



"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор ФГБОУ ВПО «Ивановский
государственный университет»,
доктор химических наук, профессор

С.А.Сырбу

«11» ноября 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 диссертационному совету Д 212.298.04 на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность работы. Структурные исследования являются неотъемлемой частью современной химической науки, поскольку особенности геометрического и электронного строения молекул определяют весь комплекс физико-химических свойств веществ. На протяжении ряда десятилетий при изучении структуры усилия исследователей были направлены, в первую очередь, на установление симметрии ядерной конфигурации, определение межъядерных (межатомных) расстояний, валентных и диэдрических углов, будь то ансамбль свободных молекул или молекулярный кристалл. Корреляция этих структурных параметров с наблюдаемыми физико-химическими свойствами веществ, являющаяся, по сути, основой стереохимии, во многих случаях способствует решению прогностических задач, однако более отчетливо взаимосвязь «структура – свойство» проявляется при введении в практику анализа представлений о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях на основе характеристик, отражающих топологию электронной плотности. Поэтому работы, направленные на развитие утилитарных подходов к описанию распределения электронной плотности на молекулярном уровне, к использованию специфики ее топологии для объяснения реализующейся ядерной конфигурации конкретных объектов, для предсказания физико-химических характеристик веществ, имеют высокую актуальность.

В полной мере отмеченное относится и к диссертации Е.В.Барташевич, посвященной разработке метода анализа топологии электронной плотности галогенсодержащих соединений в терминах галогенных связей, основанного на детализации специфики распределения электронной плотности в молекулярных комплексах и кристаллах и выявлении устойчивых признаков нековалентного связывания.

Дополнительную актуальность данная работа приобретает в связи с характером изучаемых объектов, представляющих широкую группу соединений, объединенных тем, что их структурная организация во многом определяется присутствием в них йода, либо входящего в состав молекул, либо являющегося вторым стехиометрическим компонентом.

В пользу актуальности диссертационной работы и свидетельством повышенного внимания к данной проблеме в литературе свидетельствует тот факт, что в списке цитируемых источников информации публикации последних пяти лет составляют более 30%.

Научная новизна результатов. По характеру проведенных исследований диссертацию можно условно разделить на две части, каждая из которых характеризуется несомненной новизной результатов.

Первую часть можно назвать теоретико-методической. Она включает ряд концептуальных уточнений и методических разработок, среди которых в первую очередь следует назвать углубленную трактовку принципа образования галогенных связей в терминах величин, характеризующих топологию электронной плотности, развитие атомистической концепции количественной параметризации галогенных связей, опирающейся на формализм множественных нековалентных взаимодействий галогенов, разработку оригинальной стратегии анализа внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий с участием галогенов, опирающуюся на взаимодополняющие характеристики электронной плотности, рассчитанные квантово-химически в рамках формализмов квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах Бейдера, метода редуцированного градиента электронной плотности Янга с сотр. и метода взаимодействующих атомов Пендаса, и т.п.

Вторая часть включает систематизированные результаты обширных (около двухсот проанализированных систем) исследований разных случаев реализации галогенной связи с детализацией факторов, определяющих природу стабилизирующих, в том числе множественных, нековалентных взаимодействий, предложенные новые дескрипторы, позволяющие вычислять показатели основности для ряда азотсодержащих органических оснований, используя характеристики электронной плотности в их комплексах с молекулярным йодом и индексы делокализации электронов для галогенных связей, выработаны устойчивые критерии образования галогенных связей на основе распределений градиентных полей электростатического потенциала и электронной плотности в йодсодержащих комплексах и кристаллах халькогензамещенных азотсодержащих гетероциклов.

Практическая значимость работы определяется высокой предсказательной способностью развитых количественных моделей, которая была продемонстрирована автором на примере прогнозирования свойств азотсодержащих органических оснований.

Образование галогенных связей является широко распространенным явлением. Так, например, в Кембриджской базе структурных данных содержится информация о более чем двух тысяч только йодсодержащих комплексов. Поэтому развитые автором подходы к анализу влияния галогенных связей на реализующуюся кристаллическую структуру могут быть использованы для систематизации этих данных и установления стереохимических закономерностей в них на единой концептуальной основе и применении их при разработке новых галогенсодержащих материалов с заданными свойствами.

Результаты рассматриваемой диссертационной работы могут представлять интерес для организаций, занимающихся исследованием взаимосвязи химической и надмолекулярной структур элементоорганических и координационных соединений: Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, Институт

общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, НИИ Наноматериалов при Ивановском государственном университете, Казанский федеральный университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Институт проблем химической физики РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет и др.

Следует отметить, что выработанные рекомендации по применению современных методов анализа электронной плотности в галогенсодержащих соединениях, получаемой на основе квантово-химического моделирования, уже нашли применение в учебном процессе в Южно-Уральском государственном университете, и данная практика может быть распространена на другие вузы страны.

Достоверность представленного в диссертации материала не вызывает сомнения. Научные результаты и выводы, сформулированные в диссертации, хорошо обоснованы за счет привлечения современных теоретических представлений и подходов и согласуются с независимыми источниками по данной тематике.

Дополнительные комментарии. Диссертация Е.В. Барташевич изложена на 242 страницах, включая 93 рисунка, 23 таблицы и список цитируемой литературы из 449 наименований. Диссертация написана четким языком, сделанные заключения и выводы хорошо аргументированы. Работа прошла хорошую апробацию на целом ряде представительных отечественных и зарубежных научных форумах.

Автореферат и публикации автора по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях в полном объеме и достоверно отражают основное содержание диссертации.

К наиболее интересным и значимым в научном плане результатам диссертации можно отнести следующее.

На примере исследования галогенной связи автором убедительно показаны широкие возможности описания строения молекулярных комплексов и кристаллов в рамках топологии электронной плотности.

Удачное сочетание методов анализа электронной плотности - метода квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах, метода редуцированного градиента электронной плотности и метода взаимодействующих атомов - позволило автору предложить новый подход к выявлению тонких внутримолекулярных взаимодействий, определяющих энергетику химического связывания.

В рамках топологии электронной плотности дана новая трактовка принципа формирования галогенных связей, в представлении которой образование связи должно сопровождаться специфической организацией межатомной границы в пределах бассейна атома - донора электронов.

На примере молекулярных комплексов алкенилзамещенных тиио(оксо)хинолинов с йодом в рамках атомистической концепции количественного описания свойств галогенных связей в условиях их сочетаний с другими нековалентными взаимодействиями, установлено, что атомная дипольная поляризация галогена является устойчивым количественным дескриптором прочности связи.

В рамках единого подхода к анализу энергетических характеристик изучены связи «йод – йод», охватывающие диапазон взаимодействий от ван-дер-ваальсовых до ковалентных, и установлена доминирующая роль обменного взаимодействия при образовании галогенной связи.

В терминах топологии электронной плотности обоснованы принципы структурной организации разных классов йодопроизводных, сделана параметризация зависимостей, описывающих энергетику галогенных связей, выявлены критерии, выражающие соотношение обменной и электростатической компонент энергии для пар взаимодействующих атомов, исследована природа несимметричных галогенных связей, на примере галогентринитрометанов проведено сравнение подходов QTAIM и NCI в описании внутримолекулярных нековалентных взаимодействий, а на примере хлортринитрометана показано эффективность использования концепции нековалентных взаимодействий для классификации реализующихся связей в кристалле.

Вопросы и замечания. При изучении диссертации не возникает серьезных возражений ни по ее основным результатам, ни по способам их получения. В то же время, возникает ряд вопросов и замечаний, касающихся отдельных составляющих работы.

1. В диссертации рассмотрены типы галогенной связи, встречающиеся как в индивидуальных комплексах, так и в кристаллах. Однако почему-то без объяснения осталось множество кристаллических структур, в которых определяющим мотивом является T-образное взаимное расположение триодид-анионов. По формальным стерическим признакам их можно рассматривать как образованные галогенными связями. Являются ли они таковыми в представлении формализма, развитого в диссертации для классификации галогенных связей?

2. При анализе взаимопроникновения ϕ - и ρ -бассейнов на стр. 138 диссертации (в автореферате стр. 21) со ссылкой на рисунок 51 (в а/р рис.9) и при обсуждении проникновения электронов из области атома I в область атома S, автор ошибочно указывает комплекс Тип А вместо Тип В(I). При обсуждении этого же вопроса в автореферате на стр. 21, автор пишет, что «Векторы электростатического поля, действующего на электроны в этой области атома N, направлены в сторону атома йода I», что, по его мнению, приводит к «притяжению электронной плотности атома N к атому I». Непонятно, что подразумевает автор под «векторами электрического поля». Если вектор напряженности электрического поля, то это утверждение неверно. Может быть, автор имеет в виду вектор электрической силы?

3. На стр. 65 диссертации автор утверждает, что "базис DZP-DKH наилучшим образом подходит для моделирования свойств галогенных связей". В связи с этим возникает вопрос, почему в работе для моделирования геометрии и топологических характеристик электронной плотности комплексов органических гетероциклов с йодом чаще всего используется метод DFT/B3LYP в сочетании с базисом 6-311G(d,p)?

4. В комментариях к табл. 4 на стр. 64 обсуждается длина галогенной связи I(1)...I(3), полученная в расчетах с использованием разных базисных

наборов. В зависимости от базиса расчетное значение $R(I(1)...I(3))$ отличается от экспериментального на величину от 0.208 до -0.087 Å. В связи с этим не вполне понятна фраза "расчеты дают заниженные значения длин галогенных связей в среднем на 0.008 Å". Можно ли при таком большом разбросе значений оперировать средним отклонением рассчитанных величин от экспериментальной?

5. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения. Например, «Этот процесс возможен при умеренном давлении в вакууме» (стр. 29), в строке 7 на стр. 57, в строке 9 снизу на стр. 87 и т.д.

Отметим, что сделанные замечания не могут в сколько-нибудь существенной мере умалить достоинства диссертации Е.В.Барташевич.

Заключение. По актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической значимости полученных результатов, рассматриваемая диссертация полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия по области исследования: пункт 1 в части «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул...»

В соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842) диссертационная Барташевич Екатерины Владимировны может быть охарактеризована как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой содержится решение важных для развития стереохимии галогенсодержащих соединений задач по развитию концепции химической связи с участием галогенов, разработаны подходы к ее анализу в рамках топологии электронной плотности, изучена специфика галогенных связей для многих соединений, как в индивидуальных комплексах, так и в кристаллическом состоянии.

По своему объему, новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Барташевич Екатерины Владимировны «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 ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры органической и физической химии Ивановского государственного университета (протокол № 3 от 28 октября 2015 г.).

Заведующий кафедрой органической
и физической химии ФГБОУ ВПО
«Ивановский государственный университет»
доктор химических наук, профессор
153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39,
тел. +7(4932)373703
e-mail: klyuev@inbox.ru

Клюев Михаил Васильевич

Профессор кафедры органической
и физической химии ФГБОУ ВПО
«Ивановский государственный университет»
доктор химических наук, профессор
153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39,
тел. +7(4932)373703
e-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Гиричева Нина Ивановна

