

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Толстого Петра Михайловича «Диагностика комплексов с водородной связью и переходом протона по низкотемпературным спектрам ЯМР», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Исследование, представленное П.М. Толстым, относится к области супрамолекулярной химии и посвящено изучению сильных водородных связей (ВС), в том числе их динамики, с помощью ЯМР-спектроскопии. Следует отметить, что хотя ВС относится к «классическим», наиболее давно изучаемым видам нековалентных взаимодействий, есть целый ряд вопросов, требующих дополнительного систематического изучения. В частности, большой интерес представляют «экстремальные» случаи наиболее сильных ВС, в которых может наблюдаться переход протона (или, в общем случае, иона водорода). С одной стороны, это расширяет фундаментальные знания о природе супрамолекулярных взаимодействий в целом, с другой же, такие исследования влияют на развитие ряда смежных областей, среди которых можно особо выделить нековалентный катализ (это направление бурно развивается в последние годы). Вышесказанное обуславливает **актуальность работы**.

Научная новизна проведенного исследования состоит в том, что автор гораздо шире, чем его предшественники, использовал низкотемпературную ЯМР-спектроскопию (в сжиженных фреонах). Без сомнения, заслуживают внимания теоретические результаты – нахождение корреляций между химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия для ядер тех атомов, которые либо непосредственно вовлечены в образование ВС, либо близко расположены.

Особо следует отметить создание уникальной экспериментальной установки для *одновременного* (sic!) измерения ЯМР- и UV-Vis-спектров образцов (это же, без сомнения, относится и к **практической значимости**). Это решение однозначно вызовет интерес у очень широкого круга исследователей, работающих в области органической, элементоорганической, неорганической (особенно координационной) и, вполне вероятно, биоорганической химии. Более того, полагаю, что оно имеет существенный потенциал коммерциализации. Достоверность работы не вызывает сомнений.

Схема построения диссертации несколько отличается от классической. После вводных разделов следуют главы, посвященные различным частям работы, т.е. обзор литературы представлен «диффузно». С учетом принципиальной новизны большей части исследований такая компоновка видится совершенно оправданной. Автор последовательно рассматривает объекты, характеризующиеся различными атомами, участвующими в образовании ВС, включая в том числе водные кластеры (здесь он справедливо констатирует, что температурные зависимости химических сдвигов нетривиальны). Отдельно рассматриваются супрамолекулярные олигомеры серии карбоновых и элементоорганических кислот, включая гетероассоциаты (здесь были обнаружены наиболее сильные ВС), а также соответствующие анионы. Последняя глава (весьма обширная) посвящена влиянию тепловых флуктуаций растворителя на динамику сильной водородной связи в ассоциатах.

Личный вклад соискателя очевиден – ясно, что он выступал идеологом данной работы, более того, выполнил значительную часть экспериментов самостоятельно.

Диссертация, помимо внушительного объема (впрочем, совершенно оправданного), отличается прекрасным литературным языком, что сегодня встречается не столь часто. Результаты работы опубликованы в виде серии из 26 статей в российских и международных журналах, индексируемых Scopus и Web of Science. Уровень изданий, в которых вышли статьи, очень высок: четыре статьи опубликованы в *Journal of the American Chemical Society*, две – в *Angewandte Chemie* (оба журнала относятся к химической «высшей лиге»). Уже само по себе это говорит о высокой оценке со стороны международного профессионального сообщества.

Ознакомление с текстом не выявило сколь-либо значимых недостатков и не позволяет сделать замечания, которые носили бы принципиальный характер. Представленный ниже комментарий носит скорее дискуссионный характер и не умаляют ценность работы:

- 1) Стр. 26. Обсуждая геометрии ВС, автор пишет, что межатомные расстояния А…Н и Н…В являются взаимозависимыми. Вообще говоря, это тривиально: если протон участвует в образовании ВС и, следовательно, находится между двумя атомами, совершенно очевидно, что уменьшение расстояния до А ведет к увеличению расстояния до В. Конечно, на это можно возразить, что расстояние А…В само по себе вариативно, но – в определенных пределах. *Характер* этой зависимости – более сложный вопрос (собственно, об этом далее речь и идет).

Общие (стр. 406-408) и локальные (в каждой из глав) выводы полностью отражают суть работы.

Можно констатировать, что исследование, проведенное П.М. Толстым, представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на очень высоком уровне. Без сомнения, диссертация Толстого Петра Михайловича на тему «Диагностика комплексов с водородной связью и переходом протона по низкотемпературным спектрам ЯМР» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а соискатель Толстой Петр Михайлович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Доктор химических наук, профессор РАН,

ведущий научный сотрудник Института

неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

27.04.2022

Адонин Сергей Александрович



Подпись *Адошина С.А.*
заверяю *С.А. Герасимо О.А.*
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 27 " 04 2022 г.