

ОТЗЫВ

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

Диссертация посвящена систематическим исследованиям эффектов перехода протона в химических системах с водородными связями, которые основаны на измерениях H/D изотопных эффектов на химических сдвигах в низкотемпературных спектрах ЯМР, снятых с использованием смеси сжиженных фреонов CF_3/CF_2Cl в качестве растворителей.

Основной нитью диссертации, связывающей богатые разнообразием объекты исследований, является проверка и уточнение теоретической эмпирической модели определения межатомных расстояний $A \cdots H$ и $H \cdots B$ для мостиковых водородных связей типа АНВ. Модель основана на преобразовании экспериментально наблюдаемых химических сдвигов в межатомные расстояния внутри водородного мостика и опирается на Полинговскую концепцию порядков связей. В диссертационной работе эмпирическая модель взаимосвязи между геометрией водородных мостиков и спектральными параметрами ЯМР проверяется и уточняется для различных систем со сравнительно сильными водородными связями, сформировавшимися в разных условиях: для циклических и нециклических димеров карбоновых, фосфорных, мышьяковых кислот; гомосопряженных и гетеросопряженных анионов на их основе; гетеросопряженных комплексов FHO ; бетаиновых (триметилглициновых) комплексов и их комбинаций с кислород и азот содержащими основаниями и др. Рубрикация диссертации внутри глав 3-6 основана на специфике свойств объектов исследования, относящихся к разным классам органических соединений.

Актуальность и практическая значимость работы подтверждается тем, что и количественное прогнозирование свойств водородных связей, основанное на достоверных моделях, которые, в свою очередь, опираются на экспериментальные данные, важны в задачах изучения, синтеза и испытания биологически значимых систем в биоорганической химии, фармацевтике и медицине.

Новизна полученных в работе результатов не вызывает сомнения. Разработаны основы новой методологии, позволяющей одновременно получать спектры ЯМР и УФ; для этого создана новая экспериментальная установка, ориентированная на образцы, находящиеся в магните ЯМР-спектрометра. Установлены спектральные критерии, позволяющие отличить кооперативное взаимодействие от антикооперативного в системах с несколькими

сосуществующими одновременно водородными связями. Найдены оригинальные подходы к изучению бактериального фотоактивного желтого белка (РУР) с помощью подбора систем, имитирующих цепочки сильных водородных связей в активном центре.

Достоверность выводов подкрепляется хорошим балансом экспериментальных и расчетных данных, полученных для изучаемых систем. В диссертации совершенно обоснованно ведется обращение к моделированию структурных и электронных свойств изучаемых систем методами квантовой химии с использованием теории функционала плотности (DFT) и методам молекулярной динамики. Кроме того, рассматриваются способы оценки энергии водородных связей из расчетных данных на основе квантово-топологического анализа электронной плотности (QTAIM). Выбор уровня расчетов методами квантовой химии соответствует сформулированным задачам.

Имеются следующие вопросы и замечания.

1) В диссертации утверждается, что геометрические особенности водородно-связанных фрагментов, полученные из параметров ЯМР с помощью используемой эмпирической модели, достаточны для качественного сравнения *различных* систем с мостиковыми водородными связями. В каких случаях при использовании модели потребуется коррекция подгоночных параметров или их предельных значений, если будет производиться оценка длин водородных связей, разнообразных по силе, но находящихся в единой химической системе? Подходит ли данная методология для количественного сравнения результатов при тех условиях, когда требуется менять параметры модели, т.е. для различных химических систем, находящихся в различных условиях?

2) К сожалению, автор диссертации не всегда обращает внимание на категоризацию галогенных (ХВ) и пниктогенных связей (РnВ), которые близки по силе и природе изучаемым водородным связям и встречаются в изучаемых системах. Терминология и обозначения нековалентных связей, классифицируемых по принципу донирования электрофильного сайта, практически не используется в диссертации. Например, наблюдаемое взаимодействие электроноакцепторной сурьмы в молекуле $SbCl_5$ с неподеленной электронной парой кислорода Р=О группы (глава 3, стр. 137) предположительно, можно рассматривать как эффекты, вносимые $Sb...O$ пниктогенной связью. Уточнение электронной природы эффектов, вносимых галогенными связями, при рассмотрении комплексов с растворителями CCl_2H_2 и CCl_4 было бы полезно произвести с помощью квантово-химических расчетов и очень аккуратно интерпретировать результаты, полученные методами молекулярной динамики, поскольку в последнем случае лимитирован учет анизотропного распределения заряда на атоме галогена.

Замечания являются частными и не снижают общей ценности работы.


Хочется отметить, что текст диссертации отличается очень детализированным изложением и скрупулезным анализом данных, извлеченных из экспериментальных и теоретических наблюдений. Экспериментальные данные, полученные в работе имеют весомый объем, тем не менее, все они достаточно тщательно проанализированы и аккуратно изложены в тексте диссертации. Новая извлеченная информация подана наглядно, местами изящно, в виде авторских схем и рисунков. Материалы диссертации должны стать достоянием образовательного процесса на химических специальностях университетов.

Таким образом, в диссертации Толстого П.М. разработаны основы концепции, которая определяет взаимосвязь структурных и экспериментально наблюдаемых параметров низкотемпературного ЯМР для химических систем с мостиковыми водородными связями, которую можно квалифицировать как *научное достижение*. Разработанную *методологию диагностики перехода протона* и достоверного описания свойств водородных связей в жидких средах по данным комбинированного подхода на основе УФ-ЯМР методов можно квалифицировать как *новое научно обоснованное технологическое решение*, внедрение которого вносит значительный вклад в научно-технологическое развитие страны.

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», соискатель Толстой Петр Михайлович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Д.х.н. (02.00.04 – Физическая химия), доцент,
профессор кафедры теоретической и прикладной
химии ЮУрГУ, в.н.с., зав. НИЛ Многомасштабного
моделирования многокомпонентных
функциональных материалов
тел. +79123137705; e-mail: bartashevichev@susu.ru
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»,
454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
Тел.: +7 (351) 267-99-00 e-mail: info@susu.ru,
сайт: <http://www.susu.ru>


Барташевич
Екатерина
Владимировна



Юдмила Барташевич Б.В.
завершено.
Начальник УМО ИЭТН
С.М. Кашинко С.И.