

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Тимофеева Николая Александровича
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 Михаила Александровича посвящена оценке прочности и геометрии водородных связей в комплексах по изменениям ИК и ЯМР спектральных характеристик зондовой молекулы, фосфиноксида. Главная цель диссертационного исследования заключается в поиске и установлении корреляций между химическим сдвигом ^{31}P ЯМР, а также частотой валентного колебания группы P=O и прочностью водородных связей в комплексах.

Актуальность диссертационного исследования

Среди всех невалентных взаимодействий к особой группе относятся водородные связи, обладающие исключительным разнообразием и уникальными характеристиками, находящими применение в разработке новых лекарств, материалов, химическом синтезе. Наиболее значимой характеристикой водородных связей является их прочность и геометрия, поэтому задача по оценке этих характеристик является актуальной несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению этой темы. Исследования, представленные в диссертации, направлены на разработку общего подхода, позволяющего выполнить оценку прочности и геометрии водородных связей, сравнить протонодонорные способности молекул и выявить особенности межмолекулярных взаимодействий.

Представленный в диссертационном исследовании подход основан на использовании спектральных характеристик, демонстрирующих высокую чувствительность к особенностям водородного связывания в комплексах с фосфиноксидами. Используемые в работе методы ИК и ЯМР спектроскопии часто обеспечивают быстрый и надежный способ идентификации водородных связей в комплексах, использование при этом нескольких спектральных характеристик дает возможность выбора наиболее удобного метода оценки.

Структура и содержание диссертации

Результаты диссертационного исследования изложены на 172 страницах. Диссертация состоит из 4 глав, из которых 3 главы посвящены представлению результатов исследований и сопровождаются 55-ю рисунками и 6-ю таблицами. Некоторые дополнительные результаты и информация вынесены в приложение, сопровождающее каждую главу. Список литературы включает 180 ссылок.

Первая глава посвящена обзору литературных данных и методов исследования водородных связей и отражает степень разработанности научной тематики. Последующие главы посвящены изложению результатов исследований комплексов фосфиноксидов и доноров протона. Распределение результатов по нескольким главам выполнена в соответствии с используемыми методами исследования. В Главе 2 изложены результаты объемного исследования комплексов фосфиноксида с донорами протонов методами квантовой химии, в Главе 3 – методами ЯМР с использованием низкотемпературной методики регистрации

33-06-1195 от 09.12.2024

спектров, в Главе 4 – методами ИК спектроскопии. Обобщение результатов, полученных в каждой главе и обсуждение дискуссионных вопросов представлены в заключении диссертации.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов исследований обусловлена использованием нескольких, как теоретических, так и экспериментальных, методов исследования, современной приборной базой, воспроизводимостью главных результатов, дополнительными исследованиями, выполненными для других фосфиноксидов и доноров протона из различных классов химических соединений. Результаты диссертации апробированы на международных конференциях и опубликованы в 2 статьях в журнале первого квартиля *Physical Chemistry Chemical Physics*.

Следует отметить, что полное число публикаций автора диссертации по данной тематике заметно больше. По-видимому, вклад в эти работы М. А. Костина не был определяющим, поэтому соискатель не счел возможным использовать эти работы как материал для диссертации.

Научная новизна и практическая ценность результатов диссертации

Среди наиболее значимых результатов работы можно выделить следующие:

1. Получены уравнения корреляций между прочностью водородных связей в комплексах и изменением химического сдвига ^{31}P ЯМР, а также изменением частоты валентного колебания $\text{P}=\text{O}$.
2. Продемонстрировано, что фосфиноксид может образовывать водородные связи с несколькими донорами протона.
3. Показано, что две водородные связи в комплексах с фосфиноксидом антикооперативны, эффекты антикооперативности установлены на прочности водородных связей, межатомных расстояниях и ИК, ЯМР спектральных характеристиках комплексов.

Практическая ценность результатов не подлежит сомнению. Полученные корреляции могут эффективно использоваться для оценки прочности и геометрии водородных связей по ИК и ЯМР спектральным характеристикам. Результаты исследования антикооперативности водородных связей могут применяться для точного управления протонакцепторными и протонодонорными способностями молекул и находить потенциальное применение в материаловедении и фармацевтике.

Диссертация написана хорошим языком с минимумом грамматических и стилистических ошибок, постановка проблем и описание методов их решения изложены ясно и логически строго. Глава, посвященная водородной связи и методам ее изучения может служить учебником для студентов, изучающих эту тематику. Чрезвычайно интересным является определенное впервые образование комплекса трифенилфосфиноксида с тремя водородными связями. Мне представляется, что этот результат мог бы быть выделен как положение, выносимое на защиту. Возможно невключение этого пункта в защищаемые положения связано с тем, что не были проведены всесторонние исследования данных комплексов. Как любая хорошая научная работа, в диссертации М. А. Костина намечен дальнейший путь исследований – развитие спектральной диагностики водородных связей, а

именно: использование фосфиноксидов в качестве спектральных зондов для оценки протонодонорных способностей кислот.

Замечания по диссертации

В качестве замечаний к диссертационной работе следует отметить следующие:

1. В ИК спектре 4-хлорфенола наблюдается полоса на 1175 см^{-1} , в спектре комплекса 4-хлорфенола с трифенилфосфин оксидом полоса на 1177 см^{-1} отнесена к колебаниям групп P=O. По-видимому, полоса P=O комплекса сильно перекрывается с полосой, наблюдаемой в спектре 4-хлорфенола на 1175 см^{-1} . Учитывалось ли это перекрывание при определении положения полосы P=O?
2. Отличаются структуры комплексов фосфиноксидов с 2-нитрофенолом в 2 и 3 главах: на рисунке 3.9 показана водородная связь между атомом водорода и нитрогруппой, напротив, в комплексе на рисунке 2.7 атом водорода не участвует в образовании водородной связи с нитрогруппой.
3. В работе присутствует «научный сленг», которого, с моей точки зрения надо избегать. Так на страницах 18, 51, 70 написано, что угол водородной связи β близок к линейному (обычно линейный угол связывают с двугранным углом); с моей точки зрения в данном случае лучше написать «близок к π » или 180° .

Данные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение по диссертационной работе

Представленные результаты диссертационного исследования обладают научной значимостью, аргументированы, обоснованы и достоверны. Работа выполнена на высоком научном уровне.

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.

Председатель диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий Кафедрой оптики, спектроскопии и физики плазмы
Санкт-Петербургского государственного университета



Тимофеев Николай Александрович

04.12.2024