

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Дьяконенко Вікторії Володимирівни
«Будова органічних кристалів на основі аналізу енергій взаємодій між
молекулами»,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Експериментально структура функціональних матеріалів на основі органічних і неорганічних сполук визначається за допомогою сучасних рентгеноструктурних методів дослідження. Ці методи дозволяють з високою точністю отримати координати окремих атомів або молекул в кристалі, тобто їх взаємне розташування. Результатом такого дослідження є відповідь, яка саме сполука утворює кристал, як саме вона його утворює і які особливості будови кристала впливають на певні фізико-хімічні характеристики майбутніх матеріалів.

Сучасний стан комп'ютерної хімії все більш наближає дослідників до висновку, що ця наука перетворюється з важливого доповнення експериментальних досліджень у їх самостійну альтернативу. Робота, яка представлена Вікторією Володимирівною, є чудовою ілюстрацією цієї тези. У дисертаційній роботі Вікторії Володимирівни Дьяконенко **розроблений новий метод** аналізу кристалічної будови органічних сполук, який ґрунтується на порівнянні енергій взаємодій між молекулами в кристалі, отриманих з квантово-хімічних розрахунків. Однією з переваг такого підходу є той факт, що застосування квантово-хімічних методів та аналіз не абсолютних, а відносних значень енергій взаємодій між молекулами, дозволяє застосовувати його для різних типів молекулярних кристалів. Спираючись на розроблений підхід, стає можливим формулювання загальних принципів будови кристалічної структури і ролі різних типів міжмолекулярних взаємодій при її утворенні. Таким чином, **актуальність** роботи В. В. Дьяконенко цілком очевидна.

Ще одним аргументом, що свідчить про актуальність дослідження В. В. Дьяконенко, є **зв'язок дисертаційної роботи з державними науковими**

програмами. Ці програми є частиною планових досліджень відділу рентгеноструктурного аналізу і квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, які виконувались в рамках наступних наукових тем:

1. Міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0107U000490);
2. Некласичні міжмолекулярні взаємодії в супрамолекулярних системах і молекулярних комплексах (№ держреєстрації 0110U000624);
3. Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411);
4. Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

Наукова новизна роботи полягає у тому, що розроблено новий метод аналізу молекулярних кристалів, який ґрунтується на порівнянні парних взаємодій між молекулами; виконано аналіз кристалічної будови біциклічних азиридинів і 2-(4-йодофеніл)-1,10-фенантроліну за допомогою порівняння енергій міжмолекулярних взаємодій і запропоновано візуалізацію енергій міжмолекулярних взаємодій в кристалі за допомогою енергетично-векторних діаграм. Це дозволяє побудувати «енергетичну» структуру кристала. Показано застосовність розробленого методу для аналізу кристалів, в яких між молекулами немає специфічних міжмолекулярних взаємодій, і для кристалів макроциклічних сполук, які мають неспецифічні взаємодії. Запропоновано критерій для розрізнення сольватів і со-кристалів, що базується на участі компонентів змішаних кристалів у формуванні базового структурного мотиву; на підставі аналізу енергій взаємодій між молекулами досліджено і систематизовано різні рівні організації органічних кристалів від молекули до тривимірної структури; всі відомі синтони класифіковано відповідно до їх ролі у формуванні молекулярних кристалів.

Дану роботу слід віднести до фундаментальних досліджень. Вона, без сумніву, розширює обсяг знань дослідників. **Практичне значення одержаних результатів** визначається, зокрема тим, що результати роботи створюють

основу для систематизації і класифікації молекулярних кристалів, розвиваючи теоретичні основи кристалохімії органічних сполук. Знання про рівні організації молекулярних кристалів і ролі певних типів специфічних взаємодій (синтонів) у формуванні кристалічної упаковки корисні для розвитку принципів кристалічної інженерії і передбачення структури.

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури (142 найменування), містить 24 таблиці, 64 рисунків і додаток. Обсяг дисертації 165 сторінок.

Перше, що я хотів би відзначити, це серйозний і критичний опис основних підходів для аналізу кристалічної структури органічних сполук, який виконано в огляді літературних даних. Підкреслено, що всі ці підходи мають дуже обмежені можливості. Огляд не тільки відповідає темі дисертації. Після його читання органічно випливає висновок про необхідність розробки нових методів і наближень до аналізу кристалів органічних сполук. Ці нові методи повинні давати більше інформації, ніж відомі, аж до передбачення можливої кристалічної будови. Саме це і є ціллю дисертаційної роботи В. В. Дьяконенко.

У розділах 3 та 4 запропоновано принципово новий підхід для аналізу будови молекулярних кристалів, який базується, як вже згадувалось, на розгляді енергій взаємодій, отриманих за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Як ілюстрацію застосування, метод використано для аналізу будови біциклічних азиридинів, 2-(4-йодофеніл)-1,10-фенантроліну, каркасних вуглеводнів і макроциклічних тетрафеніл карбо-бензолів. Іншими словами, запропоноване наближення використано для аналізу молекулярних кристалів:

- а) в яких молекули зв'язані слабкими міжмолекулярними взаємодіями,
- б) в яких специфічні молекулярні взаємодії відсутні,
- в) в яких присутня значна кількість донорних та акцепторних сайтів, що приводить до утворення чисельних специфічних взаємодій.

Для спрощення інтерпретації отриманих енергій взаємодій запропоновано розглядати енергетично-векторні діаграми, які відображають «енергетичну» будову кристалу. Зокрема показано, що замість розгляду великої кількості геометричних характеристик специфічних міжмолекулярних взаємодій можна

перейти до аналізу 12-14 векторів, що відображають всі типи міжмолекулярних взаємодій в кристалі. Зроблено цілком слушний висновок, що запропонований метод аналізу дозволяє виділити базові структурні мотиви в кристалах будь-яких органічних сполук.

Сформульований у розділах 3 та 4 метод застосовано для аналізу будови молекулярних кристалів, структура яких описується одним супрамолекулярним синтоном. Вперше показано, що органічні молекулярні кристали існують в таких же структурних типах, як і кристали неорганічних сполук. Звертаю особливу увагу, що цей надзвичайно важливий факт отримано завдяки застосуванню методу аналізу, запропонованому у дисертації.

Також вважаю за необхідне звернути увагу на те, що більшість результатів роботи опубліковано у наукових журналах, які мають імпаکت-фактор, вищий за три.

Дисертаційна робота і автореферат гарно оформлено та добре проілюстровано, чітко викладено всі необхідні дані, які підтверджують положення та висновки. Разом з тим, при знайомстві з дисертаційною роботою та авторефератом виникли деякі питання, зауваження та побажання.

1. Відомо, що направляючою силою, яка формує той чи інший кристал, є зміна енергії Гіббса. Виникає питання: чи можуть отримані результати та їх тлумачення суттєво змінитися при переході від аналізу відносних енергій взаємодії до аналізу відносних енергій взаємодії Гіббса?
2. Авторка оперує такими термінами, як сильні або слабкі взаємодії, стекінг і т. ін. Не зрозуміло, чи використовувались спеціальні методи квантової хімії, такі, наприклад, як AIM, або NBO, які орієнтовані на пошук і ідентифікацію різних типів взаємодій.
3. Тип діаграм, запропонованих у дисертації, авторка називає енергетично-векторними, але напрямок вектору ніколи не був вказаний.
4. Дуже цікаво почути від автора роз'яснення, як зв'язаний базовий структурний мотив (термін, використаний у дисертації) з структурою кристалографічної комірки.

5. Не зрозуміло наближення, в якому виконувалися розрахунки молекул, які містять у своїй структурі атом йоду.

Перелічені зауваження не впливають на високу загальну оцінку дисертаційної роботи.

Оцінюючи дисертаційну роботу Вікторії Володимирівни Дьяконенко в цілому, можна констатувати, що вона є завершеним і цілісним дослідженням, в якому розв'язано важливу наукову задачу.

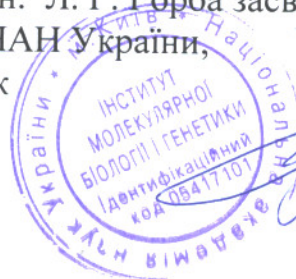
Як напрям наукових досліджень, так і зміст дисертації **відповідають вимогам щодо паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.**

За актуальністю теми, науковою новизною, достовірністю, обсягом та практичною цінністю результатів і висновків дисертація «Будова органічних кристалів на основі аналізу енергій взаємодій між молекулами» повністю відповідає усім вимогам, які пред'являються до кандидатських дисертацій згідно з «Порядком 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 регламентуючими документами МОН України, а її автор – Вікторія Володимирівна Дьяконенко безумовно заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Провідний науковий співробітник
відділу молекулярної та квантової біофізики
Інституту молекулярної біології і генетики
Національної академії наук України
доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Л. Г. Горб

Власноручний підпис д.х.н. Л. Г. Горба засвідчую
Учений секретар ІМБіГ НАН України,
кандидат біологічних наук



Я. Р. Міщук