ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук Попова Владимира Карповича на диссертационную работу Новикова Василия Сергеевича “Спектроскопия комбинационного рассеяния света каротиноидов и гликолей: экспериментальное исследование и численное моделирование”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Новикова В.С. посвящена экспериментальным исследованиям и квантово-химическому моделированию структуры и спектров комбинационного рассеяния (КР) света различных гликолей и каротиноидов, а также их зависимости от длины цепи, строения углеродного скелета, химического состава концевых и боковых групп, конформации молекул и типов изомеров этих органических соединений, играющих важную роль в живой природе и различных промышленных применениях.

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений. Она определяется важностью результатов фундаментальных исследований физико-химических свойств и структурных характеристик этиленгликоля, изомеров пропиленгликоля и их водных растворов, полиэтиленгликолей с различной молекулярной массой и, наконец, каротиноидов (*альфа*-каротина, *бета*-каротина, *гамма*-каротина, ликопина и всех изомеров *бета*-каротина с одной *цис*-связью), а также практической значимостью самих этих соединений, активно применяемых сегодня в химической, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности в качестве основных компонентов, растворителей и сорастворителей в различных технологических процессах как для опытного, так и для крупнотоннажного производства различных криопротекторов, антифризов и др., а также разработки и изготовления новых косметических средств и лекарственных форм.

Выбор автором для достижения поставленных в диссертационной работе целей в качестве основной методологии исследований перечисленных выше объектов спектроскопии КР достаточно очевиден и логичен. Хорошо известно, что этот эффективный неразрушающий метод анализа химического, фазового, конфигурационного и конформационного состава молекулярных веществ, а также их смесей является высокоинформативным, удобным в использовании и вполне доступным. В совокупности с хорошо развитым в настоящее время аппаратом квантово-химических расчётов с возможностями, еще более расширенными современным программным обеспечением, он является мощным инструментом исследования, расшифровки и описания структуры колебательных спектров молекул практически любой сложности (от многоатомных молекул до больших молекулярных кластеров) с высокой точностью и с относительно небольшими затратами времени и материально-технических ресурсов.

Диссертационная работа Новикова В.С. состоит из введения, шести глав, включающих литературный обзор по теме исследования, экспериментальную часть и обсуждение результатов, заключение, перечня научных мероприятий (на которых проводилась апробации работы), списка статей, опубликованных автором по теме диссертации, а также списка цитируемой литературы, включающего 161 источник.

Во введении автор обосновывает актуальность темы проведенного исследования, формулирует его цели и задачи, характеризует новизну и научно-практическую значимость полученных им результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору известных на момент написания диссертационной работы результатов теоретических и экспериментальных исследований структуры и спектров КР изучаемых в представленной работе веществ: пентана, этиленгликоля, изомеров пропиленгликоля, полиэтиленгликолей и каротиноидов. Проанализированы результаты экспериментальных исследований химической и конфигурационной структуры этих веществ, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, исследования дифракции электронов и колебательной спектроскопии. Также в обзоре приведены результаты расчётов структуры и энергий перечисленных выше молекул в разных конформациях различными методами, включая метод функционала плотности.

Во второй главе дана информация об исходных соединениях и приготовленных на их основе исследуемых образцах. Приведено описание использовавшиеся автором экспериментальных установок для регистрации спектров КР, а также параметров и условий проведения этих экспериментов. Описан алгоритм корректного сравнения теоретически рассчитанных спектров КР со спектрами полученными экспериментально, а также учета направлений поляризации возбуждающего и рассеянного излучений. Здесь же приведено описание программы “Природа”, с помощью которой производились квантово-химические расчёты, а также сам алгоритм и параметры этих расчётов. Описана методика уширения рассчитанных спектров КР исследованных соединений для визуального сравнения с их экспериментальными аналогами.

Третья глава посвящена описанию процедуры и результатов подбора параметров для квантово-химических расчётов структуры и спектров КР с помощью программы “Природа” на примере молекулы пентана во всех ее стабильных конформациях. Теоретический спектр КР жидкого пентана получен путем сложения спектров КР молекул во всех стабильных конформациях с весовыми коэффициентами при температуре 298 К. Оптимальные параметры расчётов с помощью программы «Природа» определены на основе сравнения рассчитанных значений валентных углов и длин связей в молекуле пентана с экспериментальными

литературными данными, а также при сравнении рассчитанных и экспериментальных спектров КР. Для расчётов структуры и спектров КР пентана была выбрана определенная комбинация функционала и набора базисных функций OLYP/4z.bas. Использование этой комбинации для всех остальных исследуемых в диссертационной работе веществ показало хорошее соответствие между рассчитанными и экспериментальными спектрами КР. Поэтому расчёты с использованием других функционалов и наборов базисных функций не проводились. Кроме того, при анализе полученных значений валентных углов, длин связей и положений линий КР пентана определены оптимальные величины пяти технических параметров расчётов, при которых наблюдается наилучшее соответствие между расчётными и экспериментальными данными, с одной стороны, а с другой - исключается использование параметров программы, формально обеспечивающих более высокую точность расчётов, но не приводящих к заметному изменению их результатов.

В четвертой главе описаны результаты теоретических и экспериментальных исследований конформационного состава и спектров КР этиленгликоля и двух изомеров пропиленгликоля, а также экспериментальных исследований их водных растворов. В тексте приводятся и обсуждаются отличительные особенности поляризованных и неполяризованных спектров КР этих веществ, полученные автором экспериментально. Показано, что в спектрах КР всех трех исследуемых гликолей, зарегистрированных при комнатной температуре, присутствуют интенсивные линии в области 800 см$^{-1}$, анализ которых позволяет надежно отличить между собой как разные гликоли, так и структурные изомеры пропиленгликоля. Приведены результаты расчётов структуры и спектров КР молекул указанных гликолей во всех стабильных конформациям, и проведено сравнение полученных результатов с опубликованными ранее теоретическими и экспериментальными данными. При этом сравнение рассчитанных и экспериментальных спектров КР показало, что ряд особенностей спектров гликолей, прежде всего в области 2600-4000 см$^{-1}$, не может быть объяснен теоретически без учёта межмолекулярных взаимодействий. Для анализа влияния этих взаимодействий на спектры КР проведен расчёт молекулярных кластеров, состоящих из 2, 4 и 10 молекул этиленгликоля. Показано, что увеличение числа молекул в кластере приводит к заметному улучшению согласия рассчитанных и экспериментальных спектров. Также в этой главе приведены результаты экспериментальных исследований спектров КР водных растворов гликолей с мольным содержанием последних от 10 до 90%. Высокая интенсивность, незначительное перекрытие полос и линейная зависимость отношений интенсивностей полос валентных колебаний ОН связей и валентных колебаний CH_2 групп от отношения концентраций компонентов раствора

позволили автору предложить простой и удобный спектроскопический метод определения концентраций гликолей в водном растворе.

В пятой главе приводятся результаты исследований полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярной массой от 400 до 40000 Да. Обнаружено, что наиболее сильные отличия в спектрах КР этих соединений наблюдаются между жидкими и твердыми образцами. Также рассчитаны структуры и спектры КР ПЭГ с 9 мономерными звеньями в двух конформациях: спирали 7_2 и *транс*-конформации, которые были обнаружены ранее экспериментально в твердых образцах ПЭГ методом рентгеноструктурного анализа. Сравнение рассчитанных спектров КР ПЭГ с 9 мономерными звеньями и экспериментальных спектров КР низкомолекулярного (400 Да) ПЭГ позволило сделать вывод о том, что при комнатной температуре в жидком образце низкомолекулярного ПЭГ молекулы находятся преимущественно в конформации спирали 7_2. Для изучения зависимости спектров КР ПЭГ от молекулярной массы автором рассчитаны структуры и спектры КР молекул ПЭГ в конформации спирали 7_2 с числом мономерных звеньев от 2 до 10. Обнаружено, что в их спектрах КР присутствуют линии в области 830, 1100 и 1470 $см^{-1}$, положения максимумов которых монотонно зависит от числа звеньев в цепи ПЭГ.

В шестой главе приведены результаты расчётов спектров КР *транс*-изомера и *цис*-изомеров *бета*-каротина с одной *цис*-связью. Обнаружено, что спектр КР *транс*-изомера *бета*-каротина хорошо описывает экспериментальный спектр кристаллического *бета*-каротина. Показано, что положения и интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей в спектрах КР молекул *цис*-изомеров *бета*-каротина немонотонно зависят от положения цис-связи в молекуле. Автором проведены расчёты спектров КР *транс*-изомеров молекул *альфа*-, *бета*-, *гамма*-каротинов и ликопина, а также модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина, в которых боковые и/или концевые группы замещались атомами Н и группами CH_3, соответственно. Показано, что положение полосы валентных колебаний С=С связей зависит в основном от длины сопряжения. Причем частота этой полосы уменьшается с увеличением длины сопряжения. Это также подтвердилось и при анализе модифицированных молекул *бета*-каротина и ликопина при замещении концевых групп CH_3 группами. Обнаружено, что полоса валентных колебаний С-С связей сдвигается в низкочастотную область с ростом длины сопряжения или массы концевых групп и в высокочастотную область в случае наличия боковых CH_3 групп. Интенсивности полос валентных колебаний С-С и С=С связей увеличиваются с ростом длины сопряжения или массы концевых групп.

Проделанный Новиковым В.С. в ходе подготовки его диссертации большой объем теоретической и экспериментальной работы позволил ему получить целый ряд важных научных результатов:

1. Спектральные линии КР этиленгликоля в области 800 $см^{-1}$ являются маркерами присутствия его молекул в двух основных конформациях: xGy или xG'y. При этом в жидком этиленгликоле содержание молекул в конформациях типа xGy или xG'y значительно превышает содержание молекул в конформациях типа xTy.
2. Анализ дублета линий КР пропиленгликоля в области 800 $см^{-1}$ позволяет уверенно различать между собой два его изомера: 1,2-пропиленгликоль (CH_3-CH(OH)-CH_2-OH) и 1,3-пропиленгликоль (HO-CH_2-CH_2-CH_2-OH).
3. Конформационный состав молекул этиленгликоля и 1,3-пропиленгликоля существенно не меняется при их растворении в воде при комнатной температуре вплоть до мольного содержания гликолей, равного 10%.
4. Наиболее вероятной конформацией молекул жидких и твёрдых полиэтиленгликолей при комнатной температуре является конформация спирали 7_2.
5. Положения пиков и относительная интенсивность полос валентных колебаний C-C и C=C связей *бета*-каротина в спектрах резонансного и нерезонансного КР практически совпадают для диапазона длин волн возбуждающего излучения от 473 до 785 нм и зависят только от типа изомера.
6. Положение полосы валентных колебаний C=C связей *транс*-изомеров каротиноидов зависит, главным образом, от длины сопряжения, сдвигаясь в низкочастотную область с увеличением длины последней. Слабая зависимость ее положения от структуры боковых и концевых групп позволяет использовать это для оценки длины сопряжения различных молекул, содержащих полиеновые цепи.
7. Интенсивности полос валентных колебаний C-C и C=C связей каротиноидов увеличиваются с ростом длины сопряжения или массы концевых групп. Наличие заместителей (боковых CH_3 групп) в полиеновой цепи приводит к искривлению углеродного скелета молекул каротиноидов, расщеплению и уменьшению интенсивностей полос валентных колебаний C-C и C=C связей.

Диссертация Новикова В.С. по сути является развитием актуальной концепции использования спектроскопии комбинационного рассеяния в совокупности с современными методами квантово-химических расчётов для идентификации, анализа и мониторинга органических веществ, с одной стороны, имеющих сложную структуру (например, вследствие присутствия в них молекул в различных конформациях и/или изомерных состояниях), а с другой – большое научно-практическое значение. Полученные в работе результаты могут быть

использованы при исследовании и диагностике как исходных соединений, так и конечной продукции химической, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Кроме того, они могут служить основой для разработки новых методов определения концентраций, химического и изомерного состава каротиноидов в различных растениях, сельскохозяйственных продуктах, а также тканях человека и животных.

Научная новизна проделанной Новиковым В.С. работы, в первую очередь, заключается в проведении комплексного анализа зависимости спектров КР всех исследованных гликолей от конформационного состава их молекул при учёте всех стабильных конформаций. Изучена зависимость спектров КР молекулы полиэтиленгликоля в наиболее вероятной конформации спирали 7_2 от ее длины. Методом спектроскопии КР показано, что в жидких и твердых образцах ПЭГ наиболее вероятной является молекулярная конформация спирали 7_2. И наконец, установлено влияние структуры боковых и концевых групп каротиноидов на интенсивность и структуру линий в их спектрах КР.

В целом диссертационная работа Новикова В.С. производит приятное впечатление. Видно, что автором проделан большой объем экспериментальной и теоретической работы, а также проведен адекватный анализ полученных результатов. Ее текст написан хорошим научным языком и содержит лишь незначительное количество опечаток.

В то же время диссертационная работа не свободна от недостатков и нельзя не сделать ряд замечаний.

1. В тексте автореферата и самой диссертации используются весьма своеобразные способы описания как ее структуры, так и отсылок к ее определенным фрагментам. Так, в автореферате (стр.9) написано: "*Работа ... состоит из введения, литературного обзора, главы, посвящённой описанию исследуемых образцов и методов исследований, 4 глав, содержащих результаты и их обсуждение, …*" вместо того, чтобы сказать, как обычно, "…из 6 глав..." и уже потом дать их расшифровку. В тексте диссертации, начиная с Главы 1 (стр.11) появляется, нигде ранее не оговоренное, понятие "Раздел" - "*…всех исследуемых в работе веществ при использовании программы «Природа» [12] (Раздел «2.3. Квантово-химическое моделирование»). Подробное описание параметров расчётов приведено в разделе*." Все это затрудняет адекватное восприятие содержания представленной работы.

2. Учитывая вспомогательное использование в работе пентана в качестве модельного объекта для определения оптимальных параметров расчёта структуры и спектров КР исследуемых соединений, не следовало бы начинать с его описания литературный обзор. Более логично было бы поместить эту информацию в Главу 2 "Образцы и методы исследования".

3. Из описания, использовавшегося в работе "*ПЭГ с молекулярной массой от 1500 до 10^7 Да*" (Глава 2, стр.29) не ясно из какого источника он был получен. Кроме того, во всех описанных в соответствующей Главе 5 экспериментах говорится о ПЭГ с максимальной молекулярной массой 40 000 Да, что заметно меньше, чем 10^7 Да.

4. В Главе 2 (стр.29) говорится: "*Вследствие технических особенностей используемых спектрометров КР [135,136], для наиболее информативной для анализа области спектра КР 400-2200 см-1 использовалось лазерное излучение с длинами волн 473, 532, 633 и 785 нм, для области 2200- 4000 см-1 – излучение с длинами волн 473, 532, 633 и 671 нм*". Хотелось бы понять, какие именно "технические особенности" автор имеет в виду? Особенно, учитывая интерпретацию автором полученных значений отношения интенсивности полос в спектрах КР "*…в частности, влиянием оптических элементов* (каких???) *на интенсивность регистрируемого рассеянного света с различной поляризацией*" (стр.78).

5. Весьма странным кажется первое упоминание использовавшихся в экспериментах "фруктов и овощей" (без какой-либо конкретизации) лишь на стр.29 при описании экспериментальной установки для регистрации спектров КР (схему которой, кстати, было бы полезно привести в тексте диссертации).

6. Выбор пентана для определения оптимальных параметров расчёта молекулярной структуры и спектров КР с помощью программы «Природа» в приближении газовой фазы без учёта межмолекулярного взаимодействия и использование полученных результатов для последующего моделирования спектров КР исследованных соединений является не вполне корректным. Это, собственно, и нашло свое отражение, в частности, в том, что "*В диапазоне 2800-3100 см$^{-1}$ наблюдаются значительные отличия экспериментальных и рассчитанных спектров КР (Рисунки 14, 15 и 16). Все наблюдаемые отличия могут быть связаны с влиянием межмолекулярных взаимодействий, в частности межмолекулярных водородных связей, на конформационный состав гликолей и параметры их спектров КР*".

7. Растительная клетчатка тыквы, перца, мандарина и моркови по определению не является биотканью (стр.99).

Следует отметить, что приведенные выше замечания не являются принципиальными и не снижают научной значимости диссертационной работы Новикова В.С. Работа интересна и актуальна. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в целом, достоверны и достаточно обоснованы.

Апробация работы проводилась на 18 российских и международных конференциях. Содержание работы представлено в 7 печатных работах, в том числе, в 6 статьях, включенных в перечень рецензируемых научных изданий ВАК.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание.

Таким образом, на основании анализа представленных данных, можно заключить, что диссертационная работа Новикова Василия Сергеевича отвечает формальным требованиям, предъявляемым пунктом 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в части соискания ученой степени кандидата наук как законченная научно-квалификационная работа, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:
Доктор физико-математических наук,
Главный научный сотрудник Института фотонных технологий
Федерального научно-исследовательского центра
"Кристаллография и фотоника" РАН

Попов Владимир Карпович _____

Почтовый адрес: 142092 г. Москва, г. Троицк, ул. Пионерская, 2
Телефон: +7(495)8510342
Факс: +7(495)8510201
E-mail: popov@laser.ru

Подпись Попова В.К. заверяю

Ученый секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
к.ф.-м.н.
_____ Л.А. Дадинова