

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета о диссертации Толстого Петра Михайловича на тему «Диагностика комплексов с водородной связью и переходом протона по низкотемпературным спектрам ЯМР», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Работа посвящена одному из интенсивно развивающихся направлений в физической химии – спектральной диагностике невалентных взаимодействий. Целью такой диагностики является получение не прямой информации о параметрах системы, трудноизмеримых экспериментально. Для комплексов с водородной связью это, в первую очередь, межатомные расстояния в водородном мостике и прочность связи. Практическая ценность данного направления определяется тем, что спектральные методы применимы в более широком диапазоне условий и для более широкого набора систем, чем, скажем, кристаллографические или калориметрические методы. В свою очередь, данные о геометрии и прочности водородных связей востребованы для описания строения и свойств протонодонорных жидкостей, супрамолекулярных агрегатов, систем молекулярного узнавания, систем с участием поверхностно-активных веществ и различных материалов (кристаллических или аморфных). Таким образом, представленное диссертационное исследование находится на стыке двух дисциплин – физической химии и спектроскопии ЯМР – и направлено на создание методов детального описания геометрических и энергетических свойств комплексов с водородной связью и переходом протона.

Диссертация базируется на результатах 26-ти публикаций и структурирована частично по типу используемой экспериментальной или расчетной методики (главы 1, 2, 5, 6), а частично – по признаку химического сходства изучаемых систем (главы 3 и 4). Во подавляющем большинстве случаев средой, в которой находились рассматриваемые комплексы, являлся апротонный полярный растворитель, причем для увеличения времени жизни комплексов чаще всего использовалась пониженная температура, вблизи точки замерзания растворителя, что позволяло в спектрах ЯМР наблюдать отдельно сигналы комплексов разного стехиометрического состава и строения, а также разного изотопного состава (для случая частично дейтерированных систем). Интересным исключением из этого правила являются системы, представленные в разделе 3.6, где рассматривается инкапсуляция циклических димеров карбоновых кислот в самосборные супрамолекулярные капсулы (в этом случае непосредственным окружением комплекса с водородной связью оказываются неподвижные стенки капсулы).

Научная новизна и оригинальность представленного исследования в значительной степени определяется тремя факторами: а) развит метод низкотемпературной спектроскопии ЯМР в растворах в сжиженных газах; б) создана экспериментальная установка для одновременной регистрации ЯМР и УФ спектров внутри магнита спектрометра ЯМР, включая построение корреляционных 2D ЯМР-УФ спектров с помощью преобразования Гильберта массива экспериментальных данных и в) предложен метод определения числа водородных связей в комплексе и их взаимного влияния друг на друга (кооперативность или анти-кооперативность) по числу и знакам вторичных H/D изотопных эффектов на химических сдвигах мостиковых протонов (в работе эти изотопные эффекты названы вицинальными). Выводы, сделанные в работе, подкреплены значительным экспериментальным материалом и имеют определенную практическую ценность, т.к. расширяют область применимости спектроскопии ЯМР для диагностики невалентных взаимодействий. Среди выводов, касающихся строения комплексов с водородной связью и с переходом протона хотелось бы отметить, во-первых, подробное рассмотрение ассоциации кислот, содержащий группу POOH (фосфиновые, фосфорные и фосфоновые кислоты), а именно доказательство образования этими кислотами стабильных димеров, тримеров и тетрамеров (циклических и объемных) и во-вторых, изучение влияния конформационной подвижности в этих ассоциатах на величину химического сдвига ядра  $^{31}\text{P}$ , что необходимо учитывать при использовании этого спектрального параметра для диагностики комплексов с водородной связью.

По содержанию работы есть два замечания, которые, однако, в целом не снижают достоверности сделанных в работе выводов и положений, вынесенных на защиту.

1. Для приведенных в главе 5 примеров распределение геометрий водородных связей в растворе объясняется сосуществованием ансамбля «сольватомеров», отличающихся особенностями специфических взаимодействий между молекулами растворителя и растворенным комплексом. Роль реакционного поля растворителя (учитываемого в континуальных моделях, таких как polarizable continuum model) при этом не раскрыта. Можно ли объяснить обратимую прототропную таутомерию осцилляциями электрического поля растворителя?
2. Исходя из результатов, изложенных в разделах 3.7, 3.8 и 3.9, можно заключить, что для нужд диагностики водородных связей химический сдвиг  $^{31}\text{P}$  в целом малоинформативен, т.к. чувствительно реагирует на ряд побочных факторов, таких как изменение конформации комплекса без изменения геометрии водородной связи. Какие при этом возникают ограничения на практическое применение представленного в работе корреляционного Уравнения (3.5)?

На основании вышеизложенного, можно заключить, что диссертация Толстого Петра Михайловича на тему «Диагностика комплексов с водородной связью и переходом протона по низкотемпературным спектрам ЯМР» соответствует основным требованиям, установленным Приказом 01.09.2016 № 6821/1 «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. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

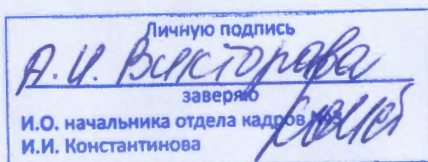
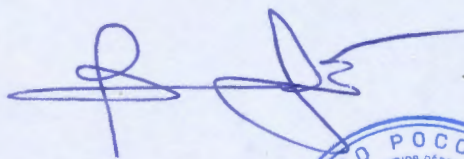
Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия,  
профессор, профессор кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Санкт – Петербургский государственный университет»

Викторов Алексей Исмаилович

Тел. +7 921 301 11 78

E-mail: a.viktorov@spbu.ru

19 апреля 2022г



19.04.2022

