

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Гиба Ивана Сергеевича посвящена определению геометрических особенностей комплексов с водородной связью при помощи химических сдвигов  $^{31}\text{P}$  ЯМР. Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее информативных способов изучения структуры комплексов с водородной связью, так как в такого вида комплексах зондовыми магнитно-активными ядрами могут выступать не только мостиковый протон, но и ядра атомов, непосредственно принимающих участие в образовании водородного мостика и расположенных поблизости от него, например, атомов фтора, кислорода, азота и фосфора. Следует отметить, что работ, посвящённых изучению водородно-связанных комплексов по химическим сдвигам  $^{31}\text{P}$  ЯМР, на текущий момент крайне мало.

Диссертационная работа состоит из следующих разделов: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, полученные результаты и выводы. Во введении обоснованы актуальность, новизна и практическая ценность работы, представлены цель и задачи исследования, приведены результаты апробации работы, в том числе публикации по теме работы и полный список тезисов конференций, на которых были представлены результаты работы. В обзоре литературы рассматриваются основные этапы развития изучения водородной связи, её номенклатура и типы, связь геометрии водородных связей со спектральными параметрами, а также рассматриваются работы, в которых изучались водородно-связанные комплексы фосфиновых и фосфиновых кислот. Экспериментальная часть описывает объекты исследования и использованные в работе инструменты их изучения: низкотемпературную спектроскопию ЯМР и квантово-химические расчёты. Полученные результаты разбиты на четыре подраздела, каждый из которых посвящён отдельной теме: результатам экспериментального ЯМР-исследования комплексов фосфиновых кислот с пиридинами, квантово-химическим расчётам этих комплексов, самоассоциации трет-бутилфосфиновой кислоты, а также комплексам фосфиновых кислот с пиридинами.

Из результатов диссертационного исследования стоит отметить следующие. Во-первых, предложена новая корреляция для решения обратной спектральной задачи, которая связывает изменение расстояния O...N с изменением величины химического сдвига фосфора для серии межмолекулярных OHN-связанных комплексов, образованных фосфиновыми кислотами (диметилфосфиновой и фенилфосфиновой) с замещёнными пиридинами в растворе в полярном апротонном растворителе. Во-вторых, с помощью квантово-химических расчётов установлено, что помимо положения мостикового протона в межмолекулярной водородной связи OHN, на величину химического сдвига фосфора также влияет вращение молекулы пиридина вокруг оси водородной связи и вращение фенильного заместителя для фенилфосфиновой кислоты. В-третьих, найдены структуры как самоассоциата трет-бутилфосфиновой кислоты, так и её комплексов и коллидином в полярной апротонной среде.

Одним из значимых результатов работы является доказательство образования фосфоновой кислотой самоассоциатов в форме объемных «клеток» – тетраэдрических тетрамеров, удерживаемых восемью водородными связями ОНО, что можно представить себе как результат межмолекулярного взаимодействия ОН и Р=О групп двух сближающихся друг с другом циклических димеров фосфоновой кислоты.

**По работе имеются следующие вопросы и замечания:**

1. С чем связано различие в зависимостях химического сдвига фосфора от положения протона в эксперименте (рис. 11б; плавная зависимость) и в расчетах (рис. 16в; резкая зависимость для молекулярных комплексов, отсутствие чувствительности для цвиттерионных комплексов)?
2. В связи с тем, что в твердом теле фосфоновые кислоты склонны к образованию протяженных цепей водородных связей и даже двумерных водородно-связанных «листов», возникает вопрос, исследовалась ли возможность образования более сложных чем тетрамер само-ассоциатов фосфоновых кислот с ростом концентрации? И наоборот, наблюдался ли распад тетрамера на два циклических димера при уменьшении концентрации?
3. Для фосфоновых кислот, проводились ли расчеты структуры комплексов с пиридинами в поляризуемом диэлектрике и/или с явным учетом молекул растворителя? Удастся ли в этих условиях воспроизвести экспериментально наблюдавшуюся стабилизацию димера, составленного из двух моно-анионов?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на достоверность проведённой работы, выполненной на высоком научном уровне.

По теме диссертации опубликованы три статьи в международных рецензируемых журналах (*Symmetry*, *Magnetic Resonance in Chemistry*, *The Journal of Physical Chemistry A*), две из которых вынесены на обложки. Всего у соискателя пять публикаций.

Диссертация Гиба Ивана Сергеевича на тему: «ЯМР диагностика водородных связей в комплексах фосфиновых и фосфоновых 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

Профессор, доктор хабилитированный  
Химический факультет,

Вроцлавский университет

14.01.2022

A. Filanowski

Филяровский А.И.