ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Юлии Владимировны Нелюбиной "*Экспериментальное распределение электронной плотности в кристаллах: «ключ» к пониманию межмолекулярных взаимодействий и определяемых ими свойств*", представляемой на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.04 - физическая химия

Представленная диссертационная работа Юлии Владимировны Нелюбиной посвящена изучению слабых межмолекулярных взаимодействий в кристаллах с помощью экспериментального распределения электронной плотности, получаемого в результате рентгенодифракционного эксперимента. В настоящее время рентгеноструктурный анализ стал одним из основных методов, позволяющих не только определять состав и строение, но и выявлять тонкие особенности взаимного расположения структурных фрагментов, объясняющие свойства соединений. Тем не менее, учет только стереохимических параметров структуры, получаемых в результате проведения стандартного эксперимента, не дает полного объяснения свойствам. Так, для молекулярных кристаллов часто определяющими являются именно межмолекулярные взаимодействия, существенно более слабые по сравнению с внутримолекулярными. Но поскольку число этих взаимодействий весьма велико, то в сумме по энергии они могут оказаться сравнимыми с внутримолекулярными и тогда именно они становятся определяющими. Сложность состоит в том, что выявить все слабые взаимодействия исходя только из стереохимических характеристик структуры практически невозможно. Также как и использование квантово-химических расчетов, в которых для получения надежных данных необходимо учитывать не только ближайших, но и более дальних соседей молекулы, что проводит к значительному повышению их трудоемкости. Таким образом, поиск подходов к получению достоверной информации о межмолекулярных взаимодействиях, их выявление и прогнозирование, вне всякого сомнения, является *актуальным* направлением фундаментальных исследований, имеющим *практическую значимость* в плане направленного конструирования материалов с заданными свойствами.

Хотя цель работы Ю.В Нелюбиной определена как "поиск закономерностей в различных типах межмолекулярных взаимодействий, отвечающих за проявления

практически важных свойств кристаллов, при помощи экспериментального распределения электронной плотности, получаемого в ходе рентгеноструктурного эксперимента", точнее она отвечает формулировке "*развитие подходов к анализу распределения электронной плотности с использованием методов квантовой химии и данных стандартного рентгенодифракционного эксперимента*".

Диссертация построена по традиционной схеме: Введение, Литературный обзор, Экспериментальная часть, Обсуждение результатов, Выводы, Список литературы (более 400 наименований) и Приложения. Прекрасный обзор публикаций по тематике исследований включает основы традиционного монокристального и прецизионного рентгеноструктурного анализа, оценку различных подходов к получению распределения электронной плотности.

Одним из немногих подходов, который реализуется на практике и уже достаточно широко распространен, является топологический анализ экспериментального распределения электронной плотности, получаемого из рентгенодифракционных данных высокого разрешения. Основная сложность этого подхода состоит в жестких требованиях к качеству кристалла. В связи с эти в последнее время начинают развиваться гибридные подходы, сочетающие методы квантовой химии при частичном или полном сохранении схемы уточнения рентгенодифракционных данных, и в обзоре особое внимание обращено на решение возникающих при этом проблем. Заканчивается обзор обоснованием выбора объектов исследования и логики последовательности изложения результатов.

Нелюбиной Ю.В. выполнен анализ межмолекулярных взаимодействий в кристаллах различной химической природы с количественной оценкой влияния этих взаимодействий друг на друга и, в конечном счете, на физические свойства кристаллов.

Апробированный на структурах с несколькими независимыми молекулами, подход к количественной оценке слабых взаимодействий исходя из прецизионных рентгенодифракционных исследований распределения электронной плотности, несомненно, правомерен: он исключает влияние качества образца, особенности проведения эксперимента и экспериментальные погрешности, поскольку в этом

случае расчеты для всех молекул базируются на одном и том же массиве экспериментальных данных.

Распространение этого подхода на анализ полиморфных модификаций парацетамола позволило оценить энергии водородных связей и слабых межмолекулярных взаимодействий в полиморфах парацетамола и показать, что прочные водородные связи обеспечивают стабильность моноклинной фазы, а слабые межмолекулярные взаимодействия – более высокую плотность менее стабильной ромбической фазы, что не соответствует эмпирическому "правилу плотности", согласно которому термодинамически стабильная полиморфная модификация должна быть более плотной.

Аналогичный случай наблюдался и для полиморфов карбоната кальция – в менее стабильной, но более плотной фазе (арагонит) энергия слабых анион-анионных взаимодействий существенно выше. Таким образом, подход для количественной оценки относительных энергий кристаллической решетки полиморфных модификаций на основе рентгенодифракционных данных, как было показано, применим и для ионных кристаллов.

На примере гидратов трифлатов Nd, Eu и Tb продемонстрировано, что более прочные водородные связи координированных молекул воды с внешнесферными анионами приводят к упрочнению связи Ln–O. Это, как показало сопоставление результатов анализа экспериментального распределения электронной плотности в кристаллах данных соединений с результатами квантовохимических расчетов и данными оптической спектроскопии, является причиной тушения люминесценции в подобных комплексах.

Исследование экспериментального распределения электронной плотности в кристалле карбоната $NaCu(CO_3)_2$ установило, что антиферромагнитные взаимодействия между слоями обусловлены слабым взаимодействием иона Cu с атомом кислорода карбонат-аниона из соседнего слоя несмотря на то, что это расстояние весьма велико – 3.5808(8) Å. Топологический анализ распределения электронной плотности показал, что именно этот контакт является связывающим, что подтвердили результаты квантово-химических расчетов.

Впервые продемонстрировано использование для анализа межмолекулярных взаимодействий различной природы и выявления их взаимосвязи с физико-

химическими свойствами кристаллов оригинального подхода, основанного на использовании табулированных наборов параметров – инвариомов, получаемых из квантовохимических расчетов малых модельных молекул/ионов – и рентгенодифракционных данных *стандартного* разрешения.

На примере *s*-тетразина показано, что данные по распределению ЭП, полученному из мультипольного уточнения высокоточных рентгенодифракционных данных и при помощи метода инвариомов, согласуются, воспроизводя различие в энергиях межмолекулярных взаимодействий, образуемых двумя симметрически-независимыми атомами азота с одинаковым внутримолекулярным окружением. Данный метод оказался также информативен и для анализа взаимодействий в соединениях с открытыми оболочками, неорганических и органических солях, в том числе и ионных жидкостях. Для последних сопоставление объемов анионов с температурным интервалом существования жидкокристаллической фазы для ряда солей имидазолия выявило линейную корреляцию между ними и, кроме того, оказалось, что для них объем аниона линейно коррелирует с объемом катиона, содержащего минимальное число метиленовых групп, необходимых для проявления соответствующей ионной жидкостью свойств жидких кристаллов.

Таким образом, Юлией Владимировной *развиты подходы к анализу распределения электронной плотности с использованием рентгенографических данных как высокого, так и стандартного разрешения.* На примерах *соединений разных классов* показано, что оба подхода – мультипольное уточнение рентгенодифракционных данных высокого разрешения и метод инвариомов с использованием данных стандартных экспериментов (и даже без них, т.е. только на основании информации о параметрах элементарной ячейки и координатах атомов, доступной в Кембриджском банке структурных данных) – позволяют получать достоверную качественную и количественную информацию об особенностях супрамолекулярной организации кристаллических структур и их взаимосвязи с практически важными свойствами. Численные характеристики межмолекулярных взаимодействий, полученные из анализа распределения электронной плотности при помощи использованных подходов, согласуются с данными квантово-химических расчетов.

В качестве замечания следует отметить отсутствие списка условных обозначений и списка исследованных соединений. И совершенно нетривиальное написание выражения "практически важный" – через дефис. Но в целом, работа написана хорошим, ясным языком, число опечаток/ошибок незначительно.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации и публикациям.

Заключение: по актуальности, новизне, объему материала, достоверности результатов и качеству анализа литературы и обсуждения результатов диссертационная работа "Экспериментальное распределение электронной плотности в кристаллах: «ключ» к пониманию межмолекулярных взаимодействий и определяемых ими свойств", в которой развиты подходы к анализу распределения электронной плотности на основе рентгенографических данных высокого и стандартного разрешения для понимания закономерностей в межмолекулярных взаимодействиях, отвечающих за проявление макроскопических свойств соединений, что можно квалифицировать как научное достижение, соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в редакции Постановления Правительства РФ №335 от 21.04.2016), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, и автор работы, Юлия Владимировна Нелюбина, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник
лаборатории многоспиновых координационных соединений,
ученый секретарь МТЦ СО РАН
доктор химических наук (02.00.04)

Г.В. Романенко

Романенко Галина Владиславовна
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)
Тел.: +7 (383) 3307635 (раб.); +7-913-918-8190 (моб.)
e-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Подпись Романенко Г.В.
заверяю.
Зав. отделом кадров МТЦ СО РАН
Г.И. Ермакова
28.05.2018

ОТДЕЛ КАДРОВ