

УТВЕРЖДАЮ

Директор федерального
государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр
«Казанский научный центр
Российской академии наук»,

член-корреспондент РАН, доктор
физико-математических наук
Алексей Алексеевич Калачёв



2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» о диссертации Палько Надежды Николаевны «Структура и физико-химические свойства агломератов, включающих атомы переходных металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы исследования

Диссертационное исследование Палько Надежды Николаевны представляет собой современное физико-химическое исследование, посвящённое моделированию и квантово-химическому изучению молекулярных агломератов на основе диоксида титана, осмиевых кластеров, и производных тетразина, включающих элементы переходных металлов. Данные системы проявляют уникальные физико-химические свойства, в связи с чем находят широкое применение в промышленности при разработке новых функциональных материалов. Исследование структуры таких объектов напрямую, например, методом

рентгеноструктурного анализа, зачастую затруднено отсутствием возможности получения подходящих по качеству монокристаллических образцов. Поэтому моделирование всех возможных вариантов структур агломератов и сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными, в частности, ИК спектроскопии, является действенным методом исследования структуры.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования заключаются в следующем. Предложен действенный алгоритм расшифровки структур комплексов тетразинов посредством их моделирования с учетом всех возможных конформаций и межмолекулярных взаимодействий, и сопоставления вычисленных для всех вариантов ИК спектров с реально полученными. Показана возможность конформационных переходов осмиевых кластеров с органическими лигандами. Установлены факторы, определяющие адсорбцию требуемых соединений на поверхности наночастиц диоксида титана.

Важной теоретической находкой работы является получение новых дескрипторов для прогнозирования таких ценных физических свойств, как удельная адсорбция, плотность фототока короткого замыкания и эффективность преобразования солнечной энергии для систем с наночастицами диоксида титана различного диаметра. Таким образом, в рамках диссертационной работы разработан новый ценный инструмент, который будет востребован в химии материалов.

Практическая значимость исследования.

Работа имеет безусловную практическую ценность, которая состоит из нескольких аспектов. Так, смоделированные ИК спектры комплексов производных 1,2,4,5-тетразина важны для уточнения структуры комплексов с несколькими потенциальными центрами межмолекулярного взаимодействия. Результаты конформационного анализа осмиевых кластеров могут быть использованы при планировании эксперимента для разделения смеси ротамеров. Результаты анализа адсорбционных и фотоэлектрических свойств наночастиц диоксида титана важны для разработки фотоэлектрических ячеек на основе

диоксида титана с наиболее эффективным преобразованием солнечной энергии.

Оценка содержания и оформления диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, объемом 141 страница, содержит 57 рисунков и 13 таблиц, список литературы 224 наименования.

Собственные результаты автора диссертационной работы предваряются хорошо собранным и тщательно проанализированным литературным обзором, который составляет собой **первую главу**. Обзор посвящён различным методам моделирования и для каждого метода представлен свой поэтапный алгоритм. Описана серия алгоритмов моделирования структуры (MOPS, GLOBAL, INFANT). Рассмотрены метод AlteQ, позволяющий проводить расчет дескриптора электронной плотности, и метод MERA, определяющий физико-химические характеристики соединений. Приводятся литературные доказательства воспроизводимости результатов таких расчётов, что является хорошим обоснованием выбора автором конкретных программ.

Во **второй главе** представлены конкретные методы и параметры моделирования и расчета физико-химических свойств объектов работы.

Третья глава посвящена собственно обсуждению результатов компьютерного моделирования рассматриваемых систем.

В пункте 3.1 установлено строение комплексов 3-гидразоно-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов с солями переходных металлов (табл. 1) на основе сопоставления вычисленных ИК спектров модельных структур с экспериментальными. Пункт 3.2 посвящен исследованию конформационных состояний осмиевых кластеров с различными лигандами (табл. 1). Установлено существование стабильных ротамеров осмиевых кластеров, которые затруднительно хроматографически разделить и кристаллизовать – можно отметить это факт, как очень интересный с точки зрения стереохимии результат. В пункте 3.3 представлены результаты исследования структуры и физико-химических свойств TiO_2 и его комплексов с красителями, аминокислотами, дипептидами. Приведены характеристики сферических наночастиц на основе

оксида титана, количественно охарактеризованы имеющиеся в них поры и туннели – эта информация является очень важной для понимания механизма и количественной оценки адсорбции.

По теме диссертации опубликовано 13 научных статей, что является блестящим результатом для кандидатской диссертационной работы. В их числе 5 публикаций в журналах из списка ВАК, 10 в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science. Автореферат и опубликованные работы полно отражают содержание диссертации.

Вопросы и замечания:

- 1) В диссертационной работе для моделирования систем использован подход, основанный на методе AlteQ и молекулярно-механическом силовом поле ММЗ. В то же время известны современные работы по молекулярно-динамическому моделированию с использованием традиционного для систем с водородными связями силового поля GAFF. Можете ли вы пояснить преимущества использования конкретно в вашей работе силового поля ММЗ?
- 2) Неудачный способ представления ИК спектров на рисунке 13 – вместо сплошных линий выбрана визуализация отдельных точек графика в виде окружностей, что приводит к потере деталей кривых и не позволяет визуально оценить степень их соответствия.
- 3) На страницах 48 и 84 дублируется текст, описывающий моделирование наночастиц TiO_2 сферической формы. Фактически, дублируются почти полностью три фразы. Считаю, было бы уместнее и правильнее оставить подробную методику моделирования только в экспериментальной части, разместив в обсуждении результатов ссылку на соответствующий пункт работы.
- 4) Диссертационная работа не содержит расшифровки термина «анатаз», в то время как он не является широкоизвестным.

Сделанные замечания являются частными и не снижают общей научной ценности диссертационной работы. В целом диссертация оставляет хорошее впечатление. Материал изложен ясно и последовательно, все основные выводы

подкреплены необходимыми расчетами.

Достоверность и обоснованность результатов работы

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов компьютерного моделирования и согласованностью результатов с экспериментальными данными.

Заключение

Диссертация Н.Н. Палько «Структура и физико-химические свойства агломератов, включающих атомы переходных металлов» выполнена на высоком научном уровне, содержит новые фундаментальные и практически значимые результаты. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. Рассматриваемая диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.» и п. 11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе, в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Работа соответствует п. 9 – 14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а её автор, Палько Надежда Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа и отзыв одобрены на семинаре лаборатории ДМИ,

протокол № 5 от «27» ноября 2024 года.

Отзыв составлен:

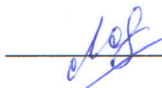
Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией дифракционных методов исследований федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
телефон: 8(432)727573

e-mail: lod_olga@mail.ru

Дата составления отзыва: «26» ноября 2024 года

 Лодочникова Ольга Александровна

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 Лодочникова Ольга Александровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Адрес организации: 420111, Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 261.

Тел./факс: (843) 231-90-00, (843) 292-77-45, e-mail: presidium@knc.ru;

<http://www.kns.ru/>

Подпись удостоверяю

