

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Русакова Юрия Юрьевича «Квантово-химическое изучение констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер селена и теллура», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Актуальность темы. Анализ спектров ЯМР является неотъемлемой частью физико-химического исследования структуры селено- и теллуросодержащих соединений. Установление структуры соединений с использованием спектров ЯМР основываясь только на эмпирических или полуэмпирических правилах не всегда является корректным. В частности, часто складывается ситуация, когда необходимо выбрать из нескольких близких предполагаемых структур, или, при анализе новых структур с параметрами ЯМР, выходящими за пределы обычных диапазонов. В таких случаях необходимы высококачественные квантово-химические расчеты. Однако, несмотря на большую практическую значимость спектроскопии ЯМР ^{77}Se и ^{125}Te , квантово-химическое моделирование спектров ЯМР развивалось очень медленно. Особенно остро стояла проблема адекватного расчета констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) с участием селена и теллура, которые могут представлять собой очень эффективный инструмент стереохимического анализа различных селено- и теллуруорганических соединений. Ранее эти расчеты проводились на очень низком уровне теории и демонстрировали крайнюю неэффективность применения их на практике вследствие недостаточной точности воспроизведения экспериментальных данных. В случае КССВ с участием теллура проблема носила катастрофический характер и заключалась в полном отсутствии тенденции к улучшению качества расчетов, так как во многих случаях теоретические и экспериментальные данные различались в десятки раз. Таким образом, развитие высокоточной и эффективной методологии квантово-химического расчета КССВ с участием селена и теллура и изучение их стереохимических особенностей является **важным и актуальным**.

Достоверность и новизна. В ходе данной диссертационной работы Ю.Ю. Русаковым были впервые проведены высокоуровневые коррелированные квантово-химические расчеты КССВ с участием селена и теллура различной дальности, а именно, прямых, геминальных и вицинальных. При этом, особое внимание уделялось рассмотрению роли релятивистских эффектов, что, вообще, на сегодняшний день находится на переднем плане мировой науки. Вопрос стереохимических особенностей КССВ с участием селена и теллура, который очень подробно изучался в рамках данной диссертационной работы, прежде всего, на теоретическом уровне, ранее никем не исследовался. Существовал лишь весьма ограниченный круг экспериментальных работ, в которых отмечалось, что КССВ с участием селена проявляют стереохимические особенности. В случае КССВ с участием теллура, подобные экспериментальные работы отсутствовали в принципе. Кроме того, одним из очень важных результатов данной диссертационной работы, явилось создание специализированных J -ориентированных базисных наборов для атомов селена и теллура, которые прошли широкомасштабную апробацию и показали свою высокую эффективность. Базисные наборы являются не менее значимой частью вычислительной методологии нежели сами квантово-химические методы, и создание специализированного базисного набора для КССВ может рассматриваться как мощный прорыв в разработке качественной методологии моделирования ЯМР спектров селено- и теллуросодержащих соединений. В данной

диссертационной работе представлено очень много нового для моделирования ЯМР спектров селено- и теллуросодержащих соединений, и результаты этой работы открывают широкие перспективы для полноценного структурного анализа селено- и теллуруорганических соединений.

Степень достоверности результатов обусловлена квалифицированным использованием современных методов квантовой химии в применении к расчету ЯМР свойств. В самой масштабной части диссертации повсеместно использовался высокоточный метод поляризационного пропагатора второго порядка, SOPPA. При этом, на примере ряда практических применений было показано, что методика, построенная на методе SOPPA в совокупности со специализированными J -ориентированными базисными наборами, обеспечивает высокую точность расчета $^2J(\text{Se,H})$ и $^3J(\text{Se,H})$ в сравнении с экспериментом. Для других типов КССВ, в частности геминальных и вицинальных КССВ с участием селена, $^2J(\text{Se,C})$, $^3J(\text{Se,C})$, а также прямых КССВ с участием селена, $^1J(^{77}\text{Se,X})$, где $X = ^1\text{H}$, ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , и ^{77}Se и всех типов КССВ с участием теллура, подробно исследовалась возможность наиболее корректного учета релятивистских эффектов с оценкой их состава, величины и степени их влияния на точность результирующих значений в сравнении с экспериментом. Как следствие, в ходе данной работы была сформирована комплексная вычислительная методика, гибко учитывающая особенности различных типов КССВ и способная обеспечивать очень точные результаты. Поэтому, результаты, представленные в данной работе, являются обоснованными и достоверными.

Ценность для науки и практики данной диссертационной работы обусловлена успешным применением результатов теоретических исследований в сложных практических задачах. В частности, все теоретические стереохимические зависимости геминальной и вицинальной КССВ $J(\text{Se,H})$, полученные для модельных соединений, в совокупности с разработанной методикой квантово-химического расчета и анализом протонно-связанных спектров ЯМР ^{77}Se , были успешно применены к спектральному отнесению сигналов протонов в ряду пиразольных производных 1,3-диселенана, родственном им 1,2-диселенолане, ряде 2-замещенных селенофенов, селеносодержащих гликозидов, фенилселанилалкенов, селеносодержащих четырех-, пяти- и шестичленных гетероциклов, Z-2-(винилсульфонил)этилселанил сульфидов, различных пиразольных производных 1,3-диселенана и родственном им 1,2-диселенолане.

Оценка содержания диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка сокращений, списка литературы и приложения. Список литературы включает 517 наименований.

Глава 1 посвящена теоретическим основам явления ЯМР. В нем кратко рассмотрены основные математические выражения для константы ядерного спин-спинового взаимодействия в рамках нерелятивистского и релятивистского представлений. Также в первой главе кратко представлены современные релятивистские и нерелятивистские квантово-химические методы расчета констант спин-спинового взаимодействия и основные факторы, влияющие на точность их расчета. В конце первой главы представлен небольшой литературный обзор, в котором кратко освещены работы по квантово-химическим расчетам КССВ с участием селена и теллура, предшествующих данной диссертационной работе.

Глава 2 представляет собой фактически законченный труд, посвященный подробному изучению КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ на разных уровнях неэмпирической теории. Особое

место в данных исследованиях занимает исследование стереохимического поведения КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$, связанное с ориентационным эффектом неподделенной электронной пары селена. Найденные закономерности позволяют решить ряд практических задач, связанных с определением стереохимического строения новых селеносодержащих гетероциклов и селанилалкенов с открытой цепью на основе высокоточного расчета КССВ $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ в сочетании с их экспериментальным измерением. Точность воспроизведения геминальных и вицинальных селен-протонных КССВ, $^2\text{J}(\text{Se},\text{H})$ и $^3\text{J}(\text{Se},\text{H})$, заслуживает высокой оценки.

Глава 3 представляет результаты исследования возможности качественного расчета КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ с учетом большого числа факторов точности, которые включают, прежде всего, качество различных схем локально плотных базисных наборов и влияние релятивистских эффектов. Особое место в данных исследованиях занимает изучение релятивистских эффектов на КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$, поскольку ранее этот вопрос никем не рассматривался. Кроме того, в данном разделе также представлены результаты впервые проведенного на высоком уровне теории исследования стереоспецифичности геминальных и вицинальных КССВ $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$.

В **Главе 4** представлены квантово-химические расчеты КССВ с участием теллура, что является очень перспективным средством анализа спектров ЯМР теллуросодержащих соединений. До появления первых публикаций диссертанта систематического исследования подходов к расчету этих КССВ не проводилось.

Приложение содержит созданные базисы ascvXz-J ($X = 2, 3, 4$).

Таким образом, автором выполнен очень большой объем теоретической и экспериментальной работы по исследованию КССВ с участием селена и теллура, продемонстрировано хорошее согласие полученных теоретических данных с экспериментом, на реальных практических задачах показана работоспособность предложенных вычислительных методик. И, наконец, самое главное заключается в том, что такие исследования были проведены впервые в мире. Работа представляет собой законченный труд, выполненный на высоком квалификационном уровне.

Существенных замечаний по содержанию и оформлению диссертации и автореферата нет. Хотя у меня есть несколько уточняющих вопросов:

- 1) Из данных диссертации следует, что влияние релятивистских эффектов на геминальные и вицинальные КССВ с участием селена и теллура является гораздо менее выраженным, чем на прямые константы. Как вы можете это объяснить.
- 2) Как вы можете объяснить тот факт, что дальние КССВ с участием селена или теллура через две и три связи являются менее чувствительными к насыщению базисного f -пространства, чем прямые КССВ.

Эти замечания не затрагивают основную суть работы. Все научные результаты, представленные Русаковым Ю.Ю. в данной диссертационной работе, опубликованы в рецензируемых научных журналах международного уровня, а также представлены в виде докладов на конференциях различного уровня.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации Основные результаты работы изложены в 4 обзорах, 18 статьях, и 11 тезисах докладов конференций

различного уровня. Таким образом, количество публикаций в рецензируемых изданиях, в которых излагаются основные научные результаты диссертации Русакова Ю.Ю. на соискание ученой степени доктора наук, составляет 22 наименования, что полностью удовлетворяет требованиям п. 13 положения ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям в области естественных наук.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации.
Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Русакова Юрия Юрьевича «Квантово-химическое изучение констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер селена и теллура» содержит решение важных и актуальных задач, предлагает новые подходы и инструменты квантово-химического моделирования спектров ЯМР селено- и теллуросодержащих соединений, устанавливает новые закономерности для констант спин-спинового взаимодействия с участием селена или теллура, и открывает новые перспективы для полноценного структурного анализа селено- и теллуруорганических соединений. Результаты диссертации представлены в ведущих научных журналах международного уровня, а также в виде докладов конференций. Таким образом, Диссертационная работа Русакова Юрия Юрьевича удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в пунктах 9-11 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. Полученные результаты полностью соответствуют специальности 1.4.4 – «Физическая химия». В ходе выполнения работы соискатель продемонстрировал высокую профессиональную квалификацию и, бесспорно, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

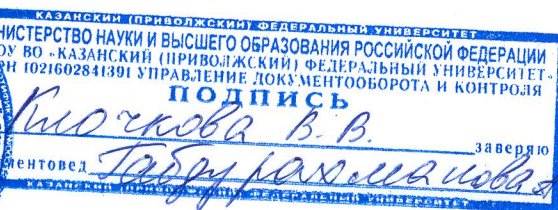
Профессор кафедры медицинской физики Института физики, доктор химических наук (специальности: 02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия), профессор.

Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Адрес: 420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Клочков Владимир Васильевич



подпись
Клочкова В.В.
заверяю
Табураткина Р.А.