

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.

Диссертация Муллояровой В.В. посвящена исследованию такого важного физико-химического процесса как образование водородной связи между молекулами. Без преувеличения можно сказать, что без возможности образования водородной связи между разнообразными субстратами, не было бы жизни на Земле, во всяком случае, в существующих формах её проявления. Поэтому научные изыскания в области водородной связи являются актуальными и имеют большое теоретическое и прикладное значение в химии, физике, биологии, медицине и во многих других отраслях науки и техники.

В качестве модельной системы для изучения ассоциации молекул с помощью водородной связи Муллояровой В.В. была выбрана серия различных фосфорсодержащих кислот. А в качестве основного инструмента исследования – метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Дополнительно в диссертации применяли квантово-химические расчеты ассоциатов, объединенных водородными связями.

В результате проделанной работы установлено, что фосфиновые и фосфорные кислоты в низкокоординирующих фреоновых растворителях образуют разнообразные самоассоциаты (димеры, тримеры и тетрамеры) за счет водородной связи. С помощью ЯМР и квантово-химических расчетов исследованы конформационные равновесия в таких самоассоциатах.

Особое значение имеет обнаруженное автором диссертации образование смешанных гетерокомплексов, формируемых при взаимодействии молекул двух разных фосфорсодержащих кислот. Для таких циклических гетеродимеров и гетеротримеров определены наиболее вероятные структуры ассоциатов.

Следует также отметить, что диссертант самостоятельно осуществила синтез низкокипящих дейтерированных фреонов – дейтеро(трифтор)метана и дейтеро(дифтор)(хлор)метана. Техническая сложность этой процедуры заключалась в проведении высоковакуумной перегонки продуктов реакции с их конденсацией при низкой температуре, что составляет определенную трудность даже для опытных химиков-экспериментаторов. И диссертант успешно справилась с этой трудной операцией.

Диссертация хорошо документирована рисунками спектров ЯМР, в том числе представленными в отдельном приложении, что позволяет подробно проанализировать полученные автором работы закономерности и выводы по самоассоциации водородными связями фосфорсодержащих кислот.

Замечания по существу работы следующие.

1. Можно ли на основе полученных автором диссертации с помощью ЯМР именно экспериментальных данных сделать строгие выводы о количественной оценке силы (в ккал/мол) водородной связи для исследуемых фосфорных кислот?

2. В описании условий эксперимента по ЯМР, автор диссертации пишет, что при регистрации спектров на ядрах ^1H и ^{31}P задержка между импульсами составляла 6.5 с для обоих типов ядер (стр. 7 диссертации). Почему именно такое время задержки использовали? Проводили ли эксперименты по оптимальности этого параметра?

По работе также можно сделать ряд замечаний редакционно-оформительского и лингвистического характера.

1. Номера литературных ссылок в диссертации приведены не по порядку их упоминания в тексте, а в разнорядной.

2. Ссылка № 155 на работу 1902 г. процитирована как на *European Journal of Organic Chemistry*. Однако этот журнал основан гораздо позже в 1998 г. путем слияния нескольких национальных европейских научных изданий. А в 1902 г. это был *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, на который и надо было сослаться, чтобы не дезориентировать читателей в истории химических журналов.

3. Автор в тексте диссертации использует термины «протон-донорный (или протон-акцепторный)». В русской научной литературе принято употреблять «протонодонорный (или протоноакцепторный)». По видимому, используемые автором выражения являются «калькой» с англоязычных терминов.

В целом, Муллояровой В.В. выполнена актуальная и объемная научная работа по изучению водородных связей методом ЯМР. Данное диссертационное исследование вносит существенный вклад в понимание явления переноса протона, как одного из фундаментальных взаимодействий в физико-химических процессах.

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

Доктор химических наук, профессор, директор института химической переработки биомассы дерева и техноферментной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета



Васильев Александр Викторович

15.02.2021

