

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Шендеровича Ильи Григорьевича 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.

Переход от абстракции идеального газа к описанию свойств окружающего нас мира невозможен без привлечения концепции нековалентных взаимодействий. Чем детальнее требуется описать физико-химические свойства исследуемой молекулярной системы, тем большее число различных нековалентных взаимодействий приходится включать в рассмотрение. Эти взаимодействия значительно отличаются по энергии, ее зависимости от ориентации взаимодействующих групп, а также относительного числа этих групп. Для сколько-нибудь сложной молекулярной системы невозможно строго учесть вклад каждого типа взаимодействий. Обычно напрямую учитывают один, редко два типа самых сильных взаимодействий, а влияние многочисленных слабых взаимодействий учитывается косвенно, с использованием различных приближений. Для большого числа молекулярных систем наиболее значимым нековалентным взаимодействием является водородная связь. Ее особенность состоит в том, что энергия этой связи сильно зависит как от взаимной ориентации донора и акцептора протона, так и от поляризации среды. Поэтому данные о прочности водородной связи позволяют судить не только о динамических характеристиках исследуемой молекулярной системы, но и о ее структуре. Прямое измерение энергетических или геометрических параметров водородных связей в сложных молекулярных системах возможно лишь в исключительных случаях. Гораздо чаще они оцениваются на основе их корреляций с измеряемыми спектральными параметрами. Выявление таких корреляций и установление наиболее информативных спектральных параметров остается важной и актуальной проблемой.

В настоящей работе получен набор корреляций, которые позволяют оценивать прочность водородных связей в комплексах фосфиноксидов с донорами протона используя экспериментальные данные ИК и ЯМР спектроскопии. Отдельный интерес представляют результаты, полученные с использованием уникального метода ЯМР спектроскопии в смеси сжиженных дейтерированных фреонов  $CDF_3/CDF_2Cl$  при экстремально низких температурах. Проведение таких измерений в настоящее время возможно лишь в двух лабораториях – в Санкт-Петербурге и Регенсбурге.

Практическая значимость полученных результатов несомненна, поскольку они могут использоваться как для оценки прочности связей на основе экспериментальных спектральных данных, так и для предсказания ожидаемых спектральных характеристик для систем с заданными геометрическими параметрами.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы (180 наименований) и приложения. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста, включает 71 рисунок и 10 таблиц

Во введении дается обоснование актуальности исследования, формулируется его задача, излагаются научная новизна работы и основные положения, которые выносятся на защиту.

Первая глава посвящена краткому изложению теории водородной связи и методам ее теоретического и экспериментального исследования. Обсуждены классификация связей разных типов и кооперативное взаимодействие сопряженных связей. Рассмотрены известные из литературы корреляции: между геометрическими параметрами водородного мостика; между энергией связи и ее геометрией; между геометрией связи и спектральными параметрами, измеряемыми методами ЯМР и ИК спектроскопии. Обсуждены протондонорные свойства группы  $\text{P}=\text{O}$ , включая краткий обзор имеющихся литературных данных.

Во второй главе автор описывает методику и результаты теоретических расчетов межмолекулярных комплексов с одной и двумя водородными связями, образованными триметилфосфиноксидом с различными донорами протона в апротонной среде. Было исследовано 70 комплексов с одной водородной связью и 70 комплексов с двумя водородными связями. В качестве доноров протона использовались группы  $\text{HO}-\text{R}$ ,  $\text{HN}-\text{R}$ ,  $\text{HN}^{+}-\text{R}$  и  $\text{HC}-\text{R}$ . Для каждого их исследованных комплексов были получены следующие характеристики: энергия каждой из водородных связей; локальные плотности кинетической и потенциальной энергии электронов, рассчитанные в критической точке связи (3, -1) в рамках QТАИМ-анализа; геометрические параметры водородного мостика; частота валентного колебания группы  $\text{P}=\text{O}$ , а также химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР. В ходе этого исследования были выявлены корреляции, существующие между указанными параметрами.

В третьей главе описаны методика и результаты экспериментальных ЯМР исследований для комплексов, образуемых между трифенилфосфиноксидом и фенолами в апротонном растворителе. В качестве растворителя использовалась смесь сжиженных дейтерированных фреонов  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ , что позволило проводить исследования при экстремально низких температурах, вплоть до 100 К. Были обнаружены комплексы, включающие от одной до трех молекул фенола. Используя корреляцию между химическим сдвигом  $^{31}\text{P}$  ЯМР и энергией водородной связи, описанную во второй главе, определены энергии комплексообразования.

В четвертой главе описаны методика и результаты экспериментальных ИК исследований комплексов, образуемых между фосфиноксидами и фенолами в растворах  $\text{CCl}_4$ . Определены изменения частот валентных колебания групп  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{P}=\text{O}$  при комплексообразовании. Используя корреляцию между частотой валентного колебания группы  $\text{P}=\text{O}$  и энергией водородной связи, описанную во второй главе, определены энергии комплексообразования.

Все полученные результаты, их обсуждение и выводы являются достоверными, существенными и представляют значительный интерес. Особенно важными результатами являются первое экспериментальное подтверждение способности группы  $\text{P}=\text{O}$  одновременно образовывать три стабильные водородные связи в растворе, а также установление универсальных корреляций между энергией комплексообразования, величиной химического сдвига фосфора и частотой валентного колебания группы  $\text{P}=\text{O}$ .

Эти корреляции применимы к комплексам разного стехиометрического состава в широком диапазоне прочности водородных связей.

По работе имеются следующие замечания, которые не носят принципиального характера:

- Формулировка некоторых утверждений, высказанных автором, представляется мне недостаточно продуманной. Например:

«К главным характеристикам водородных связей относятся их прочность и геометрия». На мой взгляд, к основным характеристикам водородной связи следует отнести величину энергии, высвобождаемой при ее образовании, ее изменение при отклонении от линейности связи, а также тип связи — с переносом связывающего протона или без него.

«Эффекты антикооперативности обнаружены на прочности и геометрии водородных связей.» Энергетические и геометрические характеристики водородной связи однозначно связаны между собой, что автор многократно демонстрирует в своей работе.

«Взаимное влияние водородных связей может сопровождаться укорачиванием расстояния между тяжелыми атомами X, Y и увеличением прочности связей (кооперативность) или, наоборот, удлинением расстояния между X, Y и уменьшением прочности (антикооперативность).» В случае, когда одна из связей изменяет свой тип с молекулярной на ионную или наоборот, предложенная формулировка может оказаться неверной.

- При обсуждении результатов квантово-механических расчетов следовало бы отметить ограничения приближения РСМ в оценке численных значений энергетических и спектральных параметров. Преимущество этого приближения заключается в его универсальности и простоте использования, однако оно далеко не всегда позволяет корректно воспроизвести экспериментальные данные.

- Было бы полезно показать, что корреляции, выявленные для комплексов триметилфосфиноксида, соблюдаются и для других фосфиноксидов. Например, для комплексов трифенилфосфиноксида, исследованных в работе экспериментально.

- При обсуждении корреляций с величинами  $pK_a$  следовало бы прямо указать, что эта характеристика имеет смысл только для водных растворов, которые в работе не исследовались. Хотя  $pK_a$  и связана с протон-донорной способностью кислот, но не является ее эквивалентом и зависит от особенностей сольватации. Это обуславливает наличие лишь качественных корреляций между величинами  $pK_a$  и энергетическими, геометрическими и спектральными параметрами водородных связей, которые возможно получить вне водных растворов.

- В разделе «Синтез смеси дейтерированных фреонов  $CDF_3/CDF_2Cl$ » следовало бы дать прямые ссылки на работы авторов этой методики.

- «В наборе изученных комплексов  $|\Delta\nu_{P=O}|$  варьируется в широком диапазоне от  $17\text{ см}^{-1}$  до  $75\text{ см}^{-1}$ , тогда как  $|\Delta\nu_{OH}|$  варьируется в диапазоне от  $390\text{ см}^{-1}$  до  $860\text{ см}^{-1}$ .» Формулировка вызвала улыбку.

Также в работе имеется незначительное число стилистических погрешностей. Отмеченные недостатки, однако, не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация представляет собой законченное исследование, посвященное актуальной теме и содержащее принципиально новые научные результаты. Автореферат и публикации по теме диссертации полностью отражают содержание диссертации.

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.

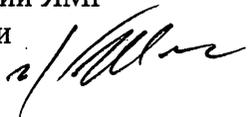
Член диссертационного совета

Д. ф.-м. н.,

Руководитель отдела спектроскопии ЯМР

факультета химии и фармакологии

университета г. Регенсбург



Шендерович И. Г.

12.11.2024

Dr. Ilya Shenderovich  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
Zentrale Analytik NMR  
Universität Regensburg  
D-93040 Regensburg/Germany