

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук Петрушенко И.К.  
на диссертационную работу Уханева Степана Александровича  
**«Квантово-химические расчеты спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$   
фторсодержащих соединений различных классов»**,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Степана Александровича Уханева посвящена разработке эффективных методик квантово-химического расчёта спектральных параметров ЯМР на ядре  $^{19}\text{F}$  (химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия) для широкого круга фторсодержащих соединений. В работе систематически проанализированы факторы точности: выбор тех или иных функционалов плотности и базисных наборов, учёт сольватационных, колебательных и релятивистских эффектов. Предложены оптимизированные протоколы, в том числе с использованием локально плотных базисных наборов (LDBS), позволяющие снизить вычислительные затраты при сохранении высокой точности. Проведён конформационный анализ, изучены  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  эффекты заместителей, а также релятивистские эффекты тяжёлого атома (HALA) на примере йодсодержащих соединений. Для расчёта констант спин-спинового взаимодействия рекомендованы подходы на основе методов SOPPA и CCSD. Полученные результаты верифицированы сравнением с экспериментальными данными.

Проведённые исследования важны для развития методологии вычислительного ЯМР  $^{19}\text{F}$ , поскольку соискателем предложены систематические и сбалансированные протоколы расчёта спектральных параметров, учитывающие вышеперечисленные факторы точности. Разработанные схемы локально плотных базисов позволяют существенно снизить ресурсоёмкость вычислений без потери точности, что критически важно для изучения крупных фторорганических молекул. Работа создаёт основу для надёжной интерпретации спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в синтезе новых фторсодержащих фармацевтических препаратов, а также функциональных материалов, где фтор играет ключевую роль в модуляции свойств. Диссертационная работа С.А. Уханева выполнена на современном уровне, вносит заметный вклад в развитие данной области и, несомненно, является актуальной. Текст диссертации изложен по классической схеме и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 225 наименований, и приложения. Работа представлена на 171 странице, содержит 48 рисунков и 22 таблицы.

**В первой главе** (литературном обзоре) автором описывается методология квантово-химических расчётов параметров спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ . В ней рассматриваются современные подходы к вычислению химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия (KCCSB) с участием ядер фтора. Автор анализирует факторы точности: уровень теории (DFT, MP2, CCSD, SOPPA), качество базисных наборов (семейства Попла, Даннинга, Йенсена, Русаковых), влияние сольватационных эффектов (модели PCM, SMD), колебательных поправок (ZPVC) и релятивистских эффектов, включая эффект тяжёлого атома на лёгком ядре (HALA). Подробно обсуждаются особенности расчёта KCCSB  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$ , чувствительность к геометрическому фактору и конформационному состоянию. В приведенном обзоре представлено, что, несмотря на широкое применение вычислительного ЯМР, отсутствуют систематические протоколы, обеспечивающие баланс точности и ресурсоёмкости для фторсодержащих соединений. Заключение главы формулирует задачи исследования по разработке эффективных схем расчёта спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  с учётом всех значимых поправок. Квалифицированный анализ литературы позволил автору сформулировать задачи диссертационной работы.

Имеющиеся по данной главе **замечания** касаются только не вполне корректной кальке с английского - лестница Джейкоба (?) (почему не Иакова, Якова, согласно правилам русского языка?). Кроме того, хотелось бы видеть большее число ссылок на работы основоположника современного вычислительного ЯМР на основе DFT - д-ра В. Г. Малкина.

**Во второй главе** представлены и обсуждены все полученные С.А. Уханевым результаты. Она посвящена разработке и валидации эффективных вычислительных протоколов для расчета параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  на примере широкого круга фторсодержащих соединений: от простейших молекул ( $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{BF}_3$ ) до сложных гетероциклических и йодсодержащих структур. Далее приведены основные результаты, обсуждаемые автором.

**Раздел 2.1** «Квантово-химическое вычисление химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$ ». В подразделе 2.1.1 проведено сравнение двадцати функционалов DFT (включая B3LYP, PBE0, M06-2X,  $\omega$ B97-XD и пр.) для оптимизации геометрии. Эталонном служил метод CCSD. Показано, что наилучшие результаты (наименьшая ошибка по длинам связей F–X) дают функционалы с дисперсионной поправкой: HSE06,  $\omega$ B97-XD и M06-2X. Для оптимизации рекомендованы M06-2X в сочетании с базисами pc-2 или pecG-2.

**В подразделе 2.1.2** исследованы функционалы для расчета химических сдвигов. Лучшим признан гибридный функционал BHandHLYP (CAO 5,24 м.д. относительно CCSD), тогда как M06-2X показал низкую точность. Среди базисов оптимальным оказался специализированный ЯМР-базис Йенсена pcS-3, обеспечивающий высокую точность при умеренных затратах.

**Подраздел 2.1.3** посвящен схемам локально плотного базиса (LDBS), когда качественный базис используется только на атомах фтора, а на остальных — базис меньшего размера. Рекомендована схема pcS-3/pcS-2, которая дает точность, близкую к полному базису pcS-3, при сокращении времени счета. Эффективность схемы продемонстрирована на сложной молекуле перфтор-1,1-дифенилпропан-1-ола.

**В подразделе 2.1.4** проведен конформационный анализ Z- и E-изомеров гем-трифторацетил(бром)алкенов, а также ряда других соединений. Показано, что учет распределения конформеров по Больцману повышает точность расчета химических сдвигов на 2–3 м.д. Подтверждена Z-конфигурация изучаемых алкенов. Кроме того, исследованы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -эффекты заместителей (C, N, O, F, Si, P, S, Cl) на константу экранирования  $^{19}\text{F}$ . Установлены стереохимические зависимости констант экранирования от диэдрального угла, проанализированы вклады неподеленных электронных пар фтора с использованием анализа NBO.

**Подраздел 2.1.5** «Релятивистские эффекты в присутствии атомов йода».

Детально изучен эффект HALA (Heavy Atom on Light Atom) на химические сдвиги  $^{19}\text{F}$ . Показано, что релятивистские поправки могут достигать 4,5 м.д., а их величина неаддитивна и зависит от пространственного расположения неподеленных пар  $\pi$ -типа атома йода. Выявлено, что в транс-изомерах винильных фрагментов эффект HALA значительно выше. Установлено, что влияние релятивистского геометрического фактора (учет релятивистских эффектов при оптимизации геометрии) не превышает 0,9%, чем можно пренебречь.

**Раздел 2.2** «Квантово-химическое моделирование KCCB»

Для ряда фторбензолов проведены расчеты констант спин-спинового взаимодействия ( $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$ ) методами DFT (10 функционалов), SOPPA (MP2, CC2, CCSD) и CCSD. Показано, что для KCCB  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$  оптимальна схема SOPPA(MP2)/pecJ-1, а для KCCB  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  — композитная схема SOPPA(MP2)/CCSD//pecJ-2/pecJ-1, учитывающая корреляционные поправки. Учет сольватационных и колебательных поправок улучшает точность, но ключевую роль играет электронная корреляция. Таким образом, во второй главе разработаны и верифицированы протоколы расчета всех основных спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , установлены стереохимические и релятивистские закономерности, имеющие как фундаментальное, так и прикладное значение.

**Замечания** по данной главе следующие:

**В подразделе 2.1.1** (Рис. 17, также информация может быть найдена на Рис. 2. Автореферата) приведен анализ данных, на основе которого автор делает вывод об обоснованности выбора функционала M06-2X. Одним из критериев выбора был учет поправки на лондоновские дисперсионные взаимодействия. Однако хорошо известные поправки Grimme применимы и к иным известным функционалам, например, B3LYP и PBE0. Более того, учет таких поправок практически не влияет на время расчета. Было бы неплохо провести подобный анализ для окончательной валидации выбора того или иного функционала плотности.

Также интересен следующий вопрос. В диссертационной работе геометрия была оптимизирована методом M06-2X/pc-3 (стр. 61), далее рекомендованы к использованию базисные наборы рсG-2 и рс-2 (стр. 66), а константы экранирования рассчитаны в базисе рсS-3 (стр. 66). Далее был определен лучший функционал BHandHLYP. Не проверено, как использование другой оптимальной геометрии повлияло бы на точность расчетов, показываемую при использовании BHandHLYP. Кроме того, приведенную автором в пользу функционала BHandHLYP ссылку [179] на стр. 68 едва ли можно считать «многими» литературными источниками.

В качестве эталона для сравнения функционалов выбран CCSD, но базис для CCSD не указан.

**Третья глава** была призвана дать исчерпывающее описание используемых в диссертационной работе теоретических подходов и вычислительных инструментов. В целом, диссертант демонстрирует использование современного арсенала квантово-химических методов и программного обеспечения. Однако в главе очень кратко, всего на четырех страницах, приведены основные экспериментальные и теоретические методики, используемые автором. По моему мнению, эта глава написана слишком кратко, не помешало бы привести некоторые детали, а именно, количество машино-часов, требуемых для выполнения расчетов (хотя бы для тех, которые активно обсуждались в тексте диссертации). Не приведены версии используемых программ.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в международных журналах, индексируемых в базах данных SCOPUS и Web of Science, и рекомендованных ВАК РФ, а также 2 тезиса докладов на всероссийских конференциях.

**Достоверность** представленных в диссертации результатов обеспечивается корректным применением современных экспериментальных подходов и программных комплексов, согласованностью экспериментальных данных с теоретическими расчётами, а также их соответствием опубликованным литературным данным.

**Научная новизна и практическая значимость** работы заключаются в следующем. В ходе работы автором впервые проведены систематические квантово-химические расчеты химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  и констант спин-спинового взаимодействия с участием ядра фтора с использованием широкого набора методов. На основе этих расчетов разработаны оригинальные протоколы, обеспечивающие сбалансированное сочетание уровня теории и базисных наборов, что позволяет достичь высокой точности при приемлемых вычислительных затратах. Разработанные расчетные схемы позволяют надёжно интерпретировать спектры ЯМР, устанавливать конфигурацию и конформационное состояние фторсодержащих соединений, что востребовано при целенаправленном синтезе новых материалов. Предложенные методики снижают ресурсоёмкость вычислений, делая высокоточное моделирование доступным для широкого круга исследовательских задач.

**Личный вклад автора** диссертации состоит в участии в постановке всех задач и проведении всех квантово-химических расчетов, анализе полученных результатов, обсуждении результатов и формулировке выводов, написании и оформлении статей.

Диссертационная работа Уханева С.А. представляет собой цельное и законченное научное исследование, выполненное в рамках важного научного направления.

В целом, диссертационная работа ясно изложена, неплохо оформлена, но имеется ряд замечаний, а также пожеланий для дальнейшего развития данного направления:

- 1) Как уже было отмечено ранее, в литературном обзоре иногда встречаются некорректные термины, которые являются калькированными переводами с английского. В списке сокращений аббревиатуры приводятся то на русском, то на английском языке.
- 2) В тексте Автореферата (Стр. 7 и Рис. 3). Автором утверждается, что точность расчета при использовании базисного набора  $\text{resG-2}$  сопоставима с точностью при использовании базиса  $\text{ss-pVQZ}$ . Однако приведенная на Рис. 3 ПСАО, отличающаяся в два раза, едва ли может быть охарактеризована как «сопоставимая».
- 3) Было бы неплохо привести примеры входных файлов, используемых автором.
- 4) Автором часто декларируются лишь качественные оценки производительности, времени расчета и т. д. Однако в данной работе теоретического характера было бы уместно привести количественные оценки, на анализе которых и был сделан выбор тех или иных методов расчета.
- 5) В оглавлении двум разделам соответствует одна страница (126). В приложении к тексту диссертации Таблица А.4 приведена несколько раз с одними и теми же данными.

Указанные вопросы и замечания являются второстепенными и носят скорее уточняющий, технический или дискуссионный характер. Вышеизложенные вопросы не затрагивают сути диссертационного исследования и не ставят под сомнение обоснованность основных положений и выводов диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Уханева Степана Александровича «Квантово-химические расчеты спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторсодержащих соединений различных классов» по актуальности, новизне результатов, их достоверности, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор Уханев Степан Александрович заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:  
кандидат химических наук,  
доцент лаборатории сетевых систем и ИТ-инфраструктуры  
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский  
технический университет»

Петрушенко Игорь Константинович И.К. « 14 » « 04 » 2026 г.

Почтовый адрес:  
664074, Иркутская обл., г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83  
Тел.: +7 9021 718345, электронная почта: igor.petrushenko@istu.edu,  
сайт организации <https://www.istu.edu/>

Подпись к.х.н., И.К. Петрушенко заверяю:

