Відгук

офіційного опонента на дисертацію

ДЬЯКОНЕНКО ВІКТОРІЇ ВОЛОДИМИРІВНИ

« БУДОВА ОРГАНІЧНИХ КРИСТАЛІВ НА ОСНОВІ АНАЛІЗУ ЕНЕРГІЙ ВЗАЄМОДІЙ МІЖ МОЛЕКУЛАМИ »

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Останні десятиріччя ознаменувались значним прогресом експериментальної бази та відповідних теоретичних методів дослідження будови речовини. Але, незважаючи на цей прогрес на сьогоднішній день низка важливих (науково-методичних) проблем постає на шляху цілеспрямованого створення речовин із заданими властивостями. Серед таких проблем питання щодо інтерпретації теоретичних та експериментальних даних. Адже недостатньо лише отримати певні величини або характеристики структури, але необхідно також з'ясувати чому **саме так** побудована речовина ? Особливо гостро ця проблема постає в дослідженні рентгеноструктурних даних молекулярних систем. Відомий вчений і популяризатор науки, редактор *Nature,* сер Джон Мэддокс в статті «*Crystals from first principles*» так сформулював проблему « Один із тривалих *скандалів* у фізичній науці полягає в тому, що досі неможливо прогнозувати структуру навіть найпростіших кристалів виходячи із знання хімічного складу ». Хоч існуючи підходи як то теорія найщільнішої упаковки та подальше використання методу-атом-атомних потенціалів (Китайгородський) дозволило описати певні кристалічні структури, зрозуміло, що основою для побудови **сучасних** моделей могла б служити квантова хімія. На теперішній час ця наука має достатній арсенал підходів та методів для розрахунку і детального дослідження будови молекул та міжмолекулярних комплексів на їх основі. Широко розповсюджені програмні пакети (**NWChem**, **ORCA**, **Gaussian, GAMESS, DALTON**, **COLUMBUS**, *тощо*), дозволяють обрати адекватні методи для розрахунку різноманітних систем хоч і можуть вести до залучення значних комп'ютерних ресурсів при дослідженні систем, що включають велику кількість «не водневих» атомів. Таким чином у останні роки з'явилась можливість методами квантової хімії моделювати реальні кристалічні структури.

В зв'язку з вказаним, дисертація Дьяконенко В. В. **видається актуальною** оскільки автором запропоновано новий метод інтерпретації рентгеноструктурних

даних молекулярних кристалів. За допомогою розробленого методу досліджено і систематизовано рівні організації органічних кристалів, що створило передумову до розвиненої класифікації органічних кристалів.

Слід зауважити, що дисертація **повністю відповідає** декларованим у **паспорті спеціальності** 02.00.04–«фізична хімія» основним напрямкам досліджень. А саме – «Теорія хімічної будови» та «Хімічний зв'язок, міжмолекулярна взаємодія,…»

Про **зв'язок дисертаційного дослідження з державними та галузевими науковими програмами** свідчить те, що робота виконувалась у відповідності з науково-дослідною тематикою досліджень відділу рентгеноструктурного аналізу і квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, в рамках проектів: Міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0107U000490); Некласичні міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0110U000624); Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411); Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

Стислий аналіз змісту дисертації

Дисертацію викладено на 167 сторінках (серед них 64 рисунка, 24 таблиці і додатки). Структурно дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів і висновків. Список використаних джерел включає 151 найменування.

Дисертація оформлена і викладена згідно з положеннями про присудження наукових ступенів. Викладення матеріалу логічне, і сприяє розумінню проблеми. Крім літературного огляду в кожному розділі дисертації зроблено відповідний аналіз попередніх даних, проведено узагальнення матеріалу, внаслідок чого чітко сформульовано проблеми, які склали мету дисертації. Огляд повністю відповідає темі дисертації, викладений логічно та послідовно.

До стилістики викладу матеріалу та граматики особливих зауважень немає.

У **анотації** та **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, показано зв'язок з науковими програмами і темами, сформульовано мету і задачі дослідження. Визначено наукову новизну та практичне значення роботи, наведено дані щодо апробації результатів та перелік публікацій за темою дисертації (6 статей у міжнародних наукових виданнях). Висвітлено особистий внесок автора.

У **першому розділі** проведено аналіз методів дослідження кристалічної будови органічних молекул. Коротко викладено основи методу найпильнішої упаковки Китайгородського, правила Естер і теоретико-графічне представлення, теорія синтонів, напівемпіричний метод Гавеззотті, метод оснований на розрахунках електронної густини за Хіршфельдом. Вказано основні недоліки вказаних підходів.

У **другому розділі** описано метод рентгеноструктурного дослідження та дуже коротко описано техніку квантово-хімічних розрахунків.

Третій розділ присвячено дослідженню різних кристалічних структур. Зокрема докладно описано біциклічні структури – азиридини, фенантроліни. Описано логіку нового розробленого автором методу. Надано порівняння результатів розрахунків міжмолекулярної взаємодії методами M052x і MP2. Проаналізовано ряд структур де відсутні значні (специфічні) взаємодії. Для спрощення інтерпретації результатів розрахунків міжмолекулярної взаємодії запропоновано метод візуалізації енергій парних взаємодій.

Четвертий розділ присвячено вивченню кристалічної будови макромолекул на основі тетрафеніл карбо-бензолів. В термінах «енергетично-векторних діаграм» проаналізовано упаковку молекул, структури водневих зв'язків, характеристики π-стекінгу.

У **п'ятому розділі** автор використав запропонований метод до аналізу кристалічної будови систем, що мають один супрамолекулярний синтон. Приведено велику кількість різноманітних прикладів організації кристалічної будови. Приведено класифікацію молекулярних кристалів залежно від характеру базового структурного мотиву.

Коротко перерахую **найбільш важливі наукові досягнення та новизну** дисертації:

- Для ряду молекулярних систем проведено розрахунки енергій міжмолекулярних взаємодій
- Запропоновано новий метод аналізу будови молекулярних кристалів. Зручний спосіб зображення величин міжмолекулярної взаємодії дозволив значно спростити інтерпретацію «енергетичної структури» кристалу.
- Знайдено та інтерпретовано кристалічну структуру біциклічних похідних азиридину які проявляють фотохромні властивості у кристалічній формі. Представлені дані є важливим кроком у створенні теоретичних основ фотохромізму цих структур.

- На основі виділення БСМ запропонована ясна інтерпретація понять со-кристал (змішаний кристал) та сольват.
- На основі запропонованого методу проведено класифікацію синтонів

Практична цінність роботи полягає в створенні теоретичного підґрунтя для розвитку принципів кристалічної інженерії на основі виділення певних рівнів організації кристалів. В роботі також отримана важлива конкретна інформація щодо певних систем.

Достовірність результатів роботи визначається коректним використанням математичного апарату квантової механіки та квантової хімії, та доступних програмних комплексів (**ORCA, NWChem**) і відповідністю ряду розрахованих і відомих експериментальних даних.

Зміст автореферату і основних положень роботи відповідає тексту дисертації.

Зауваження та питання

Основне зауваження стосується питання щодо точності оцінок енергії міжмолекулярних взаємодій. Оскільки ці величини тісно пов'язані з ефектами електронної кореляції, то необхідною умовою адекватного розрахунку міжмолекулярних взаємодій є достатньо повний опис останніх. Звісно, для таких «великих» систем, що були розглянуті у дисертації не можливо використовувати сучасні точні методи розрахунку електронної будови. Але кілька модельних розрахунків могли б прояснити ряд питань.

1) На якомусь етапі роботи слід було б мотивувати та обговорити у дисертації проблему вибору базису для неемпіричних розрахунків міжмолекулярних взаємодій. З точки зору опонента може краще було б використовувати не тричі розщеплений базис, 6-311G(d,p), а двічі розщеплений, але з більшою кількістю поляризаційних і наявністю **дифузних функцій** (наприклад 6-31+G(d,p) 6-31++G(2d,2p)).

2) Добре відомо, що незважаючи на деякі поліпшення (поправки) теорія функціонала густини, взагалі кажучи, погано описує дисперсійну взаємодію. Для відповідної корекції автором обрано одну з відомих поправок – D3. У дисертації відсутнє обговорення чому саме таку поправку і функціонал обрали ? Яка планована точність опису енергії дисперсійної взаємодії при використанні цієї поправки ? Крім

того слід зауважити, що метод DFT з різною точністю може описувати сильні і слабі взаємодії. Для оцінки адекватності обраного методу, спираючись на DFT розрахунок, можна було б оцінити енергію взаємодії по формулі Еспінози і, далі, порівняти їх із прямим розрахунком.

3) Слід зауважити, що і метод MP2 часто незадовільно описує ефекти міжмолекулярної взаємодії. Так, у ряді випадків, MP2 дає велику похибку при описі π-π стекінгу. Тому тут також використовують спеціалізовані поправки (див. наприклад J. Chem. Phys., 131 (2009) 094106). На сьогоднішній день так звана «Хімічна точність» розрахунку, 1 ккал/моль, може бути досягнута лише для невеликих систем в високоточних методах теорії зв'язаних кластерів – CCSD(T). Таким чином деякі енергії наведені у дисертації: 0.3, 0.4, 0.8 ккал/моль (Табл. 3.5, 3.6, додатки) не можна сприймати як реалістичні оцінки.

4) У другому розділі вказується, що в розрахунках проводиться компенсація похибки на неповноту базисного набору (BSSE). Але не сказано, чи для усіх розрахунків така компенсація проводилась ? В дисертації не наведено жодної оцінки BSSE.

5) Для достатньо простих, систем можна було б провести ряд додаткових модельних досліджень, щоб висвітлити певні питання. Так можна було б з'ясувати вплив релаксації геометрії на енергію міжмолекулярної взаємодії. Також непогано було б описати ефекти поляризації – вплив кристалічного оточення на енергії міжмолекулярної взаємодії.

Перераховані зауваження не впливають на загальний позитивний висновок про цінність дисертаційної роботи. Дисертація справляє враження **закінченого дослідження**, у якому, усі принципово важливі результати було опубліковано у міжнародних фахових наукових виданнях.

На підставі викладеного, беручи до уваги актуальність обраної теми, новизну і наукове значення отриманих результатів, обґрунтованість наукових положень, і висновків дисертації я вважаю, що робота **Дьяконенко Вікторії Володимирівни** є завершеним і цілісним дослідженням. За обсягом виконаних досліджень, достовірністю одержаних висновків та практичною цінністю дисертаційна робота **Дьяконенко В. В. «Будова органічних кристалів на основі аналізу енергій взаємодій між молекулами»** повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладених у «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, зі змінами, внесеними

згідно з Постановою Кабінету Міністрів № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року) та регламентуючим документам МОН України, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Професор кафедри хімічного матеріалознавства
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна
доктор хімічних наук, професор В. В. Іванов

Підпис проф. В.В.Іванова засвідчую.
Учений секретар
Харківського національного університету
імені В. Н. Каразіна Н. А. Вінникова