

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Новикова Валентина Владимировича 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.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из самых мощных физических методов исследования с областями применения от химии и физики до структурной биологии и медицинской диагностики. Различные подходы спектроскопии ЯМР позволяют устанавливать не только строение различных органических соединений, определять набор входящих в них функциональных групп и последовательность их связей в молекулярном графе, но и пространственную структуру биологических макромолекул или сложных супрамолекулярных ансамблей, строение которых задано не только ковалентными, но и более слабыми связями. Однако изучение систем с прочными водородными связями при помощи спектроскопии ЯМР представляет собой достаточно сложную задачу, в первую очередь из-за протекания обменных процессов во временных шкалах, превышающих характеристическое окно спектроскопии ЯМР. В связи с этим **диссертационная работа Толстого Петра Михайловича**, выполненная в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» и посвященная разработке новой методологии изучения характеристик прочных водородных связей при помощи спектроскопии ЯМР, **является, без сомнения, актуальной.**

Диссертационная работа изложена на 461 странице (вариант на русском языке), включает 41 таблицу и 199 рисунков и состоит из оглавления, введения, шести глав основного содержания, выводов, благодарностей и списка цитируемой литературы (601 ссылка).

Во *введении* исчерпывающе обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. В нем также показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их практическая значимость, описан личный вклад соискателя и приведены сведения об апробации работы.

Первая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой описано строение и основы использования установки для регистрации спектров ЯМР в растворах при низких температурах (вплоть до 100 К), что является очень серьезным достижением. Действительно, подавляющее большинство низкотемпературных исследований свойств соединений в растворе при помощи спектроскопии ЯМР ограничены температурой порядка 200 К, и дальнейшее понижение температуры связано как со сложностью подбора растворителя (проблема, блестяще решенная автором диссертационной работы за счет использования для этой цели смеси фреоном), так и с возможностью повреждения спектрометра ЯМР в случае

замораживания датчика, вакуумных уплотнителей магнита и последующего квенча сверхпроводящего магнита.

Во второй главе проанализированы общие корреляции между геометрическими характеристиками водородных связей и экспериментально наблюдаемыми химическими сдвигами, на основании чего сделан вывод о возможности решения обратной спектральной задачи на основе данных спектроскопии ЯМР.

Третья глава посвящена изучению самоассоциатов карбоновых, фосфиновых и арсиновых кислот. Стоит отметить, что для анализа экспериментальных данных автор активно применял современные квантовохимические подходы, что позволило провести отнесение сигналов в спектрах ЯМР даже в тех случаях, когда в кислотном самоассоциате наблюдалась очень сложная конформационная динамика и нетривиальный химический обмен.

Четвертая глава включает описание экспериментов, направленных на изучение характеристик водородных связей для ассоциатов между кислотами и сопряженными основаниями. Автором изучена как гомо-, так и гетеросопряженные комплексы и охарактеризованы термодинамические и кинетические характеристики наблюдаемых процессов химического обмена. Им продемонстрировано, что величина H/D изотопного эффекта может быть использована для определения положения и подвижности мостикового протона.

Поскольку даже при низких температурах обменные процессы, происходящие в системах с прочными водородными связями, могут быть слишком быстрыми для их детектирования при помощи спектроскопии ЯМР, в пятой и шестой главах рассматривается возможность изучения водородных связей с привлечением ортогональных методов – оптической спектроскопии и моделирования молекулярной динамики. Важно отметить, что для получения надежных данных оптические спектры регистрировали одновременно с регистрацией спектров ЯМР, для этого была сконструирована специальная установка на основе оптоволоконного UV-Vis спектрометра, регистрирующего спектр поглощения раствора непосредственно внутри датчика спектрометра ЯМР. Нет сомнения, что данная установка может быть использована для решения и других исследовательских задач. Отдельного упоминания заслуживает предложенный вариант обработки псевдодвумерных УФ/ЯМР спектров, названный в работе «двумерной корреляционной спектроскопией», который позволяет количественно визуализировать сходство между зависимостями интенсивностей сигналов в УФ- и ЯМР-спектрах от внешней переменной (температуры, времени, концентрации и т.д.).

Таким образом, полученные диссертантом результаты имеют важное значение для дальнейшего развития современных подходов спектроскопии магнитного резонанса и демонстрируют **научную новизну и оригинальность**.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывает сомнений. Очевидно, что автором проделана очень объемная аналитическая работа, **потребовавшая высокой квалификации**, глубокой предварительной теоретической проработки и знания ряда современных подходов спектроскопии магнитного резонанса. Отдельно стоит отметить очень хорошее оформление диссертационной работы. В

частности, иллюстрированный раздел «Положения, выносимые на защиту» значительно улучшает восприятие этого фрагмента диссертации для читателя.

Несомненную практическую значимость представляет созданная в ходе работы уникальная установка для одновременной регистрации спектров ЯМР и УФ-вид., которая не имеет эффективных коммерческих аналогов. Нет сомнений, что в использовании подобной установки могут быть заинтересован целый ряд исследователей из различных научных организации в РФ и за рубежом.

Диссертационная работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите. Однако по ней можно сделать несколько замечаний, носящих дискуссионный характер:

1. Автор выбрал слово «комплекс» как общий термин, описывающий изучаемые системы, вместо, например, «ассоциат». Между тем, у многих исследователей этот термин часто ассоциируется с конкретными классами соединений (координационные комплексы переходных металлов или органические комплексы с переносом заряда). Хотелось бы понять, по какой причине автором использовалась именно такая терминология, например, вместо использования термина «ассоциат».
2. Несмотря на свой объем диссертация практически не содержит опечаток, неудачных выражений и пунктуационных ошибок за несколькими исключениями: «фенилфосфиновя», «дифенилфосфорнаф», «самоассоциатах», «вторичный изотопный эффект на геометрии», «пренебрегая формой волновой функции, корреляция наблюдается» и др.

Разумеется, указанные недостатки не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего крайне благоприятного впечатления.

Основные результаты работы полностью отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 26 статей в авторитетных научных журналах (включая очень престижные *J. Am. Chem. Soc.* и *Angew. Chem. Int. Ed.*), индексируемых в библиографической базе *Web of Science* и входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Они также активно освещались на известных международных конференциях.

Личный вклад Толстого П.В. в диссертационную работу является определяющим, автором был проделан значительный объем как теоретической, так и экспериментальной работы. Результаты работы могут быть использованы в организациях, в которых проводятся работы в области спектроскопии ЯМР, в частности, в практике лабораторий Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Института Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Казанского научного центра РАН и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Толстого Петра Михайловича «Диагностика комплексов с водородной связью и переходом протона по низкотемпературным спектрам ЯМР» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню

исполнения является логически законченной научно-квалификационной работой, исследованием, в котором разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, и 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 научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), заместитель директора ИНЭОС РАН по научной работе.

Новиков Валентин Владимирович

27.04.2022

Подпись д.х.н., в.н.с. Новикова В.В. удостоверяю,
Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
К.х.н. Гулакова Е.Н.

