

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации

Уханева Степана Александровича

«Квантово-химические расчеты спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторсодержащих соединений различных классов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Работа Уханева Степана Александровича посвящена разработке эффективной методологии квантово-химических расчетов спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  для надежного и экспрессного определения стереохимического строения фторсодержащих соединений различных классов.

Представленная диссертационная работа посвящена решению одной из ключевых и наиболее вычислительно сложных задач современной квантовой химии – высокоточных расчетов спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Не вызывает сомнений, что данная работа актуальна, поскольку химия фтора в настоящее время демонстрирует впечатляющее развитие, являясь фундаментной основой для широкого круга промышленных применений, от инновационных материалов до жизненно важных фармацевтических препаратов. Атом фтора, благодаря своему уникальному сочетанию свойств – небольшому размеру, высокой электроотрицательности, прочной ковалентной связи и наличию трех неподеленных электронных пар – признан бесценным инструментом для направленной модуляции физических и химических характеристик органических молекул. Именно эти свойства позволяют целенаправленно изменять липофильность, реакционную способность и даже конформационные предпочтения соединений, что имеет колоссальное значение для практического применения. Кроме того, введение фтора открывает новые горизонты в материаловедении, способствуя созданию инновационных жидких кристаллов, красителей, полимеров и полупроводников с улучшенными характеристиками.

Важно подчеркнуть, что, несмотря на очевидные преимущества фторирования, точное определение оптимального положения атома фтора в целевой молекуле и понимание его комплексного влияния на молекулярную конформацию (например, через гош-эффект, стабилизированный гиперконъюгацией) и реакционную способность остается сложной научной задачей. Это требует всесторонних и глубоких исследований взаимосвязей структуры и активности, а также постоянной модернизации синтетических методологий для обеспечения более легкого доступа к широкому спектру фторированных соединений в мягких условиях. Современные аналитические методы, такие как высокочувствительная  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопия, играют здесь ключевую роль.

Несмотря на достигнутый прогресс в вычислительных технологиях и развитии теоретических подходов, надежное предсказание магниторезонансных параметров, имеющих решающее значение для структурного анализа, отнесения конфигураций, конформационного анализа и изучения стереоэлектронных эффектов, по-прежнему остается ресурсоемким процессом. Особую сложность представляют расчеты ЯМР  $^{19}\text{F}$ , требующие учета множества факторов, таких как электронная корреляция, специальные базисные наборы, эффекты среды,

колебательные и релятивистские поправки. Высокая вычислительная стоимость таких расчетов существенно ограничивает их повсеместное применение, несмотря на исключительную важность  $^{19}\text{F}$  ЯМР в исследовании фторсодержащих соединений.

Таким образом, разработка эффективных и точных методик для моделирования спектральных характеристик ЯМР  $^{19}\text{F}$  является чрезвычайно актуальной задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение.

Соискателем продемонстрирована существенная научная новизна:

1. Впервые проведены систематические расчеты химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  и констант спин-спинового взаимодействия для широкого ряда фторсодержащих соединений с использованием различных высокоуровневых теоретических методов (DFT, приближение поляризационного пропагатора второго порядка, метод связанных кластеров).

2. Глубоко проанализированы и оценены факторы, влияющие на точность расчетов, включая выбор уровня теории, базисных наборов, сольватационных и релятивистских эффектов.

3. Предложены и обоснованы оригинальные, сбалансированные протоколы расчета, сочетающие высокий уровень теории с оптимизированными базисными наборами (включая перспективный подход локального плотного базисного набора), что позволяет существенно снизить вычислительную ресурсоемкость при сохранении высокой точности.

4. Установлены и обобщены взаимосвязи между магниторезонансными параметрами и стереохимическими характеристиками фторсодержащих органических соединений, а также детально изучено влияние геометрического фактора и релятивистских эффектов на параметры ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

Работа обладает высокой теоретической и практической значимостью. Теоретическая значимость заключается в получении фундаментальной информации о влиянии стереохимических и электронных эффектов на спектральные характеристики фторсодержащих соединений. Практическая значимость работы определяется разработкой эффективных и доступных методик, которые позволят исследователям существенно ускорить и упростить процесс структурного анализа фторсодержащих соединений с использованием ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Разработанные протоколы расчетов способны стать ценным инструментом для широкого круга химиков, занимающихся синтезом и исследованием фторорганических соединений, ускоряя процесс открытия новых материалов, лекарственных препаратов и агрохимикатов.

По материалам автореферата возникли следующие вопросы:

1. Упоминается, что "только 4 функционала демонстрируют малые отклонения от значений CCSD (ПСАО менее 0,4 %), причем три из них (HSE06,  $\omega$ B97-XD и M06-2X) включают дисперсионную поправку". Возникает вопрос: По какому критерию был сделан окончательный выбор, если несколько функционалов демонстрируют сравнимые малые отклонения? Была ли проведена дополнительная валидация этого выбора для других типов соединений, помимо тех, что послужили основой для сравнения с CCSD?

2. В работе установлено, что функционал BHandHLYP показал наилучшую точность для расчета химических сдвигов фтора, в то время как современный и надежный для геометрии M06-2X оказался неприемлемым. Чем, по мнению автора,

обусловлена такая высокая чувствительность констант экранирования фтора именно к доле точного (HF) обмена?

3. В качестве референсных значений использовались данные уровня CCSD. Однако для ядер с высокой электронной плотностью и значительными корреляционными эффектами, таких как фтор, зачастую критически важен учет тройных возбуждений — уровень CCSD(T). Оценивалась ли автором достаточность уровня CCSD для создания эталонной выборки и не может ли это вносить систематическую погрешность в оценку функционалов DFT?

4. При упоминании специализированных базисов Йенсена (pcS-*n*) стоит подчеркнуть, что они оптимизированы именно под расчет констант экранирования, что объясняет их высокую эффективность по сравнению со стандартными наборами Даннинга или Попла. Это усилило бы доказательную базу автора о необходимости использования "согласованных по свойству" базисов.

5. Для бромсодержащих соединений (80-85) применена схема LDBS с базисом pcSseg-2 на атоме Br. Базисы семейства "seg" (segmented) ранее не упоминались в автореферате. Требуется более детальное пояснение, что представляет собой базис pcSseg-2, почему он был выбран для атома брома, и на каком основании он был интегрирован в схему LDBS с другими базисами Йенсена (pcS-2).

Отмеченные недостатки автореферата не снижают ценность исследования, проведенного Уханевым С.А. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Результаты работы, несомненно, имеют научную новизну, теоретическую и практическую значимость.

Диссертационная работа «Квантово-химические расчеты спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторсодержащих соединений различных классов» соответствует требованиям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции 2023 г.), а ее автор, Уханев Степан Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Профессор кафедры «Химии и биотехнологии имени В.В. Тутуриной» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (664074, Иркутская обл., г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, телефон +7(3952)405-277, электронная почта: lebedeva@istu.edu, сайт организации <https://www.istu.edu/>), доктор химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

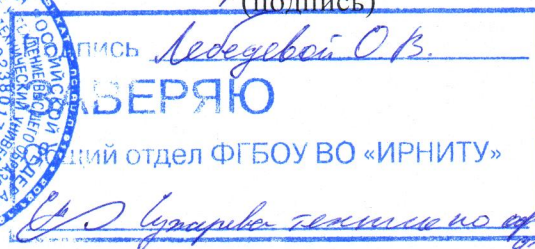
Лебедева Оксана Викторовна

06.04.2026 года

Подпись О.В. Лебедевой удостоверяю.



*Lebedeva*  
(подпись)





Специалист по управлению  
персоналом 1 категории