

**РЕЦЕНЗИЯ на выпускную квалификационную работу обучающегося СПбГУ
Ефимовой Александры Александровны
по теме «Атом гелия как зонд электронного строения и кислотно-основных
свойств СН-доноров протона»**

Работа А.А. Ефимовой посвящена исследованию нековалентных взаимодействий, водородных связей, поиску доноров и акцепторов протона в молекулах на основе квантово-химического расчета их электронных характеристик. Атом гелия предложено использовать как возмущающий зонд, параметры взаимодействия которого с исследуемыми молекулами могут быть использованы для «картирования» трехмерного пространства вокруг этих молекул. Этими параметрами является энергия Ван-дер-Вальса E и величина химического сдвига δ_{He} на ядре атома гелия ^3He . Величина δ_{He} отражает взаимодействие электронных оболочек молекулы и атома гелия, она в принципе может быть измерена, но её измерение не входило в задачу выпускной работы.

Введение атома гелия, как слабосвязанного состояния в молекуле, ведет к значительному увеличению объема и трудоемкости расчета вызванных поиском равновесных координат атома гелия, предполагающей введение сетки расстояний и углов. Подобные расчеты стали возможными лишь в самое последнее время, что отражено в списке публикаций. Выбор расчетного метода и базиса, учет электронной корреляции соответствует сложности задачи, обеспечивает достоверность числовых значений.

В качестве тестовых молекул выбраны три нейтральные фторсодержащие молекулы: фторацетилен $\text{FC}\equiv\text{CH}$, трифторэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CFH}$ и фтороформ CHF_3 , для которых построены карты распределения электронной плотности, электростатического потенциала, вначале для изолированной молекулы, в дальнейшем – с участием гелия. Найдено, что в области атомов фтора положения экстремумов E (с учетом величины ошибки суперпозиции базисных наборов) не соответствуют направлениям локализации неподеленных пар, но в области группы СН глубина энергетических минимумов комплексобразования с ^3He коррелирует с протонодонорной способностью молекулы. Топологические особенности карт распределения δ_{He} указывают на чувствительность этой величины как к протонодонорным свойствам СН, так и – в меньшей степени – к направлениям локализации неподеленных пар фтора. Намечен план дальнейших расчетов, это построение распределений градиентов и лапласианов величины δ_{He} .

Во второй части работы изучаются протонодонорные свойства молекул галоформов (X_3CH , где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), проявляемые ими в комплексах с сильным акцептором протона, это хлорид-анион. Постановка задачи связана с неоднократно упоминающимся в литературе эффектом более высокой протонодонорной способности хлороформа по сравнению с фтороформом в комплексах со слабыми акцепторами протона, в противоречии с более низкой электроотрицательностью хлора. В работе рассматриваются, в частности, зависимости гибридизации связей СН и СХ от степени плоскостности группы X_3C , т.е. от величины угла НСХ. Показано, что эффект возрастания протонодонорной способности в ряду фтороформ-хлороформ-бромформ сохраняется для комплексов с хлорид-анионом и не связан с какими-либо аномалиями в угловых зависимостях *sp*-гибридизации молекул. Разность полных энергий правда оказалась не столь большой. Возможно развитие работы в плане протонодонорной способности в растворе (воде), тогда предстоит учет влияния растворителя.


Взаимодействие атома гелия с молекулой на больших расстояниях определяется индуцированным на атоме гелия дипольным моментом, определяемым его поляризуемостью. Было бы желательно в этой связи привести исходные векторы дипольных моментов молекул. Путь начального перемещения гелия определяется энергией диполь-дипольного взаимодействия и, возможно, указывает на область его локализации в составе молекулы. Представляет интерес оценить энергию связи в рамках

электростатической модели из определенных в работе равновесных расстояний. Дополнительные экстремумы на карте полной энергии могут быть обусловлены квадрупольным моментом молекулы, энергией диполь-квадрупольных взаимодействий.

Работа написана ясным языком, тщательно оформлена и внушительна по объему. Содержание работы соответствует ее названию, выводы обоснованы и представляют научный интерес.

Полагаю, что работа А. А Ефимовой соответствует требованиям, предъявляемым к выпускным квалификационным работам студентов 4-го курса бакалавриата и заслуживает оценки отлично.

« 23 » мая 2017 г.


Подпись

А.В. Тулуб
ФИО