой метод и модель нужно использовать при расчете данного класса молекул и данных характеристик системы?
4. Стр. 66, формула (14) – непонятно, каким образом рассчитывалась компенсационная поправка $E_{\text{ср}}$.
5. Практически везде в тексте слово «иод» и его производные пишется через «й», что противоречит правилам ИЮПАК.
6. В тексте имеется ряд опечаток, неточностей и повторов, количество которых, однако, невелико. В частности:
 - стр. 12: «Прочность галогенная связь...»
 - стр. 19: «... которые совсем не обязательно *они* должны...»
 - стр. 20: «непосредственно»
 - стр. 23: «бесконечно малым зарядом» - в контексте можно предположить, что величина заряда бесконечно мала, тогда как речь идет о его пространственных размерах
 - стр. 71 – упоминаются «синие квадраты на рисунке 23», но рис. 23 – черно-белый
 - стр. 91: «реакционными центрами»
 - стр. 110: «Прогностическая»
 - стр. 136: «комплиментарности»
 - стр. 152-153 содержат два одинаковых предложения «Однако появляющаяся в литературе информация...»
 - стр. 156: абзац, начинающийся со слов «Метод нековалентных взаимодействий...» фактически повторяет (местами дословно) информацию из обзора литературы (стр. 18).

Оценивая работу в целом, следует заключить, что, несмотря на отмеченные недостатки, по объему и качеству выполненного исследования, по уровню поставленных и решенных теоретических задач, по степени практической значимости она, безусловно, соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности

02.00.04 – физическая химия. Результаты работы достаточно полно представлены в статьях автора, опубликованных в научных журналах высокого уровня. Работа прошла достаточную апробацию на российских и международных конференциях. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Считаю, что Барташевич Екатерина Владимировна заслуживает присвоения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Профессор кафедры физической химии и хроматографии
Самарского государственного аэрокосмического университета
им. академика С.П.Королева,
доктор химических наук

Блатов Владислав Анатольевич

02.12.2015

443011, Самара
ул. Академика Павлова 1
тел.: (846) 335-67-98
E-mail: blatov@samsu.ru

Подпись *Блатов В.А.* удостоверяю.
Начальник отдела обеспечения учебно-научной деятельности СГАУ
02.12

