

## 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,  
специальность 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа соискателя направлена на изучение применимости жидкостной низкотемпературной спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР для оценки геометрии и прочности водородных связей в циклических комплексах, образованных молекулами фосфиновых и фосфорных кислот. Выбор спектроскопии  $^{31}\text{P}$  ЯМР для поставленных задач представляется обоснованным, т.к. ядра  $^{31}\text{P}$  не только обладают высокой чувствительностью (высоким гиромагнитным отношением и широким диапазоном химических сдвигов) и 100%-ым естественным содержанием, но и находятся в непосредственной близости от изучаемых водородных мостиков. Однако, в настоящее время имеются только обрывочные данные о том, как следует интерпретировать изменения изотропных химических сдвигов  $^{31}\text{P}$  в терминах изменения геометрии и энергии невалентных взаимодействий. Таким образом, постановку задачи можно считать актуальной и практически значимой.

Для достижения поставленной цели были зарегистрированы жидкостные спектры  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР отдельных кислот и их смесей при понижении температуры до 100–120 К, для чего в качестве растворителя использовалась синтезированная смесь дейтерированных сжиженных газов-фреонов. В спектрах обоснованно сделано отнесение сигналов всех изотопологов, проведен анализ H/D изотопных эффектов на химических сдвигах протонов. С помощью квантово-химических расчетов рассмотрены корреляции величин изотропных химических сдвигов  $^{31}\text{P}$  ЯМР со средней прочностью, угловыми параметрами и длинами связей в водородном мостике. Для этого рассмотрено свыше 100 структур и переходных состояний для мономеров и циклических комплексов для ряда из 5 разных кислот. По результатам работы предложены корреляционные уравнения, которые позволяют по спектральным данным оценивать среднюю прочность и некоторые геометрические параметры водородной связи в комплексах, образованных с участием молекулярных фрагментов  $>\text{POOH}$ . С помощью изотопных эффектов на химических сдвигах, возникающих при замене протона на дейтрон установлено, что при переходе от самоассоциатов кислот к смешанным комплексам прочность водородных связей в них

увеличивается, а эффект взаимного влияния связей друг на друга меняется в некоторых комплексах с кооперативного на антикооперативный. Представленные результаты без сомнений позволяют лучше понять особенности физико-химических свойств водородосвязанных комплексов фосфорсодержащих кислот и объяснить высокую устойчивость циклических комплексов с 3 и даже 4 водородными связями.

В целом, диссертационная работа Муллояровой Валерии Вячеславовны производит хорошее впечатление, так как сделана большая экспериментальная работа, использовались оригинальные подходы, а для решения ряда задач применялись квантово-химические методы моделирования. Однако, есть ряд вопросов и замечаний, которые необходимо прокомментировать и учесть:

(1) Стр. 9, Научная новизна п. 2 “При помощи квантово-химических расчетов изучены динамические процессы в самоассоциатах фосфиновых кислот ...”

*Я не совсем согласен с формулировкой, что с помощью этого метода можно изучать “динамические процессы”, так как все кв.-хим. расчеты делаются в вакууме при 0 К (или другими словами, при отсутствии скоростей у атомов или молекул). Конечно, соискатель поясняет в этом пункте и в тексте, что подразумевается под “динамикой”. Я порекомендовал бы более аккуратную формулировку, что при помощи квантово-химических расчетов были исследованы равновесные и статистические свойства самоассоциатов фосфиновых кислот, которые позволили сделать вывод о динамических процессах в этих веществах.*

(2) Стр. 49-50, формулы (11)-(13) и рис. 20.

*Из рис. 20 видно, что сумма всех I при любом x (0;1) равна 1. Однако, из формул (11)-(13) очевидно, что их сумма будет больше 1. По всей видимости, здесь опечатка в нормировке (в знаменателе), где тоже нужно учесть число протонов.*

(3) Стр. 58, рис. 22а

*На этом рисунке спектры при наличии D по всей видимости имеют меньшее накопление, чем при H 100%. Это стоило указать в тексте. Так как у читателя может сложиться впечатление, что у частично дейтерированных образцов исчезает пик, соответствующий димерам.*

(4) Стр. 62, конец 2-го абзаца: “Перестановки внутри комплекса с разрывом/образованием водородных связей маловероятны при 100 К, так как они

требуют преодоления значительного энергетического барьера и привели бы к значительным температурным эффектам в спектрах ЯМР.”

*Здесь и далее, мне кажется, что привести качественные оценки характерного времени преодоления барьеров и сравнение со шкалой времен ЯМР было бы интересно и наглядно.*

Текст диссертации написан хорошим и понятным стилем, однако встречается очень небольшое количество опечаток:

(1) Стр. 26, 1-й абзац, строка 5 “... твердотельных спектров ЯМР. спектроскопия ЯМР  $^{15}\text{N}$  особенно”

*Спектроскопия следует писать с заглавной буквы.*

(2) Стр. 26, 1-й абзац, строка 5 “сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$ ” – не хватает пробела.

(3) Стр. 26, после формулы (7) “ где  $\Delta\delta$  – разница”. *Стоит писать  $\Delta\delta^1\text{H}$ , так как  $^1\text{H}$  – это не дополнительный множитель, а индекс  $\Delta\delta$ .*

(4) Стр. 74, предпоследняя строка “выполненныхе” – лишняя буква *х*.

Указанные выше мной замечания не ставят под сомнение достоверность представленных соискателем результатов и сделанных выводов. Диссертационная работа 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». Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен. Считаю, что соискатель Муллоярова Валерия Вячеславовна несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук, специальность 02.00.04 – Физическая химия.

Член диссертационного совета

д.ф.-м.н, профессор кафедры ядерно-физических

методов исследования Санкт-Петербургского

государственного университета

Маркелов Денис Анатольевич

17.02.2021



*Д. А. Маркелов*  
*Д. А. Маркелов*  
*У. У. Родина*