

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета  
на диссертацию Муллояровой Валерии Вячеславовны  
на тему: *«Водородная связь и переход протона в самоассоциатах и смешанных комплексах фосфорсодержащих кислот»*, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность исследования невалентных взаимодействий связана с их ключевой ролью в определении структуры и свойств большого числа соединений различных классов – неорганических, органических, металлокомплексных молекул и супрамолекулярных структур. Сложность исследования такого рода взаимодействий, в частности водородных связей, часто связана с коротким временем жизни комплексов, особенно межмолекулярных, и с тем, что спектральные проявления водородной связи часто замаскированы влиянием других факторов (например, эффектами заместителей, влиянием растворителя и т.п.).

Диссертация Муллояровой Валерии Вячеславовны посвящена изучению водородных связей в циклических комплексах фосфорсодержащих кислот и механизму перехода протона в них. В работе экспериментально установлено, что кислоты состава  $R_2POOH$  в растворе имеют тенденцию к самосборке в циклические димеры и тримеры, а в смеси кислот возможно образование смешанных циклических тетрамеров с достаточно высокой прочностью водородных связей. Методика частичного H/D замещения, используемая в работе для установления стехиометрии, позволяет скомпенсировать эффекты заместителей и изучать непосредственно водородные связи по изменению химических сдвигов мостиковых протонов в разных изотопологах (по величинам и знакам так называемых вицинальных H/D изотопных эффектов). В ходе исследования была проведена значительная расчетная работа по изучению конформационного многообразия мономеров и самоассоциатов разных кислот, показана неплоская структура таких водородно-связанных комплексов, рассмотрены механизмы взаимопревращения конформеров за счет конформационных движений внутри комплекса без разрыва связей, доказан концертный механизм перехода протонов. Показано, что энергетические барьеры таких процессов достаточно низкие, что приводит к усреднению сигналов ЯМР обменивающихся конформеров. Усредненный сигнал, в свою очередь, может быть использован для оценки относительной стабильности комплексов и длин водородных связей в них. Таким образом, в диссертационной работе при помощи низкотемпературных спектров ЯМР было установлено, что устойчивость смешанных (гетеролептических) комплексов выше, а водородные связи в них короче, чем в соответствующих самоассоциатах (гомокомплексах). Используемые в диссертационной работе приемы могут быть применены для изучения других объектов исследования, а изменения химического сдвига  $^{31}P$  ЯМР можно использовать для оценки геометрических параметров невалентных взаимодействий в подобного рода комплексах. Полученные результаты, в частности, могут иметь практическое значение при изучении

строения протон-проводящих мембран, включающих фосфатные группы, и исследовании механизмов передачи протонов в них.

Полученные результаты изложены чётко и логично, в тексте диссертации встречается весьма небольшое количество опечаток. Однако при прочтении диссертации возникают следующие вопросы и замечания:

На стр. 17 в Главе 1 (литературный обзор) дано описание симметричной водородной связи  $X-H-X$ , которая рассматривается «как атом водорода, образующий две связи с порядками  $\rho = 1/2$ . Тогда такая водородная связь представляет собой трехцентровую четырехэлектронную связь». Но последнее утверждение (про 3с-4е взаимодействие) справедливо для любой водородной связи.

При обсуждении корреляций химического сдвига  $^{15}N$  с длиной водородной связи  $NH\cdots N$  (стр. 25-26) остается непонятным почему в порфиринах величина  $\delta(^{15}N)$  монотонно возрастает (становится менее отрицательной) при уменьшении расстояния  $N\cdots N$  (Рисунок 6а), а в комплексах коллидина с карбоновыми кислотами наоборот  $\delta(^{15}N)$  становится более отрицательным при укорочении  $r(N\cdots D)$ ?

На стр. 57 утверждается, что "Интегральные интенсивности сигналов в спектрах диметилфосфиновой **1** и дифенилфосфорной **2** кислот указывают на то, что равновесие смещено в сторону образования тримеров." Однако если для **1** это действительно так (соотношение тример:димер = 7:1), то для **2** указано (стр. 54) соотношение интегральных интенсивностей 3:2, что соответствует соотношению тример:димер = 1:1. Из описания полученных данных остается непонятным меняется ли соотношение тример:димер в зависимости от концентрации образца и температуры? Аналогичный вопрос относится и к гетероассоциатам. Эти данные могли бы дать дополнительную информацию о стабильности исследуемых комплексов.

Непонятно из каких именно корреляций оценили "разницу энтальпий водородных связей примерно в 0.5–1 ккал/моль на одну связь" и между какими связями эта разница (димер vs тример или между связями в двух разных кислотах)?

В тексте (Стр. 81) говорится, что «конформер **2Д-аа** превращается в конформер **2Д-гг** (Рисунок 40)», в то время как на рисунке показаны конформеры **2Д-аа** и **2Д-вв**. Из текста остается непонятным, почему в данном случае барьер перехода протона был рассчитан только для циклического димера с самой низкой энергией – **2Д-аа**?

В диссертации используется термин "водородосвязанные", но представляется более корректным использовать прилагательное "водородно-связанные".

Данные замечания не снижают научной значимости диссертационной работы и общей положительной оценки диссертации. Обоснованность и достоверность сделанных выводов не вызывают сомнений. Новизна и актуальность полученных результатов, уровень их обсуждения и практическая значимость диссертационной работы не вызывают сомнения. Результаты диссертационной работы представлены в трех высокорейтинговых международных печатных изданиях.

Диссертация Муллояровой Валерии Вячеславовны на тему: «Водородная связь и переход протона в самоассоциатах и смешанных комплексах фосфорсодержащих кислот» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском

государственном университете», соискатель Муллоярова Валерия Вячеславовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета,  
заместитель директора  
Института элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия,  
д.х.н, профессор РАН

Белкова Наталия Викторовна  
17.02.2021

Подпись д.х.н. Н.В. Белковой удостоверяю  
Учёный секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Е.Н. Гулакова