



Минобрнауки России

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)**

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: (499) 135-61-66; Факс: (499) 135-50-85;

e-mail: larina@ineos.ac.ru; http://www.ineos.ac.ru

ОКПО 02698683, ОГРН 1027739900264, ИНН/КПП 7736026603/773601001

№ _____

на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Директор

федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской академии наук

чл.-корр. РАН

Трифонов Александр Анатольевич



«20» 11 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

на диссертацию Костина Михаила Александровича «ЯМР и ИК спектральная
диагностика водородных связей с участием группы P=O»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.3.6. Оптика

Диссертационное исследование Костина М.А. посвящено исследованию взаимосвязи спектральных и энергетических характеристик водородно связанных комплексов. Несмотря на многочисленные работы в этой области решение обратной спектральной задачи не перестаёт быть **актуальным**, поскольку это непосредственно расширяет область практического применения спектральных методов. Ключевым является выбор молекул-зондов – фосфиноксиды, которые, чрезвычайно удобны для исследования кислотно-основных взаимодействий различными спектральными методами, поскольку обладают как ЯМР активным ядром, ^{31}P , так и ИК активной характеристичной полосой, ν_{PO} . На использовании фосфиноксидов (а именно триэтилфосфиноксида) основан чрезвычайно простой и удобный метод оценки Льюисовой кислотности – метод Гутманна-Беккетта, который при всем удобстве дает далеко не количественные результаты. Объединение

33-06-1168 от 02.12.2024 1

удобства метода с количественностью получаемых результатов определяет научную и практическую значимость работы.

Диссертационная работа Костина М.А. состоит из введения, обзора актуальной литературы по теме исследования (Глава 1), и трех глав обсуждения результатов, в которых фокус ставится на квантовохимические исследования (Глава 2), ЯМР спектроскопию (Глава 3) и ИК спектроскопию (Глава 4). Такая структура работы полностью отражает проведенные соискателем исследования. Подробное описание пробоподготовки, условий измерения спектров и расчетные детали приведены непосредственно в соответствующих главах. Диссертация изложена на 150 страницах, включает 180 ссылок на цитируемую литературу, а также 22 страницы приложений.

В обзоре литературы даны основные определения и характеристики водородных связей, а также рассматриваются экспериментальные методы определения энергии и структуры комплексов. В Главе 2, посвященной расчетным методам исследования водородной связи, обсуждаются 140 комплексов триметилфосфиноксида с OH, CH, NH и NH⁺ протонодонорами. Это огромный массив данных, проанализированный тщательнейшим образом. Основное достижение здесь – это выявление взаимосвязи рассчитанных геометрических, энергетических и спектральных параметров для очень широкого круга комплексов. Хочется отметить, как элегантно обойдена проблема стандарта для ³¹P в расчетах – используется сразу разностное значение дельта и вычислять положение сигнала довольно сложного стандарта – 85% H₃PO₄ в H₂O – не требуется. Приятно радуется, что автор не забывает про размерности, даже в коэффициентах корреляции.

В Главе 3 представлены данные ЯМР спектроскопии водородносвязанных комплексов. Применяемая низкотемпературная (100 K) установка позволяет подавить диссоциативное равновесие водородной связи и обмен в шкале времени ЯМР и наблюдать индивидуальные водородно связанные комплексы. Также это позволило наблюдать индивидуальные сигналы комплексов с одной, двумя и тремя водородными связями и определить антикооперативный эффект. Для этого было особенно важно наблюдать сигналы как доноров протона (¹H), так и акцептора протона (³¹P).

Глава 4 посвящена ИК спектральным проявлениям водородно связанных комплексов с фосфиноксидами. При этом также есть возможность наблюдать влияние водородной связи как на характеристики протонодонора (νOH), так и протоноакцептора (νPO). Важным достижением является установление зависимости смещения частоты валентного колебания группы PO, ΔνPO, от

энергии водородной связи, что в конечном итоге позволяет избавиться от необходимости изучения температурной зависимости константы образования для получения оценочной энергии комплекса.

Выводы полностью соответствуют проведённому исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

В целом структура диссертации отличается ясной логикой, материал хорошо структурирован, его изложение хорошо соотносится с целями, задачами и защищаемыми положениями.

Диссертационная работа вызвала несколько вопросов и замечаний:

Несмотря на тщательный и иногда избыточный (например, ТФП) перевод терминов на русский язык, остался индекс «free» для обозначений колебаний несвязанных групп.

Параметры теории атомов в молекулах, соответствующие кинетической и потенциальной энергии, а именно G и V , в традиционной терминологии теории имеют различные знаки: G – положительный, V – отрицательный, а на их сумме строится функция $K(r) = V(r) + G(r)$, по которой можно отличать взаимодействия закрытых оболочек от взаимодействий с долей ковалентности. В работе значения V и G – положительные. В чем причины этого и как это влияет на полученные корреляции?

Насколько применимо использование смещения, определенного по первому моменту связанной ОН полосы, в формуле определения энтальпии, которая очевидно подразумевает смещение максимума полосы?

С чем может быть связано такое значительное отличие параметров корреляции энергия/частота колебания Р=О (практически в два раза и параметр степени и коэффициент) из расчетных и экспериментальных данных?

На рисунке 3.4 указан прибор «барометр», аналогичный термин найден на стр. 100 и 102. Терминологически барометр используется для измерения атмосферного давления, предположительное правильное название прибора для измерения давления в закрытой системе – манометр или вакуумметр.

Очень красиво показаны особенности пространственного перераспределения электронной плотности при образовании водородных связей в комплексе 1:2. При этом геометрия получившихся аддуктов соответствует sp^2 гибридизации кислорода (плоская геометрия с углами $\sim 120^\circ$). Было бы интересно оценить это геометрическим параметром, например, суммой углов при атоме кислорода – аналогично способу оценки плоского или тетраэдрического азота.

В работе в качестве референтных используются значения pK_a для водных растворов, при этом все параметры, полученные в работе, измерены или рассчитаны в неводных средах (галогензамещенные углеводороды). Были ли попытки использовать неводные pK_a (ацетонитрил, ТГФ) для этой цели?

В тройных комплексах для корректной оценки взаимного влияния фрагментов рекомендуется применение «энергии взаимодействия трех тел», при которой учитывается энергия взаимодействия двух «невзаимодействующих» фрагментов тройного комплекса, в данном случае это будут два протонодонора комплекса 1:2. Такой подход позволил бы описать взаимодействия в системе с двумя катионными NH кислотами, в которых, очевидно, присутствует достаточно большая энергия отталкивания двух катионов.

Наблюдается аномальная зависимость смещений полос ν_{OH} при переходе от Vu_3PO к ГМФТА. Все рассуждения водородной связи говорят о том, что при увеличении силы основания величина смещения ν_{OH} выбранного протонодонора увеличится. Так и происходит при переходе от Ph_3PO к Vu_3PO . Однако при переходе от Vu_3PO к ГМФТА есть четыре протонодонора, для которых смещение увеличивается, и пять протонодоноров, для которых оно уменьшается (а также один протонодонор, для которого оно не меняется), из чего следует что для четырех протонодоноров ГМФТА более сильное основание, а для пяти – более слабое. Что, в общем-то, полностью противоречит всем знаниям о водородных связях. Скорее всего, это связано с условиями эксперимента, однако этот вопрос требует дополнительных комментариев.

В химической формуле молекулы 20 указан лишний водород – должно быть $C_6H_4CN_3$.

Для энтальпий в таблице 3.1 не хватает указания что результаты уравнения 3.1 домножались на число водородных связей. Из текста совершенно неочевидно, что на сигнал ^{31}P с интенсивностью 3.9 должен приходиться сигнал 1H с интенсивностью 11.7. Необходимо отметить, что описание систем с несколькими водородными связями является очень нелегкой задачей, и в основном автор блестяще с ней справился.

Несколько замечаний к графическому оформлению: автор работы, несомненно, знает о линейности водородных связей и многократно об этом говорит в тексте работы, однако на схематичных рисунках зачастую дается ложное представление о структуре водородно связанных комплексов,

например, на рисунках 1.1а, 1.2, 1.3а – при этом на рисунке 1.3в отображается корректная геометрия комплекса. Более того, на рисунке 1.3а указано такое расположение атомов, которое подразумевает «игрекогенную» связь (от фрагмента Y, который под углом 180 к заместителю R характеризуется сигма дыркой) с ХН группой, которая будет выступать соответственно в качестве основания.

Также хочется отдельно раскритиковать оформление списка литературы. Он содержит все необходимые источники, однако обрезание числа авторов до одного является максимально неэтичным.

Высказанные замечания и пожелания являются дискуссионными и не влияют на положительную оценку диссертации. Полученные соискателем ученой степени основные результаты и выводы представляются достоверными и значимыми, основанными на большом исследовании с использованием адекватных расчётных методов и экспериментальных данных, полученных с использованием современной приборной базы. Интерпретация результатов проводится на высоком теоретическом уровне.

По теме диссертации опубликованы две статьи в журнале *Physical Chemistry Chemical Physics*, который рекомендован ВАК и включен в «Белый список». Материалы диссертации были представлены на 4 докладах на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты, полученные в данном диссертационном исследовании, имеют несомненную научную значимость и могут быть рекомендованы для использования в исследовательской деятельности ряда научных центров России: Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Казанского федерального Университета, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова и других ведущих научных коллективов, занимающихся водородными связями. Более того, идеология работы Костина М.А. уже позволила коллективу из ИОНХ РАН и ИНЭОС РАН найти способ описания кооперативных и антикооперативных взаимодействий с участием пероксида водорода.


По актуальности темы, научной новизне исследования и полученным результатам, обоснованности и достоверности научных положений, выводов, теоретической и практической значимости, диссертационная работа Костина Михаила Александровича полностью соответствует 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 специальности 1.3.6. Оптика. Нарушений пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, ведущим научным сотрудником федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук О.А. Филипповым.

Отзыв обсуждён и утверждён на коллоквиуме лаборатории Гидридов металлов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (протокол №12 от 19 ноября 2024 года).

Филиппов Олег Андреевич, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник Лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

 Филиппов О.А.
20.11.2024

Сведения о ведущей организации.

119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

телефон: +7-499-135-6166,

e-mail: larina@ineos.ac.ru

Сайт: <https://ineos.ac.ru/>

Подпись д.х.н. Филиппова О.А. заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН
кандидат химических наук



Гулакова Е.Н.