

#### Отзыв

на диссертационную работу 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 специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа посвящена изучению комплексов с водородной связью. Несмотря на несомненную важность понимания механизмов образования водородных связей, комплексы с сильной водородной связью продолжают оставаться малоизученной областью, особенно экспериментальными методами. Автор предложил оригинальный метод регистрации комплексов с водородной связью, что дает возможность определять характеристики водородных связей в системах, для которых стандартные подходы были безуспешны. Важной целью работы является изучение взаимосвязи формы гиперповерхности потенциальной энергии переноса протона со спектральными особенностями водородных связей в методе ЯМР. Кроме этого, автором работы была поставлена амбициозная задача мониторинга методом ЯМР кооперативного и анти-кооперативного поведения водородных связей в кластерах. Эти задачи были успешно решены в рамках представленной диссертации. В частности, предложен качественный спектральный критерий, позволяющий отличить кооперативное взаимодействие от анти-кооперативного в комплексах с несколькими водородными связями. К несомненным достоинствам работы относится создание установки, позволяющей одновременно получать спектры ЯМР и УФ при различных, в том числе низких температурах. Интересной и весьма эффективной разработкой автора является применение смесей фреонов как растворителей для изучения водородно-связанных комплексов при низких температурах. Это позволяет разделить  $1\text{H}$  и  $13\text{C}$  химические сдвиги растворителя и растворенного соединения.

Диссертация написана в монографическом стиле, в котором обсуждения современного состояния исследований распределены по разделам диссертации, где такое обсуждение уместно. Мне представляется такой подход выигрышным в данном случае – диссертация выглядит единой и самосогласованной публикацией. Диссертация состоит из пяти глав, логично выстроенных исходя из основных целей работы.

Диссертация написана хорошим языком, однако встречаются некоторые неточности. В частности в разделе 2.3. Корреляции для водородных связей типа ОНН автор пишет: «Даже небольшие статические электрические поля, существующие в твердых матрицах инертных газов, могут вызвать качественные изменения в структуре комплексов с водородной связью». Непонятно о каких твердых матрицах идет речь. В этом же разделе написано следующее: «Результирующая локальная сольватация

оказывает сильное влияние на усредненную геометрию водородных связей». Поскольку сольватация это явление, то неясно, что значит результирующая сольватация. В тексте диссертации, хотя и редко, встречаются сленговые выражения, например на странице 41 написано: «геометрий в жидкости».

Автор использует неэмпирический метод молекулярной динамики в реализации CP2K для изучения динамических характеристик водородных связей. Поскольку методы Car-Parrinello крайне затратные, с точки зрения компьютерных ресурсов максимальный прогон, который удастся выполнить - 10 пс. Этого времени недостаточно для изучения времени жизни водородной связи. В этой связи, неясно, почему соискатель не провел моделирование по методу классической молекулярной динамики. Несомненно, что результаты такого моделирования совместно с неэмпирическим расчетом и экспериментом позволили бы проанализировать динамические характеристики водородных связей более корректно. Эти небольшие замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

В целом, диссертационная работа Толстого П. М. написана на актуальную тему, хорошим научным языком, в ней сформировано новое научное направление, определяемое разработанной автором методологией определения структуры водородно-связанных комплексов в ЯМР спектроскопии. Результаты диссертации - достоверны, выводы - обоснованы.

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  
Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
д.х.н.  
26 апреля 2022 года

Киселев Михаил Григорьевич

