

Отзыв

на автореферат диссертации Уханева Степана Александровича
«Квантово-химические расчеты спектральных параметров ЯМР ^{19}F фторсодержащих соединений различных классов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа Уханева Степана Александровича посвящена поиску оптимальных стратегий предсказания параметров ЯМР ^{19}F фторсодержащих органических соединений методами квантовой химии. Такие соединения на сегодня весьма распространены и применяются в самых разных областях, от технологии полимеров, до фармацевтики и биомедицины. Фтор не распространен в живой природе, соответственно, практически все фторсодержащие соединения являются синтетическими, структура их весьма разнообразна, а наиболее эффективным и востребованным физическим методом исследования для них является метод ЯМР, в силу особых свойств ядра ^{19}F . В то же время, специфические особенности фтора, его электронных эффектов, затрудняют интерпретацию спектров ЯМР ^{19}F . В связи с этим совершенствование квантово-химических методов моделирования параметров ЯМР фтора приобретает актуальность.

Уже само наличие атома фтора в составе органической молекулы часто является фактором, осложняющим любой квантово-химический расчет. Сложность задачи потребовала от Уханева С. А. с самого начала подойти к исследованию систематически. Автор начал свою работу с поиска надежного, и в то же время ресурсно-эффективного метода расчета равновесной геометрии, перепробовал пару десятков разных базисных наборов и функционалов DFT, при этом не пройдя мимо проблемы конформационного состава объектов, подверженных конформационному обмену.

Перейдя к оптимизации методик расчета химических сдвигов, автор снова провел верификацию ряда базисных наборов и функционалов, поскольку одни и те же расчетные методы не одинаково хорошо подходят для предсказания геометрических параметров и магнитных свойств. Этот факт имеет объективную причину: для предсказания геометрии требуется хорошее воспроизведение электронной плотности на расстояниях порядка длины химической связи, для магнитного экранирования – по всей электронной сфере, а для спин-спинового взаимодействия – в точках нахождения ядер взаимодействующих атомов. При

этом Уханев С. А. не забыл учесть релятивистские эффекты для соединений, содержащих тяжелые атомы, оценил величины колебательных поправок, опробовал применимость локально-плотных базисных схем (LDBS). Наиболее сложными, ресурсоемкими и "капризными" для квантовой химии являются расчеты констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), требующие не только специальных базисных наборов, воспроизводящих электронную плотность в точке ядра, но, как правило, и явный учет электронной корреляции. В направлении оптимизации расчетов КССВ автор диссертации также добился хороших результатов.

Кроме собственно задач квантово-химического моделирования спектров ЯМР ^{19}F с целью облегчения интерпретации спектров, Уханев С. А. отдельно рассмотрел природу взаимосвязи спектральных параметров со стереохимическими эффектами и электронными эффектами от других заместителей.

Автореферат Уханева Степана Александровича производит хорошее впечатление в плане значительного объема проведенной работы и систематизации результатов. Работа выполнена на современном уровне. Результаты, несомненно, будут востребованы в практике интерпретации спектров ЯМР ^{19}F .

К недостаткам автореферата можно отнести часто попадающиеся стилистически некорректные обороты, специфические жаргонные слова, фонетические кальки с англоязычных терминов, не общепринятые в русском литературном языке. Ощущается также некоторая недосказанность в разделе "Выводы", как будто соискатель формулировал выводы в спешке. Что, впрочем, практически не затрудняет восприятие фактического материала и не служит поводом для сомнений в достоверности результатов.

В качестве пожелания я бы высказал следующее.

Для ряда объектов Уханев С. А. рассчитал колебательные поправки к константам магнитного экранирования, вклад которых оценил как существенный. Известно, что такие эффекты, как температурная зависимость химических сдвигов (весьма существенная для атомов фтора), и изотопные сдвиги, также имеют колебательную природу. Интересно было бы узнать, не пробовал ли Уханев С. А. сопоставить рассчитанные колебательные поправки с параметрами экспериментальной температурной зависимости химических сдвигов, и что получилось?

Диссертационная работа Уханева Степана Александровича соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013. Уханев Степан Александрович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки).

Сальников Георгий Ефимович,

старший научный сотрудник Лаборатории магнитной радиоспектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Новосибирского института органической химии
им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
Адрес: Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, д.9
Телефон:(383)330-88-50
Факс:(383)330-97-52
e-mail: benzol@nioch.nsc.ru

дата: 23.04.2026

Подпись с.н.с. ЛМР Сальникова Г. Е. заверяю:

Ученый секретарь, к.х.н.



Р. А. Бредихин