ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Тупикиной Елены Юрьевны «Нековалентные взаимодействия в модельных и биомолекулярных системах: анализ структуры, прочности и спектральных проявлений методами квантовой химии и молекулярной динамики», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность темы диссертационного исследования Е.Ю. Тупикиной не вызывает сомнений. Нековалентные взаимодействия (водородные, галогенные, халькогенные связи) играют фундаментальную роль в формировании структуры макромолекул и кристаллов, оказывают влияние на физико-химические свойства, реакционную способность веществ и механизмы биологических процессов. Развитие надежных подходов, позволяющих с высокой точностью определять геометрические и энергетические характеристики нековалентных связей по спектральным характеристикам, является важнейшей современной химической задачей.

Научная новизна и практическая значимость работы заключаются в создании универсального методологического подхода для решения прямой и обратной спектральных задач. Автором впервые предложены строгие математические подходы, включающие многомерные корреляции «спектр–структура–энергия» с явным учетом квантовой делокализации протона и эффектов сольватации. Это позволило преодолеть ограничения классических подходов и достичь высокой точности в оценке параметров нековалентных взаимодействий (в частности, водородных связей). Важное прикладное значение имеет также демонстрация высокой чувствительности фосфинселенидов как универсальных ЯМР-зондов нековалентных взаимодействий.

Бóльшая часть работы посвящена квантовохимическим расчетам. Следует отметить, что расчеты проведены с использованием современных функционалов электронной плотности (DFT) с дисперсионными поправками, что важно для корректного описания межмолекулярных взаимодействий. Кроме того, для простых модельных систем использовались пост-Хартри-Фоковские методы (MP2 и CCSD(T)). Природа и энергетика нековалентных взаимодействий проанализирована в рамках теории атомов в молекулах (QTAIM), теории симметрийно адаптированных возмущений (SAPT) и подхода взаимодействующих квантовых атомов (IQA). Применение SAPT позволило провести строгое разложение энергии нековалентных взаимодействий на электростатическую, индукционную, обменную и дисперсионную составляющие. Достоверность проведенных расчетов подтверждается отличным согласием полученных теоретических результатов с экспериментальными данными ЯМР и ИК-спектроскопии.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях и опубликованы в 23 статьях в авторитетных международных журналах.

По автореферату имеются следующие замечания и вопросы:

1. При решении стационарного уравнения Шредингера для мостикового протона (1D–3D модели) использовались ППЭ, рассчитанные в рамках теории функционала плотности. Насколько критичен при этом выбор обменно-корреляционного функционала (например, стандартных гибридных функционалов, по сравнению с функционалами с коррекцией дальнодействия) для воспроизведения профиля ППЭ вдоль координаты переноса протона q_1?
2. Предложенные в диссертации фосфинселениды продемонстрировали себя как эффективные ЯМР-зонды для галогенных и водородных связей. Каковы температурные и концентрационные границы применимости этих зондов в растворах, содержащих сильно конкурирующие полярные растворители (например, воду или спирты)?
3. Соискателем показано, что при решении двумерной обратной спектральной задачи для систем с множественными водородными связями отмечается, что протонные химические сдвиги могут давать неоднозначные решения (несколько точек пересечения изолиний). Существуют ли универсальные критерии, позволяющие заранее определить, для каких типов систем необходимо привлекать сдвиги ядер тяжелых атомов (^{13}C), (^{15}N), (^{17}O) для достижения единственности решения?
4. В подписях к рисункам следовало бы указать методы квантово-химического расчета, использованные для построения корреляционных графиков, так как характер корреляции зависит от метода расчета. К тому же эта информация (рекомендуемый метод расчета) полезна для исследователей, которые планируют использовать установленные соискателем корреляции для изучения новых систем.
5. Из текста автореферата неясно, на приборах с какой рабочей частотой были зарегистрированы экспериментальные спектры ЯМР. Данная информация принципиально важна для корректного анализа и интерпретации констант спин-спинового взаимодействия.
6. Позволят ли результаты работы уточнить связь токсичности соединений дейтерия с нарушением кинетической кооперативности в механизме Гротгуса (и в каких именно биохимических процессах)?
7. В автореферате имеется несколько опечаток, в частности, на с. 31 в формуле для q_{1b} вместо r_{NH} должно быть написано r_{OH}.

Указанные замечания и вопросы носят уточняющий характер и не снижают общую высокую научную ценность диссертационного исследования.

На основании представленных в автореферате результатов, а также знакомства с работами соискателя можно заключить, что диссертационная работа Е.Ю. Тупикиной по объему выполненных исследований, научной значимости

полученных результатов, количеству и уровню опубликованных научных работ представляет собой законченное исследование и полностью соответствует паспорту специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Представленная работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук в соответствии с пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в текущей редакции), а ее автор Тупикина Елена Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17.

18.09.2026

доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), академик НАН Беларуси, главный научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

_____ /Ивашкевич Олег Анатольевич/

Подпись Ивашкевича О.А
заверяю
зам. директора НИИ ФХП БГУ
Врублевская

Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»
Почтовый адрес: 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14
E-mail: ivashkevicho@bsu.by
Телефон: +375 29 6749296

доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор кафедры неорганической химии химического факультета Белорусского государственного университета

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
Начальник управления организационной работы и документационного обеспечения
Н.Б.
18.09

_____ /Матулис Виталий Эдвардович/

Белорусский государственный университет
Почтовый адрес: 220030, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4.
E-mail: vitaly_matulis@lyceum.by
Телефон: +375 29 7504724