

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Последние десятилетия характеризуются бурным включением селен- и теллурурганических соединений в различные сферы человеческой деятельности. Производные селена и теллура используются не только в синтезе важных органических веществ, но и служат основой для создания принципиально новых лекарственных препаратов и важных элементов микроэлектроники. Именно в этих областях определяющим фактором является знание точной структуры применяемых соединений. Наиболее важным и информативным методом определения структуры является метод ЯМР, одним из важнейших параметров которого выступает константа спин-спинового взаимодействия ядер селена и теллура с другими магнитными ядрами. Это однозначно определяет актуальность исследования Русакова Ю.Ю., что подтверждается поддержкой данного направления грантами РФФИ (5 грантов) и грантом РНФ.

Характерной особенностью констант спин-спинового взаимодействия является их зависимость от пространственного строения изучаемых молекул, что позволяет их использовать для структурного анализа селен- и теллурурганических соединений.

Рецензируемая диссертация Русакова Ю.Ю. изложена на 342 стр. и включает введение (3 стр.), четыре главы, выводы, список литературы (517 источников), список сокращений (4 стр.) и приложение (31 стр.).

Во введении четко изложена актуальность темы, сформулирована цель работы, представлены данные по научной новизне и практической значимости работы, рассмотрена степень достоверности результатов, их апробация и представление в научной печати.

Первая глава диссертации (63 стр.) содержит известную информацию о теоретических основах расчета констант спин-спинового взаимодействия. Проанализированные литературные источники убедительно показывают эволюцию методов расчета для тяжелых магнитных ядер от нерелятивистских подходов до учета релятивистских эффектов. Обзор написан на очень высоком научном уровне, а приведенные данные однозначно показывают сложность расчетов КССВ с участием ядер селена и теллура.

Результаты собственных исследований изложены в последующих трех главах. Следует особо подчеркнуть удачный выбор автором модельных соединений для исследования, которые включают алифатические предельные, непредельные структуры, циклические системы с атомами халькогена как в цикле, так и боковых цепях, селен- и теллурсодержащие ароматические соединения.

Во второй главе (93 стр.) представлены результаты расчета КССВ Se-H, включая их стереохимические особенности и различные пути передачи. Все результаты этой главы, несомненно, представляют большой теоретический и практический интерес, но наибольшее впечатление производит изучение конформационного строения серии достаточно сложных соединений – селеногликозидов. Эти структуры относятся к производным углеводов, сложности конформационного поведения которых хорошо известны.

В третьей главе (30 стр.) с учетом стереохимического поведения модельных соединений на конкретных примерах рассмотрены КССВ Se-C с учетом релятивистской поправки, которая в среднем составляет около 15 % от экспериментальных значений.

В четвертой главе (49 стр.) рассмотрены КССВ с участием ядер теллура. Для этих исследований автором разработаны специализированные базисные наборы и приводится сопоставление атомов селена и теллура в рассматриваемых расчетных подходах. Впервые изучена возможность высокоточного расчета прямых констант Te-C, который в обязательном порядке требует учета релятивистских эффектов, причем в ряду фосфинхалькогенидов эти эффекты для селена и теллура достаточно хорошо коррелируют между собой (стр. 251), хотя математическую зависимость этой корреляции автор не рассматривает. Помимо фосфинхалькогенидов было бы интересно перенести подобную зависимость и на другие родственные соединения селена и теллура.

Выводы по результатам работы четко сформулированы и полностью отражают суть работы.

Полученные данные базируются на использовании высокоточных расчетов и их достоверность не вызывает сомнений.

Разработанные подходы и полученные данные подробно представлены в научных журналах высокого уровня и апробированы на Российских и международных конференциях в соответствии с требованиями п. 13 Положения о порядке присуждения ученых степеней. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Знакомство с диссертацией Русакова Ю.Ю. не дает поводов для принципиальной критики работы. Тем не менее, можно указать ряд вопросов и замечаний, которые возникли при прочтении:

1. Утверждение автора во введении о высокой токсичности теллуруорганических соединений даже в низкой концентрации нельзя считать абсолютно достоверным, т.к. многие исследователи признают, что их повышенная токсичность является преувеличенной.
2. Сравнивая литературные подходы (глава 1) к расчету КССВ автор практически не приводит конкретные химические примеры, которые могли бы наглядно показать совершенствование развиваемых методов.
3. Из литературного обзора, в котором рассматриваются двухкомпонентный и четырехкомпонентный уровни расчетов, не очевидны преимущества более сложного уровня (стр. 14, 16, 41 и далее). Возникает вопрос: почему не использованы более простые приближения?
4. На стр. 93, когда автор переходит от диметилселенида и диэтилселенида к 1,3-диселенанам и 1,2-диселенолану, он показывает практическую ценность 1,3-диселенанов (приведено 7 источников), но совершенно не рассматривает в этом отношении 1,2-диселенолан, хотя это соединение также используется в органическом синтезе, например, для получения селенсодержащих каликс-ареновых соединений [Zeng X. et al. *Tetrahedron Lett.* – 2002. – V. 43. – P. 131] и сшитых селеновыми мостиками циклодекстринов с гидрофобными полостями [Yu L. et al. *J. Org. Chem.* – 1999. – V. 64. – N 21. – P. 7781].
5. Представленные на стр. 120 модели селенсодержащих гликозидов имеют такую особенность, что для соединений **19** и **20** энергетически более выгодным является более “зажатый” конформер **B**, а для соединения **18** с меньшим по объему заместителем немного более выгоден конформер **A**. Ясно, что эти данные получены по результатам расчета, но они, несомненно, требуют физико-химической интерпретации.

В работе практически отсутствуют грамматические и стилистические ошибки, но можно отметить некоторые места (стр. 10, 63, 68, 100, 119, 215, 219), на которых встречаются незначительные погрешности.

Представленные вопросы и замечания не влияют на очень хорошее впечатление о работе, в которой решена важная теоретическая задача в области физической химии – квантово-химическое исследование констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер селена и теллура для

детального изучения структуры соединений, содержащих эти элементы. Диссертация соответствует п.п. 9-11 «Положения о порядке присуждения ученых степеней (постановление № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями от 20 марта 2021 г.). Соискатель Русаков Ю.Ю. достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

20.05.2022 года

Официальный оппонент:

Профессор кафедры «Техносферная
безопасность»

ФГБОУ ВО Иркутский государственный
университет путей сообщения,
доктор химических наук (02.00.08)
доцент

Наталья Владимировна Руссавская

ул. Чернышевского, 15,
Иркутск, 664074
тел. 8-908-63-97-59
e-mail:
rusnatali64@yandex.ru

