

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета

на диссертацию Костина Михаила Александровича

на тему “ЯМР и ИК спектральная диагностика водородных связей с участием группы P=O”, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.6. Оптика.

Диссертационная работа Костина М.А. посвящена исследованию важнейшего представителя невалентных взаимодействий, а именно водородных связей (ВС), образуемых с участием фосфиноксидов (Me_3PO). Используя комбинацию методов ЯМР, ИК спектроскопии и квантовой химии, он основные усилия направил на поиск и установление общих для широкого класса соединений зависимостей и корреляций. Такой подход, инициированный в конце двадцатого века, и сейчас остается **актуальным** и востребованным как в приложениях, так и экспресс-диагностике при проведении поисковых экспериментов. Диссертант успешно опробовал и применил для решения поставленных задач экспериментальные методы ИК спектроскопии жидких растворов и низкотемпературного (до 100 К) ЯМР, а также применил разработанные к настоящему времени теоретические подходы, основанные на аппарате квантовой механики (химии).

Диссертационное исследование изложено на 174 стр. и состоит из 4 глав, а также 3 приложений. В первой главе собран и проанализирован, относящийся к теме работы литературный материал. Вторая глава, посвящена постановке задачи, детальному описанию методик квантово-химических расчетов, полученных для выбранных систем (Me_3PO) геометрических, термодинамических и спектроскопических характеристик ВС, образуемых в результате (невалентных) взаимодействий фосфиноксидов с целым рядом соединений – доноров протонов. Масштаб проделанной вычислительной (а далее и экспериментальной) работы впечатляет. Получено и проанализировано более 140 результатов! Впрочем, тем самым обосновывается **надежность** и **достоверность** полученных корреляций и сформулированных выводов. В третьей главе изложены результаты исследования комплексов Ph_3PO с замещенными фенолами методами низкотемпературной спектроскопии ЯМР. Следует особо отметить уникальность данного метода, позволяющего избавиться от эффекта усреднения полос в спектре ЯМР, которое в ряде случаев исключает возможность получения достоверной информации о спектроскопических параметрах комплексов с ВС. Он разработан и применяется практически исключительно членами коллектива, в котором работает и проводит измерения диссертант. Наконец, четвертая глава посвящена описанию и анализу результатов экспериментов для комплексов фосфиноксидов и замещенных фенолов полученных методом ИК спектроскопии в растворе в CCl_4 . Получен ряд корреляций между изменением волнового числа валентных колебаний доноров протона ОН, а также акцептора протона РО и прочностью ВС. Особый интерес представляют результаты,

полученные для акцепторной группы P=O фосфиноксида, выступающей практически полезным индикатором образования ВС.

Научная новизна диссертации Костина М.А. определяется как комплексным теоретико-экспериментальным подходом к исследованию водородной связи (ВС) с участием широкого ряда фосфиноксидов и отдельными представителями доноров протона, так пионерским решением вопроса по получению сигналов протона и фосфора в свободных от усреднения спектрах ЯМР за счет использования специально синтезированного низкотемпературного растворителя, а также использованием инструментария Фурье спектроскопии ИК поглощения для демонстрации маркерных качеств группы PO фосфиноксидов. Все подходы объединены общей идеей нахождения перспективных для практических применений корреляций между измеряемыми спектроскопическими и искомыми энергетическими/геометрическими параметрами ВС.

Представленный материал изложен последовательно и непротиворечиво, понятным для читателя живым языком. По-видимому, это и является причиной некоторого количества опечаток, жаргонизмов и неточностей. Автор, работая в лаборатории **невалентных** взаимодействий, в процессе изложения неоднократно использует англоязычную кальку – **нековалентные** взаимодействия. Также, видимо, под впечатлением от оригинала на стр.26 возникла фраза: «Параметр Δ **сообщает** максимальное значение химического сдвига протона и также определяется аппроксимацией», а на стр.73: «форма символа **сообщает** тип водородной связи, как и для комплексов 1:2». Еще несколько замеченных опечаток: стр.31 «чувствительности» заменить на чувствительны; стр.53: «указывает на притягательное взаимодействие между ними» наверное имеется в виду: указывает на существование сил притяжения между ними; стр.122: «до тех пор, пока зависимость форм полос поглощения, относящихся к комплексу, от концентрации **не** становилась незначительной»; частица не лишняя. Диссертант проводит эксперименты, используя методы спектроскопии ЯМР и ИК поглощения, в растворах с принципиально разными по полярности свойствами. Такой подход экспериментально оправдан и связан ограничениями по прозрачности растворителей в ИК. Однако он несколько ограничивает общность и универсальность полученных разными методами корреляций. Это же касается и расчетов, выполненных в рамках модели реактивного поля растворителя, которым в данном случае выбран хлороформ. Интересно было бы рассмотреть, насколько меняются результаты расчетов геометрии и термодинамических параметров при переходе от газовой фазы к модели реактивного поля (PCM). Не очень удачным представляется описание процедуры получения ИК спектров поглощения комплекса по спектрам смеси и обоих мономеров (донора и акцептора); на рисунках отсутствует исходный спектр смеси, а также возможного влияния ангармонических эффектов, в частности резонансов Ферми на параметры широкой, неоднородно уширенной полосы донора при попадании в пределы контура ОН полос второго порядка.

Считаю, что данные замечания не снижают высокой оценки рассматриваемой работы. Обоснованность и достоверность сформулированных выводов не вызывают сомнений. Бесспорны новизна и актуальность полученных результатов, а также

практическая значимость диссертации. Результаты опубликованы в двух высокорейтинговых журналах (РССР).

Диссертация Костина Михаила Александровича на тему «ЯМР И ИК СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ С УЧАСТИЕМ ГРУППЫ P=O» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Костин Михаил Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.6. Оптика. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета,

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего

образования «Санкт-Петербургский

государственный университет» (Санкт-Петербург, Россия),

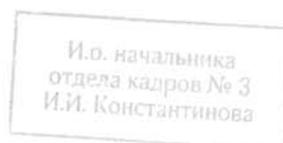
профессор, доктор физико-математических наук

по специальности 01.04.05 – оптика

Рутковский Константин Станиславович

27.11.2024

Подпись д.ф.м.н. Рутковского К.С. удостоверяю



Handwritten signature and date: 27.11.2024

