

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Медведева Михаила Геннадьевича

«Достоверность результатов квантовохимических расчётов методами теории функционала плотности», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Квантовая химия является неотъемлемым инструментом современного химика. Несмотря на значительное увеличение производительности вычислительных систем, они по-прежнему не способны обеспечить все потребности специалистов в области моделирования сложных химических и биохимических процессов. При поведении такого рода теоретических исследований учёным приходится идти на компромиссы, заключающиеся в понижении уровня приближения, что влечёт за собой увеличение погрешности вычислений. На протяжении нескольких десятилетий основным инструментом является метод теории функционала плотности (ТФП). К настоящему времени разработано множество функционалов, что затрудняет выбор наиболее подходящего из них для изучения конкретного явления. В этой связи проведенное автором работы масштабное тестирование достоверности большого числа функционалов представляется актуальным и своевременным.

Основная часть работы посвящена оценке воспроизводимости различными функционалами электронных плотностей атомных систем. Для решения этой задачи автором разработана методология оценки качества расчёта обсуждаемых характеристик методом ТФП, которая основана на статистическом анализе. В процессе выполнения исследования выявлены функционалы ТФП, надёжно воспроизводящие электронные плотности. Изучение совокупности теоретических данных позволило заключить, что результаты, получаемые из анализа электронных плотностей атомных систем, полностью согласуются с результатами анализа электронных плотностей молекулярных систем.

Впечатляет продемонстрированное Медведевым М. Г. упорство в поиске и анализе нескольких сотен конкурирующих переходных состояний при изучении механизма катализируемой ферментом *SpnF* реакции. Последующая статистическая обработка результатов расчетов позволила выяснить, что в отсутствие фермента реакция преимущественно протекает по бис-перициклическому механизму.

Автором рассмотрены четыре возможных пути стереоселективной перегруппировки Блэка, промотируемой иридиевым катализатором. На основании выполненных расчетов выявлены взаимодействия, влияющие на стереоселективность рассмотренной реакции, корректно предсказана величина энантиомерного избытка. Полученные результаты позволили исправить экспериментальную ошибку в отнесении спектров кругового дихроизма.

При прочтении автореферата возник ряд вопросов, ответы на которые позволят в полной мере оценить основательность проведенных исследований:

1) Результаты масштабного исследования точности воспроизведения электронной плотности с использованием различных функционалов получены на системах с закрытой электронной оболочкой. Могут ли сделанные выводы быть перенесены на соединения переходных металлов, обладающие поливариантностью спиновых состояний?

2) При изучении механизма [4+2]-циклоприсоединения, катализируемого ферментом SpnF, автор рассмотрел возможность перехода реакционной системы на триплетную поверхность потенциальной энергии (ППЭ). Были ли проведены расчеты МЕСР (точек, имеющих минимальную энергию на шве между различными ППЭ), которые определяют верхнюю границу энергетического барьера рассматриваемого спин-запрещенного процесса?

3) В работе изучена энантиоселективная перегруппировка Блэка, катализируемая комплексом иридия. Иридий – тяжелый металл, для корректного воспроизведения механизмов реакций с его участием необходим учет релятивистских эффектов. Какая схема была использована в данном исследовании: ECP, ZORA или DKH?

Автореферат аккуратно оформлен и дает хорошее представление о проделанной работе. Результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 статьях, две из которых в наиболее авторитетном издании – журнале «Science». Данная научно-квалификационная работа существенно расширяет представления о применимости методов теории функционала плотности для изучения сложных химических систем. Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Медведева М.Г. полностью соответствует критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия», а её автор, Медведев Михаил Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

д.х.н. (02.00.04 - физическая химия)
главный научный сотрудник
НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета
Дата: 01 ноября 2018 г.

Стариков Андрей Георгиевич

Адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2,
НИИ ФОХ ЮФУ,
Тел.: (863)2184000, доб. 11543
e-mail: andr@ipoc.sfedu.ru

Подпись д.х.н. А.Г. Старикова удостоверяю:

Директор НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета, д.х.н.



А.В. Метелица