

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Ястребова Сергея Гурьевича
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.

Диссертационное исследование Костина М.А. посвящено установлению корреляций между прочностью/геометрией водородных связей и спектральными характеристиками водородносвязанных комплексов на их основе. Такой подход востребован в значительном количестве практических случаев, когда непосредственное измерение энергетических и геометрических характеристик водородных связей труднодоступно или невозможно, а спектральные характеристики, напротив, доступны. Поэтому установление корреляции между наиболее значимыми спектральными параметрами и основными характеристиками водородных связей является **актуальным направлением** и определяет основную задачу исследования. Поэтому предпринятое исследование направлено на поиск универсального подхода к решению этой задачи, основанного на использовании зондовых молекул – фосфиноксидов, а химические сдвиги ^{31}P (в ЯМР исследованиях) и частоты валентных колебаний (в ИК исследованиях) PO групп фосфиноксидов использовались как энергетические и структурные дескрипторы водородных связей.

Диссертационная работа изложена на 172 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения, где изложены основные результаты работы, трех приложений и списка цитируемой литературы.

Во введении обоснованы актуальность, новизна, практическая и теоретическая значимость работы, определены цели и задачи исследования, перечислены основные результаты работы и их апробация. Первая глава работы носит обзорно-мотивационный характер.

Во второй главе изложены результаты квантово-химических расчетов параметров комплексов, в которых группа PO триметилфосфиноксида образует одну или две водородные связи с донорами протона. Энергетические, геометрические и спектральные характеристики были рассчитаны для 140 (!) комплексов, включающих: электронейтральные и катионные составляющие, в которых задействованы четыре типа водородных связей, а также доноры протона различных химических классов. Главным результатом этой части исследований является установление набора корреляций, связывающих геометрические, энергетические и спектральные характеристики комплексов, а также эффекты антикооперативности. Результаты расчетов указывают на возможность экспериментальной диагностики свойств водородных связей по ИК и ЯМР спектральным характеристикам фосфиноксидов, и предваряют экспериментальные исследования, которым посвящены последующие главы.

В третьей главе представлены результаты исследований комплексов трифенилфосфиноксида с замещенными фенолами методами спектроскопии ЯМР. Исследования комплексов выполнены с использованием смеси дейтерированных фреонов в качестве растворителя. Уникальные физико-химические свойства растворителя и регистрацию спектров при низких температурах (вблизи 100 К) позволяют наблюдать в спектрах ЯМР индивидуальные сигналы мономеров и комплексов. К основным достижениям этой части диссертационных исследований относится установленная корреляция, связывающая сдвиги сигналов в спектрах ^{31}P ЯМР и энтальпии образования комплексов. Показано, что полученная корреляция является общей для комплексов с одной и двумя водородными связями.

Четвертая глава содержит результаты исследования комплексов трех фосфиноксидов с десятью замещенными фенолами методами ИК спектроскопии. Были установлены корреляции энтальпии образования комплексов и сдвига полосы поглощения в области колебания группы $\text{P}=\text{O}$ при комплексообразовании. Показано, что корреляции являются индивидуальными для каждого фосфиноксида.

В заключении обобщены главные результаты работы, обсуждаются особенности применения спектральных характеристик фосфиноксидов для диагностики прочности водородной связи.

Научная новизна диссертации Костина М.А. определяется результатами исследований особенностей образования водородных связей в комплексах фосфиноксидов с донорами протона и установленными корреляциями между главными свойствами водородных связей (энергией, геометрией) и спектральными характеристиками группы PO . Для изучения единого для всех частей работы объекта исследования – межмолекулярных водородных связей с группой PO фосфиноксидов, соискатель использовал набор теоретических и экспериментальных методов. Такой подход позволил расширить набор информативных спектральных параметров фосфиноксидов, и тем самым, придать большую универсальность использованию фосфиноксидов для оценки свойств водородных связей. Полученные соискателем наборы корреляционных зависимостей предложены к использованию для оценки прочности водородных связей. Более того, указаны способы расширения применения этих зависимостей на больший класс соединений, что свидетельствует о **практической значимости** результатов исследования.

Работа хорошо оформлена и структурирована, изложена грамотным научным языком. Полученные результаты **достоверны**, а **выводы научно обоснованы**, что подтверждается значительным объемом полученных данных, исследованием комплексов с различными протонодонорными молекулами, применением нескольких физико-химических методов исследования и использованием современной приборной базы. По результатам исследований по теме диссертационной работы были опубликованы две статьи в международном рецензируемом журнале Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP). Основные результаты были представлены на четырех научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Вместе с тем, по диссертации имеются несколько замечаний и уточняющих вопросов:

1. Корреляционные уравнения, показанные на рисунке 2.28 диссертации, были получены в результате аппроксимации точек данных экспоненциальными функциями, как сообщалось в работах [29,162] списка литературы диссертации. Однако, уравнения, описывающие эти корреляции, можно также получить исходя из представленных в этой же работе уравнений, описывающих корреляции на рисунках 2.23 и 2.27. Почему не были получены корреляционные уравнения на основе данных этой же части работы?
2. Расчетные концентрации фосфиноксида и замещенных фенолов в растворах относятся как 1:1 или 1:2, как указано в разделе «Методика приготовления образцов». Однако, в образце 18 концентрация фенола превышает концентрацию фосфиноксида примерно в 2.5 раза. В то же время, в спектре ЯМР, зарегистрированном для этого образца, наблюдаются в том числе сигналы комплексов 1:3. Является ли выбранное отношение концентраций фосфиноксида и замещенного фенола в растворе причиной отсутствия сигналов комплексов 1:3 в спектрах? При трехкратном избытке фенола над фосфиноксидом возможно ли обнаружить сигналы комплексов 1:3?
3. В чем причина отличия коэффициентов корреляций, полученных методами квантовой химии (в Главе 2), и аналогичных корреляций, полученных в экспериментах (в Главах 3,4)?

Данные замечания не снижают научной значимости диссертационной работы, не влияют на обоснованность и достоверность полученных результатов. Диссертационная работа М.А. Костина оставляет хорошее впечатление, а полученные результаты представляют несомненный научный интерес.

Диссертация Костина Михаила Александровича на тему: «ЯМР и ИК спектральная диагностика водородных связей с участием группы Р=О» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», а 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

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник отделения физики твердого тела
Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ястребов Сергей Гурьевич



Подпись Ястребова С.Г. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

С.Г. Ястребов, Н.С. Бусыгина

26 ноября 2024