

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Торубаева Юрия Валентиновича 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.

Значительный интерес к неклассическому нековалентному межмолекулярному связыванию в последнее десятилетие никак не отменяет, и даже скорее наоборот, делает еще более важным изучение классических невалентных взаимодействий, в частности - водородных связей. Использование сильных водородных связей как рабочего инструмента в супрамолекулярном синтезе, и с другой стороны, методов изучения водородных связей в растворах, применительно уже к неклассическим межмолекулярным (галогенным, хальклогенным и другим. сигма- и пи-дырочным) взаимодействиям, способствует развитию новых и эффективных подходов к изучению этих определяюще важных и взаимодополняющих факторов строения вещества. Успех развития практически любой области химии определяется возможностями физических методов для ее изучения, поэтому создание новых, усовершенствование и новые сочетания уже известных физических методов всегда актуальны.

С учётом вышеизложенного, тему диссертации, представленную к защите П.М. Толстым, следует признать актуальной.

Диссертация П.М.Толстого состоит из введения, шести глав, выводов, благодарностей и списка литературы. Ее иллюстрируют 218 рисунков и 37 таблиц. Диссертация достаточно объемна (около 410 страниц, не считая пятидесяти-страничного списка литературы (601 пункт), что несколько больше, чем можно ожидать на основании усредненных данных по объемам докторских диссертаций. При этом, основной текст достаточно конкретен, лаконичен, релевантен, адекватно иллюстрирован, легко читается, и сложно сказать, что можно было бы в ней сократить без потери качества представления и обсуждения результатов.

Главы со 2 по 6 содержат введение с обзором литературы, описание экспериментальной методики, результатов, заключаются собственными выводами, и по своей структуре, объему и содержанию представляют собой вполне законченные исследования, объединенные общей темой диссертации.

Во введении сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи, практическая значимость и публикации по теме диссертационной работы.

В первой главе подробно описана оригинальная методика регистрации низкотемпера-

турных спектров ЯМР в сжиженных газах.

Во второй главе представлена оригинальная концепция *ЯМР порядков водородных связей* – авторское развитие представлений о порядке водородной связи, позволяющее решать задачу нахождения геометрий водородной связи по спектральным данным.

В главах 3-4 представлены результаты автора по изучению самоассоциации кислот, содержащих группы -COOH, -AsOOH и -POOH и диагностике их гомо- и гетеросопряженных (с F⁻) анионов методом ЯМР.

В пятой главе описана оригинальная авторская методика комбинированной ЯМР/УФ спектроскопии водородносвязанных комплексов (в том числе - 2D ЯМР/УФ корреляционной спектроскопии) и показано ее применение для изучения эффектов растворителя и Н/Д изотопных эффектов, геометрии и динамики протонного переноса в фенол-карбоксилатных комплексах, моделирования цепочек водородных связей в активном центре фотоактивного желтого белка (РУР). Дальнейшему развитию УФ-ЯМР в комбинации с высокоуровневыми квантовохимическими расчетами молекулярной динамики ассоциатов и сольватов, посвящена шестая глава. Такой подход позволил экспериментально и теоретически изучить геометрия водородной связи и тепловые флуктуации молекул полярного растворителя.

Основные результаты всестороннего исследования строения и динамики водородносвязанных систем методами ЯМР и УФ-ЯМР, представленные в диссертационной работе, можно обобщить в следующем:

Новые экспериментальные подходы позволили не только получить важные данные о динамике переноса протона и сольватации кислот, но сформулировать новые концепции, в частности *ЯМР порядка водородной связи*.

В целом, выносимые на защиту положения, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость не вызывают у оппонента существенных замечаний.

С практической точки зрения, теоретические и экспериментальные результаты работы представляются важными для решения фундаментальных задач физической химии в области теории растворов, динамики межмолекулярных процессов. Комбинация УФ-ЯМР сама по себе и в связке с методами молекулярной механики представляется достаточно универсальной и может быть использована для изучения широкого круга объектов исследования био-, физической и супрамолекулярной.

У оппонента к ней возникли в основном лишь частные замечания, имеющие по большей части стилистический характер:

1. Переход от введения и анализа литературных данных к собственно результатам автора достаточно плавный, и в некоторых главах было сложно с первого прочтения четко определить, где именно начинаются последние.

2. Само по себе участие атомов фтора в качестве акцептора галогенной связи - достаточно экзотично. Оно было описано для фторидных лигандов в металл-фторидных комплексах (doi: 10.1021/ja203320y, 10.1039/c8sc00890f, 10.1002/chem.201900924, 10.1039/A906512A и другие работы этих авторов), но не стало от этого менее любопытным само по себе. Возможно, имело бы смысл уделить этому не самому обычному межмолекулярному взаимодействию чуть больше внимания в водной части соответствующих глав.
3. Вопрос о возможном вкладе образования галогенной связи $\text{CCl}\cdots\text{F}$ наряду с водородными связями $\text{C-H}\cdots\text{F}$ при сольватации $[\text{HF}_2]^-$ аниона в хлористом метиле возникает сразу, еще в самом начале раздела посвященного симметрии и динамике аниона FHF^- в CD_2Cl_2 , но разрешается он только через 15 страниц, в коротком комментарии, когда речь заходит о галогенных связях уже в другой системе: $\text{CCl}_4\cdots\text{FHF}$. Интуитивно, конечно же понятно, что в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}[\text{HF}_2]^-$ образование водородных связей $\text{C-H}\cdots\text{F}$ существенно предпочтительнее чем $\text{C-Cl}\cdots\text{F}$, но так можно сказать и о некоторых других интуитивно предсказуемых результатах работы, а интересно как раз увидеть, как расчетные и экспериментальные данные позволяют оценить их количественно.
4. Четыреххлористый углерод CCl_4 действительно часто рассматривается как инертный растворитель, минимально влияющий на растворенные комплексы. Это верно в контексте «классических» представлений о протонных\апротонных, донорный\недонорных растворителях, но не когда речь о межмолекулярных взаимодействиях.

Перечисленные замечания не затрагивают основные выводы и итоги работы. Представленные выводы являются результатом добросовестно и на высоком уровне проведенных экспериментов, расчетов, тщательной систематизации и анализа полученных данных в сопоставлении с имеющимися в литературе. Автореферат диссертации и публикации по теме работы полностью отражают ее основное содержание. Основное содержание работы изложено в 26-ти статьях в международных научных журналах, включая *Angew. Chem.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, *Chem. Eur. J.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* и др., в рецензируемых (и индексируемых Scopus и Web of Science) отечественных и зарубежных научных журналах.

Диссертация П. М. Толстого «Диагностика комплексов с водородной связью и переходом протона по низкотемпературным спектрам ЯМР» соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.4. (Физическая химия) в пунктах:

1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ.
4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.
5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.
8. Динамика элементарного акта при химических превращениях.

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

Ведущий научный сотрудник лабораторией химии обменных кластеров
ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
доктор химических наук по специальности 02.00.01 (неорганическая химия)
Профессор РАН

 Торубаев Юрий Валентинович.

18.04.2022

