

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета 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 специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация П.М. Толстого посвящена решению обратной спектральной задачи, т.е. нахождению геометрических и энергетических параметров комплексов с водородной связью по их спектрам ЯМР. Для экспериментальной регистрации неусредненных спектральных параметров в работе используется, прежде всего, низкотемпературная спектроскопия ЯМР в растворе в смеси сжиженных дейтерированных газов-фреонов, а также квантово-химические расчеты. **Практическая значимость** работы заключается в том, что предлагаемые корреляции спектр-структура могут использоваться для оценки межатомных расстояний и энергий водородных связей в тех случаях, когда прямое измерение этих величин затруднено или невозможно: в неупорядоченных и слабоструктурированных средах (полимерах, мезопористых материалах, супрамолекулярных агрегатах, биомолекулах), а также в жидкостях и растворах.

Диссертация состоит из введения, шести глав, содержащих основные результаты работы, выводов и списка литературы из 601-го источника. Техника низкотемпературной спектроскопии ЯМР (до 100 К) описана в **Главе 1**, а литературный обзор разбит на несколько частей и дается в начале каждой из глав отдельно.

Многие результаты, изложенные в диссертации, опираются на данные, приведенные в **Главе 2**, где показана взаимозависимость межатомных расстояний в водородном мостике, даны методы ее численного описания и принципы построения корреляций спектр-структура. **Актуальность** тематики диссертационного исследования подтверждается значительным интересом, который вызывают такого рода корреляции в научной литературе. Из ранее опубликованных, пожалуй, самая известная – это корреляция между химическим сдвигом мостикового протона и длиной (прочностью) водородного мостика. Границы применимости этой корреляции и особенности её использования для определенных типов комплексов так или иначе обсуждаются во всех главах диссертации.

В **Главе 3** рассматриваются процессы димеризации, тримеризации и тетрамеризации кислот, содержащих группы COOH, POOH, AsOOH. В частности, описывается один из экспериментальных приемов, регулярно используемых на протяжении всей работы при изучении комплексов со множественными водородными связями: частичное H/D замещение в OH-группах, как метод слабого возмущения геометрии водородной связи. По знакам и по числу возникающих при этом *вицинальных* H/D изотопных эффектов на спектральных параметрах в работе делаются выводы о стехиометрии комплексов и о положениях протонов в водородных связях. Аналогичные методы и подходы применяются в **Главе 4** для изучения гомо-сопряженных анионов, водородные связи в которых, как правило, более прочные, чем в аналогичных нейтральных самоассоциатах. В главе 4 подробно обсуждается важный экспериментальный прием для диагностики геометрии водородных связей: знак и величина *первичного* H/D изотопного эффекта на химическом сдвиге (т.е. разница химических сдвигов мостиковых дейтрона и протона). Всего в **Главах 3 и 4** рассмотрены 115 комплексов с водородной связью и построены новые корреляции геометрии водородной связи с химическим сдвигом мостикового протона и с химическими сдвигами (и *вторичными* H/D изотопными эффектами на них) ядер углерода в группах COOH и ядер фосфора в группах POOH.

В **Главе 5** описывается новая экспериментальная установка и соответствующая ей методика: предложен способ одновременной регистрации спектров ЯМР и УФ спектров поглощения образца, находящегося внутри магнита спектрометра ЯМР. Возникающие при этом возможности совместного анализа данных, полученных методами с очень разными характерными временами, продемонстрированы на примере двумерных ЯМР-УФ спектров. В частности, по комбинированным ЯМР-УФ спектрам удалось зафиксировать случаи прототропной таутомерии в фенол-карбоксилатных комплексах и применить полученные закономерности для объяснения строения активного центра фотоактивного желтого белка. Одновременно с этим было показано влияние тепловых флуктуаций растворителя в первой сольватной оболочке комплексов на геометрию водородных связей и на распределение спектральных параметров в спектрах ЯМР и УФ. Квантово-химическим подходам к разработке поставленных задач посвящена **Глава 6**. В этой главе описываются результаты расчетов по методу *ab initio* молекулярной динамики, проведенные для нескольких комплексов, рассматривавшихся в

предыдущих главах. Обсуждаются специфические взаимодействия молекул растворителя в первой сольватной оболочке растворенного комплекса и вызываемые этими взаимодействиями процессы прототропной таутомерии в водородных связях ОН_О, ОН_N и FHF. Для комплексов с водородной связью ОН_N (комплексы карбоновых кислот с пиридинами) подробно рассматриваются экспериментальные низкотемпературные (180 К) ИК спектры поглощения и влияние прототропной таутомерии на форму полосы валентных колебаний С=О связи карбоксильной группы.

Всего в диссертации рассмотрено около 200 различных комплексов с водородной связью и построены корреляции типа ЯМР спектр-структура для химических сдвигов ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P и H/D изотопных эффектов на них, а также для полосы переноса заряда в УФ спектрах поглощения нитрофенолов и полосы валентного колебания С=О в ИК спектрах поглощения карбоновых кислот. Выводы, сделанные диссертантом, подтверждены представленными экспериментальными и расчетными данными и представляются достоверными. К работе нет замечаний принципиального характера, которые повлияли бы на общую положительную оценку диссертации. Тем не менее, при прочтении возникли следующие вопросы и замечания по содержанию представленного исследования.

1. Большинство корреляций спектр-структура было получено для комплексов с водородной связью в растворе. Возникает вопрос о применимости этих корреляций к комплексам в кристаллах.
2. Тепловые флуктуации сольватной оболочки влияют на геометрию водородной связи в том случае, если размер комплекса достаточно мал, чтобы подстраиваться под моментальную конфигурацию сольватной оболочки. Будут ли справедливы сделанные в работе выводы для случая водородной связи между, например, малоподвижными фрагментами макромолекул?
3. Как можно оценить величину ожидаемой ошибки в определении геометрии водородной связи, что важно для практического применения результатов представленного исследования?
4. Использование понятия «комплекс» требует пояснения во введении. Это понятие очень широкое. В отношении ассоциатов кислот, являющихся предметом исследования диссертанта, оно редко используется, хотя допустимо.

5. В выводах сказано, что «методика... была применена к множеству водородно-связанных комплексов». Следует отметить, что в представленной работе перечень их весьма ограничен и конкретен.
6. Большой заслугой автора является разработка уникального датчика ЯМР, который позволяет одновременно со спектрами ЯМР регистрировать спектры поглощения в УФ и видимой областях непосредственно в магните спектрометра ЯМР. Удивительным является тот факт, что в списке публикаций отсутствует информация о патентовании этой разработки.

Высказанные замечания не затрагивают основных положений, защищаемых автором, и не снижают ценности проведенного исследования.

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-корреспондент Российской академии наук, профессор, доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, главный научный сотрудник Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

А.В. Кучин

26 апреля 2022 г.

