

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Юрковской Александры Вадимовны
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 Михаила Александровича Костина посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию прочности и геометрии водородных связей с участием фосфиноксидов. Целью работы было выявление наличия корреляции между спектральными характеристиками фосфиноксидов и прочностью водородной связи в комплексах с различными донорами протонов теоретически методами квантовой химии и экспериментально методами ИК и ЯМР спектроскопии. Поскольку именно эти ключевые параметры водородных связей, недоступные для прямого измерения, могут оказывать управляющее влияние на физико-химические свойства востребованных новых материалов и веществ, лекарственных препаратов, тема работы, несомненно, является **актуальной**.

Научная новизна исследования:

1. Продемонстрировано, что группа P=O фосфиноксидов может участвовать в образовании комплексов с одной, двумя и тремя водородными связями с донорами протона в растворе.
2. Химический сдвиг фосфора и частота валентного колебания группы P=O фосфиноксидов коррелируют с прочностью и межатомными расстояниями водородных связей в комплексах. Корреляции являются нелинейными и универсальными для комплексов разного стехиометрического состава в широком диапазоне прочности водородных связей.
3. Водородные связи, образованные одной группой P=O фосфиноксида и двумя донорами протона, взаимодействуют антикооперативно. Эффекты антикооперативности обнаружены на прочности и геометрии водородных связей. Величина этих эффектов определяется протондонорной способностью молекул, участвующих в образовании водородных связей, и может быть оценена по спектральным характеристикам группы P=O: химическому сдвигу ^{31}P ЯМР и частоте валентных колебаний.

Теоретическая и практическая значимость.

В результате сопоставления результатов квантово-химических расчетов прочности водородных связей с экспериментальными данными ЯМР и ИК спектроскопии получен

33-06-1141 от 03.12.2024 ¹

набор корреляций, которые предлагается использовать для оценки прочности водородных связей в комплексах по ИК и ЯМР спектральным характеристикам фосфиноксидов в тех случаях, когда прямое измерение прочности другими методами недоступно или затруднено. Научные положения, выносимые на защиту, полностью отражают результаты исследования.

Публикации и апробация. Основные результаты работы изложены в двух статьях, опубликованных в международном рецензируемом журнале первого квартиля *Physical Chemistry Chemical Physics*, в которых соискатель является первым соавтором.

Основное содержание диссертации.

Диссертация Костина М.А. состоит из введения, четырех глав, раздела с формулировкой основных результатов и выводов, и списка литературы из 180 наименований, завершается диссертация тремя приложениями, в которых более подробно, чем в основном тексте, изложены теоретические и экспериментальные детали данной работы.

Во **Введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, цели и задачи диссертационной работы, описывает методы исследования, научную новизну, теоретическую и практическую значимость результатов исследования, а также формулирует и приводит положения, выносимые на защиту.

Первая глава является **Литературным обзором**. В ней кратко описаны основные типы и свойства водородных связей, физико-химические методы их изучения, диагностики водородных связей, а также приводится обзор об использовании зондовых молекул для определения главных характеристик водородных связей. Далее следуют **три Главы**, в которых излагаются и обсуждаются полученные автором результаты.

Во второй главе описаны результаты квантово-химических расчетов комплексов триметилфосфиноксида (Me_3PO) с донорами протона. Проведено квантово-механическое моделирование геометрии комплексов с одной водородной связью между триметилфосфиноксидом и широким набором доноров протона в полярной апротонной среде в результате которых получены количественные данные о прочности водородных связей, предсказаны ИК- и ЯМР-спектральные характеристики комплексов.

В **третьей главе** методами ЯМР на ядрах водорода и фосфора установлена стехиометрия комплексов трифенилфосфиноксида и набора замещенных фенолов в растворе в смеси сжиженных дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$, построены корреляции между энтальпией образования комплексов и химическим сдвигом ^{31}P ЯМР при образовании комплексов с одной и двумя водородными связями.

В **четвертой главе** методами ИК спектроскопии для ряда комплексов трифенилфосфиноксида, трибутилфосфиноксида, гексаметилфосфор триамина и

замещенных фенолов в CCl_4 установлена корреляция между частотой валентного колебания группы $\text{P}=\text{O}$ фосфиноксида и энтальпией комплексообразования.

В **Заключении** автором сформулированы **основные результаты и выводы работы**, логически следующие из предшествующего анализа полученных данных. **Достоверность и обоснованность результатов** обусловлены квалифицированным использованием современных экспериментальных методик и детальным анализом результатов и используемых теоретических моделей. Обоснованность результатов также подтверждается высоким уровнем научных изданий, в которых они опубликованы.

В целом, материалы диссертации показывают, что автор очень тщательно, на высоком научном уровне выполнил обширные теоретические и экспериментальные исследования водородных связей, которые представляют большой интерес для фундаментальной науки и для практических приложений.

Отметим, что диссертационная работа не лишена и ряда недостатков. Во-первых, это неправильное **оформление списка литературы**: для всех ссылок приводятся только фамилии и инициалы каждого первого автора, отсутствуют данные об остальных авторах, кроме того, отсутствуют DOI. Помимо этого, выявлена неточность в цитировании литературных данных на стр. 111 при попытке уточнить, на каких именно веществах и в каких условиях получена корреляция $\Delta\text{H}(\delta\text{H})$, каким методом определяли ΔH . В тексте указано: «Корреляция $\Delta\text{H}(\delta\text{H})$ для $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородных связей в различных фенолах и карбоновых кислотах хорошо описывается линейным уравнением (3.1) как показано в работе [163]». Однако в работе [163] (Reuben J. Intramolecular Hydrogen Bonding as Reflected in the Deuterium Isotope Effects on Carbon-13 Chemical Shifts. Correlation with Hydrogen Bond Energies // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108, № 8. – Pp. 1735–1738) формула 3.1 действительно используется, но она даётся со ссылкой на более раннюю статью: Schaefer, T. J. Phys. Chem. 1975, 79, 1888-1890. Однако и в этой работе уравнение (3.1) также не получали, но в ней даётся ссылка на еще более раннюю статью: I. Gränacher, Iris. Granacher, Helv. Phys. Acta, 34, 272 (1961). Таким образом, первоисточником для корреляции, описываемой уравнением (3.1), оказалась статья, опубликованная на 25 лет ранее, чем используемая в тексте ссылка на работу [163].

Кроме того, в работе были замечены перечисленные ниже **опечатки**.

1. (стр. 23) «На Рисунке 1.7 в качестве примера показаны корреляции между прочностью водородной связи и (а) расстоянием r_1 , (б) расстоянием r_{NN} , полученными квантово-химическими методами в работе [42] для $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ водородных связей в комплексах анилина с различными **NH донорами протонов**.»

Также подпись к рисунку 1.7 на стр. 24 «расстоянием r_{NN} для комплексов анилина с различными **NH донорами** протонов»

В обоих случаях правильно: «с различными N акцепторами протонов», на рисунке 1.7 правильно изображена схема комплекса, где анилин – донор протона.

2. (стр. 114) На рисунке 3.9 для структуры справа указано обозначение буквой «г» вместо «в».
3. (стр. 112) «В случае, когда заместителем в *орто* положении является нитрогруппа, как в феноле **15**,» Правильно: в феноле **4**.
4. (стр. 114, подпись к рисунку 3.9) «образование бифуркатной водородной связи с участием нитрогруппы в орто положении фенола в комплексе с фенолом **15**.» Правильно: с фенолом **4**.
5. (стр. 114, рисунок 3.9в) X – не нужен, X надо заменить на H (структуры исследованных соединений, включая 4 и 15, приведены на рисунке 3.1 на стр. 94).
6. (стр. 168) В Приложении С на рисунке с ИК спектрами фенола, обозначенного номером **17 (2,6-дихлор 4-нитрофенол)**, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ и их комплекса ошибочно указано, что расстояние между пиками $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ равно 43 см^{-1} . В основном тексте диссертации в таблице 4.1 (стр. 125) правильно указано значение $\Delta\nu_{\text{P}=\text{O}} = -53 \text{ см}^{-1}$ для этого соединения.

Есть замечание по содержанию диссертационной работы. В публикации [2] Kostin M.A., Alkhuder O., Xu L., Krutin D.V., Asfin R.E., Tolstoy P.M. и другие “Complexes of phosphine oxides with substituted phenols: hydrogen bond characterization based on shifts of P=O stretching bands” // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2024. – Vol. 26, № 13. – Pp. 10234–10242. приведены результаты DFT расчетов для 10 комплексов с Ph_3PO , которые отсутствуют в диссертационной работе Костина. В этой работе [2] представлены результаты исследования водородных связей в комплексах трех фосфинооксидов с десятью донорами протона (девять замещенных фенолов и трифторэтанол) экспериментальными методами ИК спектроскопии в растворе CCl_4 и теоретически методами квантовой химии. В текст диссертации, однако, из этой актуальной публикации были включены только экспериментальные результаты, которые описаны в Главе 4. Включение данных теоретических расчетов, выполненных соискателем именно для исследованных систем, и сравнение результатов эксперимента с расчетами могло бы существенно повысить завершенность диссертационной работы, но этого сделано почему-то не было, хотя публикация [2] является одной из двух статей, в которых были опубликованы результаты диссертационной работы.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа М. А. Костина представляет собой законченную, выполненную на высоком теоретическом и экспериментальном уровне научно-квалификационную работу, в которой установлено, что химические сдвиги сигналов ЯМР фосфора и частота валентного колебания группы P=O фосфиноксидов коррелируют с прочностью и межатомными расстояниями водородных связей в комплексах.

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
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник Лаборатории Фотохимических радикальных реакций,
заведующий Лаборатории Спиновой гиперполяризации
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института «Международный томографический Центр» СО РАН

А.В. Юрковская

03.12.2024.

Подпись А.В. Юрковской удостоверяю.

Заведующий отделом кадров Н. Н. Пугинкова Е.Е.

03.12.2024

