

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета о диссертации 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 Валерии Вячеславовны посвящена изучению строения комплексов с водородными связями в конденсированной фазе. В качестве объекта исследования выбраны растворы фосфорсодержащих кислот в смесях сжиженных дейтерированных газов фреонов ($\text{CDF}_3/\text{CDCIF}_2$). Задача установления корреляций между спектральными параметрами и микроструктурой жидких растворов остается актуальной до настоящего времени. Этим определяется и **актуальность представленной диссертационной работы**, в которой успешно опробована методика эксперимента, позволяющего регистрировать ЯМР спектры индивидуальных комплексов, образованных за счет невалентных взаимодействий в растворе, и установить корреляции между спектральными параметрами и строением межмолекулярных комплексов в условиях низких температур (~ 100 К).

Диссертационная работа изложена на 166 страницах на русском языке и на 160 страницах на английском языке и включает 4 главы. Первая глава посвящена литературному обзору, в котором представлена информация необходимая и достаточная для понимания основных вопросов, освещенных в работе и демонстрирующая значимость проведенного исследования. Во второй главе описаны экспериментальные методы и теоретические подходы, которые применялись в работе. Объяснены причины выбора растворителя и условий регистрации спектров ЯМР, выполнены тестовые квантово-химические расчеты с использованием разных функционалов и базисных наборов для нахождения оптимальной комбинации для изученного типа соединений. В третьей главе описаны и проинтерпретированы низкотемпературные ЯМР эксперименты по

изучению самоассоциации фосфиновых и фосфорных кислот. Выполнен квантово-химический анализ конформационного многообразия комплексов, рассмотрены механизмы конформационных переходов и переходов протона. Четвертая глава диссертации посвящена изучению образования водородных связей между двумя кислотами с разными заместителями.

Научная новизна диссертации Муллояровой В. В. определяется тем, что полученные результаты позволяют расширить границы применимости спектроскопии ЯМР для изучения комплексов с водородной связью в растворе. **Установлено**, что в апротонной полярной среде и фосфиновые и фосфорные кислоты образуют преимущественно циклические тримеры за счет образования водородных связей между протон-акцепторной P=O группой одного мономера и протон-донорной PОН группой другого мономера кислоты. С помощью квантово-химических расчетов **показано**, что неплоское кольцо водородных связей в циклических комплексах приводит к высокой конформационной мобильности самоассоциатов. С помощью частичного H/D замещения мостиковых протонов **установлен факт** кооперативного взаимодействия водородных связей в самоассоциатах. **Впервые установлена** стехиометрия смешанных комплексов, представлены доказательства существования в растворе циклических гетеротетрамеров. Прочность водородных связей в смешанных димерах и тримерах оказалась выше, чем в соответствующих самоассоциатах. **Предложены** корреляционные соотношения, связывающие изменение химического сдвига ^{31}P ЯМР при комплексообразовании с прочностью водородных связей в комплексе. Основные результаты диссертации представлены в трех публикациях в профильных международных журналах: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (Q1), *J. Phys. Chem. A* (Q2), *Molecules* (Q2); квартили указаны по данным сайта <https://www.scimagojr.com/>.

Практическая ценность диссертационной работы заключается в тщательно опробованной и подробно описанной методике изучения комплексов, образующихся с участием нескольких взаимодействующих водородных связей в

растворе. Эта методика позволяет установить стехиометрию образующихся комплексов, определить их относительную концентрацию в растворе, сделать оценку как прочности водородных связей, так и межатомных расстояний в них по спектрам ^1H и ^{31}P ЯМР. **Достоверность представленных результатов и обоснованность сделанных выводов** не вызывают сомнений.

К безусловным достоинствам диссертации следует отнести ее четкую логическую структуру; текст написан ясно, хорошим языком. Тем не менее, имеется ряд **вопросов и замечаний**.

1. Предлагаемый экспериментальный метод определения молекулярных комплексов в жидкости отработан на примере низкотемпературных растворов фосфиновых и фосфорных кислот во фреонах. При этом выбор указанных систем в качестве объектов исследования представляется логичным и тщательно обоснован в диссертации. Однако желательно было бы обсудить, для решения каких конкретных физико-химических задач обнаруженное низкотемпературное поведение изученных в работе растворов могло бы представлять интерес? Каковы принципиальные ограничения разработанного экспериментального метода, и каковы ожидаемые пределы применимости предложенных корреляций? В частности, это касается протон-проводящих мембран, упомянутых на стр. 121 диссертации. К сожалению, текст работы не содержит ответов на поставленные вопросы.

2. Правомерно ли говорить о линейных корреляциях, обсуждая данные, представленные на рис. 44? Единственный набор точек, равномерно распределенный по оси абсцисс, очевидно, не описывается прямой линией, скорее напоминая облако. Все другие наборы данных расположены (с некоторым разбросом) около пар точек, расположенных по краям соответствующих интервалов: естественно, что через каждую такую пару можно провести по одной прямой. Имеются ли какие-либо другие, независимые основания для использования линейной корреляции?

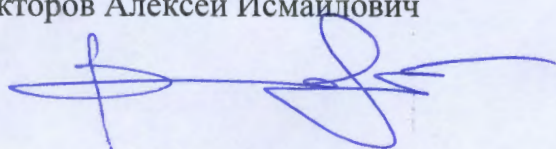
Указанные замечания не снижают высокой оценки рассматриваемой работы. Диссертация Муллояровой Валерии Вячеславовны на тему: «Водородная связь и переход протона в самоассоциатах и смешанных комплексах фосфорсодержащих кислот» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а 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.

Председатель диссертационного совета

д.х.н, профессор кафедры физической химии

Санкт-Петербургского государственного университета

Викторов Алексей Исмаилович



10.02.2021

*договору о приеме
Викторова А.И.
закрыто*

И.И. Шапалов

д.т.н.з. Прохорова

И.И. Викторов

10.02.2021

