О Т З Ы В

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

Диссертационная работа Елены Юрьевны Тупикиной представляет собой систематическое исследование, посвященное построению и калибровке согласованной спектрально-структурно-энергетической схемы для количественного описания спектральных и физических параметров нековалентных взаимодействий в широком диапазоне их прочности. Актуальность темы не вызывает сомнений, поскольку прямое экспериментальное определение геометрии и энергии отдельных контактов в конденсированных средах и сложных биомолекулах крайне затруднено из-за их разветвленности, сильного взаимного влияния и эффектов усреднения откликов по ансамблю микросостояний. В этом контексте эмпирические корреляции между спектральными параметрами и прочностью связей позволяют преодолеть ограничения и эффективно решать обратные спектральные задачи.

Диссертационная работа выполнена на стыке дисциплин – в ней методы вычислительной химии применяется для исследования вопросов химической физики молекулярных комплексов. Из принципиально новых результатов хотелось бы отметить следующие. Автором впервые построен единый набор аналитических зависимостей вида «$\delta(^1H) - q_1 - \Delta E$» для широкого круга мостиков F–H…F, N–H…N, O–H…O и N–H…O, надежно связывающих спектральные характеристики со структурными и термодинамическими параметрами комплексов; осуществлена раздельная количественная оценка влияния сольватации, релятивистских эффектов и делокализации мостикового протона в величину химических сдвигов ЯМР прочных водородных связей.

Автором применен аппарат квантовой механики для описания физических и спектральных параметров индивидуальных водородных мостиков, топологии электронной плотности и пикосекундной динамики сети контактов. Предложен и реализован оригинальный математический алгоритм многомерного решения обратной спектральной задачи, позволяющий одновременно восстанавливать координаты переноса протона для нескольких связанных контактов.

Достоверность полученных результатов подтверждается строгой методологической базой диссертации: использованием высокоуровневых квантовохимических методов (методов теории возмущений, связанных кластеров, теории функционала плотности с дисперсионной поправкой, первопринципной молекулярной динамики), сопоставлением с расчетных и экспериментальных харакетристик, кросс-валидацией моделей.

Предложенный автором комплекс подходов обладает высокой степенью универсальности. Сформированная методология имеет выраженный потенциал для изучения сред со сложной сеткой водородных связей, в частности для моделирования процессов образования и распада клатратов и газовых гидратов.

Оценивая работу в целом положительно, необходимо отметить следующие возникшие вопросы:

1. В главе 2 получены парные корреляции «спектр – структура – прочность» для изолированных модельных комплексов. Однако далее автор указывает, что в реальных средах нековалентные контакты часто взаимосвязаны, что может вызывать различные

проявления неаддитивности. В автореферате утверждается, что парные корреляции *«могут быть использованы без дополнительных коррекций для систем с несколькими водородными связями»* (С. 31–32). В этом видится противоречие, поскольку автор не дал математических или физических критериев степени усложнения сети нековалентных контактов, при которой парная модель перестает работать с заявленной точностью.

2. На рис. 2 представлены корреляции для систем NH…N, OH…O и NH…O. При этом наблюдается существенный визуальный разброс точек относительно линии тренда для зависимостей $\delta(^1H) = f(q_1)$. Слабые нековалентные взаимодействия чрезвычайно чувствительны к стерическим факторам, конформационной подвижности и дальнодействующей дисперсии. В этих областях геометрия мостика уже не так строго определяет спектральный отклик, как в более прочных «квазисимметричных» контактах. В автореферате этот момент не обсуждается, что вызывает закономерный вопрос: насколько физически обоснованно совместное рассмотрение в едином корреляционном поле слабых и прочных контактов, физическая природа которых имеет явные фундаментальные отличия?

Высказанные замечания носят преимущественно дискуссионный характер, направлены на возможную дальнейшую детализацию развиваемых автором подходов и не снижают общую высокую научную ценность работы.

Диссертационная работа представляет собой выдающееся самостоятельно выполненное научное исследование высшей квалификации, которое вносит существенный вклад в химическую физику молекулярных комплексов. По актуальности, объему выполненных исследований, достоверности результатов, научной новизне и практической значимости выводов диссертация полностью соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Тупикина Елена Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Главный научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
д.х.н., доцент

Д.Ш. Сабиров

Дата «05» 10 2026 г.

Сабиров Денис Шамилевич – доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, главный научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук». Почтовый адрес: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, просп. Октября, 141. Тел.: +7(347)284 27 50. E-mail: sabirovdsh@mail.ru

Я, Сабиров Денис Шамилевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.150.01, и их дальнейшую обработку.

Подпись Сабирова Д. Ш.
Заверяю
Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН
к.х.н. Павлова И.Н.