

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Филиппова Николая Николаевича на диссертацию Гиба Ивана Сергеевича на тему: «ЯМР диагностика водородных связей в комплексах фосфиновых и фосфоновых кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика.

Диссертационная работа Гиба И.С. посвящена исследованию структуры молекулярных комплексов фосфиновых и фосфоновых кислот на основе данных ЯМР спектроскопии. Несмотря на богатую историю исследований водородных связей, на сегодняшний день отмечается значительный интерес к изучению комплексов фосфорсодержащих соединений. Однако, стехиометрия и строение самоассоциатов фосфоновых кислот, а также комплексообразование с участием фосфиновых и фосфоновых кислот в растворах, в том числе в апротонных полярных средах, практически не изучены. В этом смысле представленная работа вносит существенный вклад в исследования водородных связей, и потому является актуальной.

Диссертация состоит из четырех разделов, выводов, благодарности и списка литературы. Текст написан ясным, понятным языком, присутствует копия на английском языке.

В первом разделе – введении, обозначены основные цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая ценность, кратко описана методика исследования, приведены данные апробации полученных результатов.

Второй раздел представляет собой обзор литературы, в котором вводятся необходимые понятия и определения, описаны номенклатура и типы водородной связи, геометрия водородных связей и ее соотношение со спектральными параметрами водородно-связанных комплексов фосфиновых и фосфоновых кислот. Обзор охватывает 151 источник, хорошо структурирован и позволяет получить наглядное представление о современном состоянии исследований и круге существующих проблем в данной области.

Третий раздел посвящен описанию экспериментальной и расчетной составляющих диссертации. Приведено обоснование выбора объектов исследования. Подробно описаны использованный метод низкотемпературной спектроскопии ЯМР, синтез смеси фреонов и их физико-химические характеристики, методика приготовления образцов и процедура измерений. Далее следует описание метода квантовохимических расчётов, включающих расчёт энергии, оптимизированной геометрии, частот колебаний и химических сдвигов ЯМР, расчёт поверхностей потенциальной энергии и параметров ЯМР вдоль внутренних степеней свободы. Детальное описание использованных в работе экспериментальных и расчетных методик позволяет сделать заключение о высокой надежности и достоверности полученных результатов.

В четвертом разделе приведены полученные в работе результаты. Приведены данные ЯМР измерений комплексов фосфиновых и фосфоновых кислот с пиридинами, данные о самоассоциации трет-бутилфосфоновой кислоты. Результаты экспериментов дополнены квантовохимическими расчетами, позволившими определить оптимизированные геометрии и спектральные параметры комплексов. Из результатов диссертации стоит отметить обнаруженную высокую чувствительность химического сдвига фосфора сразу к

нескольким геометрическим факторам в комплексах фосфиновых кислот. С одной стороны, это показывает высокую информативность химического сдвига, но, с другой стороны, затрудняет анализ спектров в тех случаях, когда одновременно изменяются два и более фактора. В работе эта сложность преодолена за счет того, что рассматриваются ряды близких по структуре комплексов, для которых есть основания полагать, что изменяется только один из факторов, а именно положение мостикового протона в водородной связи ОНН.

В разделе выводов кратко сформулированы результаты работы.

В целом, диссертация оставляет положительное впечатление – проделан значительный объем работ, получен целый ряд новых и интересных результатов, высокий уровень выполнения экспериментов и расчетов гарантирует их надежность и достоверность. По теме работы представлено 9 докладов на международных конференциях, опубликованы 3 статьи в ведущих журналах, что также подтверждает достоверность и значимость полученных результатов.

По результатам работы к автору имеются следующие вопросы:

- Для комплексов состава 1:1 фосфиновых кислот с пиридинами, есть ли экспериментальные признаки наличия протонной таутомерии между молекулярной и цвиттерионной формами водородной связи ОНН (по крайней мере, для наиболее прочных комплексов в серии)?
- Для комплексов фенилфосфиновой кислоты, возможно ли использовать для определения геометрии водородной связи ОНН величину химического сдвига РН протона или константу спин-спинового взаимодействия в группе РН?

Диссертация Гиба Ивана Сергеевича на тему: «ЯМР диагностика водородных связей в комплексах фосфиновых и фосфиновых кислот» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Гиба Иван Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6. Оптика. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

доктор физ.-мат. наук,
старший научный сотрудник,
профессор Санкт-Петербургского
государственного университета



Филиппов Николай Николаевич

19 января 2022 г.