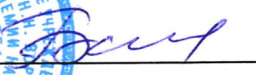


УТВЕРЖДАЮ

Временно исполняющий обязанности  
директора Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Новосибирский институт органической  
химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения  
Российской академии наук, доктор физико-  
математических наук, профессор



 Е. Г. Багрянская

«21» апреля 2026 г.

Отзыв ведущей организации 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 Уханева С.А. посвящена разработке оригинальных методик квантово-химических расчётов спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и их тестированию на конкретных задачах. **Актуальность работы** обусловлена, с одной стороны, возрастающим спросом на создание новых фторорганических соединений для производства функциональных материалов, агрохимикатов, красителей, лекарственных препаратов, а с другой – проблемой утилизации фторсодержащих отходов, загрязняющих окружающую среду. В обоих случаях первоочередной задачей является идентификация и установление строения фторорганического соединения. Одним из основных инструментов структурных исследований органических соединений является спектроскопия ЯМР. Однако интерпретация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  часто сложна, особенно для полифторсодержащих соединений. В этих случаях определить строение целевой молекулы помогает сравнение экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов. Непрерывное повышение компьютерных мощностей и развитие методов квантовой химии стимулирует поиски всё более эффективных теоретических подходов.

**Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.** Особенностью поискового исследования Уханева С.А. является сочетание теоретических методов разного уровня (теории функционала плотности, приближения поляризационного пропагатора второго порядка и метода связанных кластеров) при проведении систематических расчетов химических сдвигов ядер  $^{19}\text{F}$  и констант спин-спинового взаимодействия с участием ядер  $^{19}\text{F}$ . Пошаговое

сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными или результатами расчётов более высокого уровня позволило автору предложить новые комбинированные (сочетающие уровень теории и базисный набор) схемы для расчётов равновесной геометрии фторсодержащих органических молекул и их спектральных параметров ЯМР. Показано, что заметное повышение точности расчетов, а также снижение времени вычислений может быть достигнуто применением подхода локально плотного базисного набора. Расширены представления о влиянии на параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  конформационного разнообразия изучаемой молекулы. Впервые выполнено систематическое исследование влияния релятивистских эффектов, вызванных присутствием в молекуле тяжёлых атомов  $^{53}\text{I}$ , на химические сдвиги ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

Эффективные расчётные схемы, предложенные диссертантом, и полученная с их помощью новая информация о проявлении структурных и электронных эффектов в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  могут быть **востребованы широким кругом специалистов**, работающих с фторорганическими соединениями и проводящих их идентификацию с помощью спектроскопии ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

Диссертационная работа С.А. Уханева представляет собой законченное, цельное исследование. Она состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 225 наименований. Диссертация включает 48 рисунков, 22 таблицы и приложение, содержащее дополнительно 6 таблиц и один рисунок. Общий объем составляет 171 страницу.

Во **введении** отмечена значимость органической химии фтора и её продуктов для современного мира, обоснована актуальность работы, отражена степень разработанности темы, сформулированы цели и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Оценены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов и их достоверность.

**Глава 1** представляет собой обзор литературных источников, посвященных проблемам, возникающим при исследовании фторсодержащих органических соединений методом спектроскопии ЯМР  $^{19}\text{F}$  и роли квантовой химии в решении этих проблем. Приводятся примеры структурных задач, решённых с опорой на квантово-химические расчёты химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Обсуждается эффективность расчётных методов и подходов, анализируются факторы, влияющие на результаты расчётов. Отсутствие единого оптимального подхода определило **основную задачу** диссертационной работы – «разработка эффективных методик высокоточного квантово-химического расчета спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  с целью их использования в структурных исследованиях фторсодержащих соединений».

Собственно результаты диссертационной работы С.А. Уханева обсуждаются в **главе 2**. Здесь следует отметить логичную схему проведенных исследований и большой объем выполненной вычислительной работы.

**Раздел 2.1** посвящен разработке методики расчетов химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторсодержащих органических соединений. Объектами исследования стали двадцать соединений разных классов. Целью начального этапа (2.1.1) был выбор обменно-корреляционного функционала ДФТ, дающего при расчёте равновесных геометрий параметры, наиболее близкие к данным CCSD расчетов. Из двадцати протестированных функционалов лучшим оказался M06-2X, использование которого в сочетании с базисными наборами rccG-2 Русаковых и rc-2 Йенсена рекомендовано для оптимизации геометрии фторорганических соединений в рамках метода ДФТ. Предложенная схема обеспечивает баланс между точностью расчета и вычислительными затратами.

Сопоставление результатов расчётов методом ДФТ с данными CCSD расчетов (2.1.2) также позволило диссертанту рекомендовать функционал BHandHLYP и базисный набор rcS-3 для расчетов химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$ . На следующем этапе (2.1.3) показана эффективность применения подхода локально плотного базисного набора (LDBS) при расчете химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  в соединениях среднего и большого размера.

На примере расчётов химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  для 30 разнообразных фторсодержащих соединений показано, что предложенная автором схема расчетов приводит к лучшему согласию рассчитанных и экспериментальных величин по сравнению с методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd), часто используемым в литературе.

Подраздел 2.1.4 посвящён расчётам параметров спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в случае соединений, молекулы которых имеют более одной конформации. Для ряда гем-трифторацетил(бром)алкенов показано, что учет конформационного состава исследуемого соединения в рамках распределения Больцмана улучшает описание экспериментальных величин химических сдвигов.

Для соединений трёх модельных рядов F-X, F-CH<sub>2</sub>-X и F-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-X, X = CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, F, SiH<sub>3</sub>, PH<sub>2</sub>, SH и Cl изучено влияние заместителей на значения химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  в зависимости от удалённости заместителя. Оценены величины  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -эффектов. Для ряда молекул выявлена зависимость константы экранирования  $^{19}\text{F}$  от угла поворота заместителя, находящегося в удалённом  $\gamma$ -положении к атому фтора (стереохимическая зависимость  $\gamma$ -эффекта).

В подразделе 2.1.5 на примере фторорганических соединений, содержащих один и более атомов йода,  $^{127}\text{I}$ , впервые изучено влияние релятивистских факторов на ЯМР-спектры  $^{19}\text{F}$ , а именно – эффект “heavy atom on light atom (HALA)”. Показана неаддитивность эффекта и его зависимость от расположения атома(ов) йода в молекуле относительно рассматриваемого атома фтора. Разработан алгоритм расчетов химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  в соединениях, содержащих атомы йода, не предполагающий включение релятивистских эффектов на стадии оптимизации геометрии. Дана рекомендация всегда использовать релятивистский уровень теории при расчетах химических сдвигов фтора в соединениях,

содержащих атомы йода, поскольку, эффект HALA, в среднем имея умеренную величину, может быть значительным в отдельных случаях.

В разделе 2.2 анализируются результаты расчетов констант спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$  для полного ряда фторзамещенных бензолов. Расчёты выполнены на различных уровнях теории: ДФТ, модели связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) и подхода поляризационного пропагатора второго порядка (SOPPA) с амплитудами, рассчитанными методами MP2, CC2 и CCSD. Подобраны базисные наборы, проанализирован вклад сольватационных, колебательных и корреляционных поправок. Учёт последних позволяет повысить точность расчета всех типов КССВ с участием атомов фтора.

Показано, что результаты DFT несколько уступают данным, полученным с использованием методов, основанных на волновой функции. Для описания КССВ разного типа,  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  и  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$ , рекомендованы функционалы: M06-2X, KT3 и PBE0, соответственно. Предложены комбинированные схемы SOPPA/ CCSD, предполагающие вычисление базового значения КССВ на уровне SOPPA и его корректировку добавлением корреляционного вклада, оцененного как разность значений, полученных в расчётах методами CCSD и SOPPA с использованием базисных наборов меньшей размерности. Этим достигается компромисс между ресурсоемкостью и точностью вычислений.

Глава 3 представляет собой краткое описание деталей расчетов, в ней содержатся все необходимые сведения для воспроизведения результатов и оценки их достоверности. Указано, на каких компьютерах, по каким программам и какими методами проводились расчеты. Описаны подходы для пересчета теоретически рассчитанных абсолютных констант экранирования ядер  $^{19}\text{F}$  в шкалу химических сдвигов ЯМР и их последующего сравнения с экспериментом.

Представленной работе свойственны логичность и убедительность изложения материала в целом. Однако конкретные формулировки избыточны **стилистическими погрешностями** разного типа. Особенно много их в первой главе (обзоре литературы), что, по-видимому, связано с использованием машинного перевода. Ниже приведено лишь несколько примеров:

1). Стр. 58: «При анализе результатов квантово-химических исследований для расчета спектральных параметров фтора было отмечено отсутствие систематизации проводимых результатов (*нарушение лексической сочетаемости слов, «проводимые исследования», но: «полученные результаты»*)».

2). Стр. 65: «Поведение сходимости разных семейств базисных наборов к идеальной теоретической геометрии различно (*лексическая неполнота высказывания приводит к ложному представлению о сходимости базисного набора к геометрии*)...».

3). Стр. 81: «Сопоставление экспериментальных и рассчитанных данных показывает, что предложенная схема I обладает меньшим отклонением по

сравнению со схемой II» (речь должна идти не об «отклонении схем», а об отклонении расчётных значений от экспериментальных).

4). Можно только догадываться о смысле таких выражений, как: «пространственные взаимодействия эксперимента» (стр. 13), «методологические аспекты химических сдвигов фтора» (стр. 23), «зависимость геометрических характеристик от расчетных значений констант экранирования (стр. 25)», «ядерная защита самого тяжелого атома» (стр. 56), «химические элементы фтора», «измерения, полученные с помощью релятивистских методов DFT» (стр. 58) и т.п.

5). Стилистические ошибки присущи и тексту Автореферата, напр.: «Таким образом, определив наилучший обменно-корреляционный функционал, далее был рассмотрен вопрос об...» (неправильное использование деепричастного оборота).

6). Нельзя не отметить и неоправданное словообразовательное калькирование терминов с английского языка, например: протокол, аугментация, композитный. Использование подобных терминов является профессиональным жаргоном, так как приданные этим словам лексические значения не закреплены в словарях.

Многочисленные погрешности изложения затрудняют восприятие материала диссертации и заставляют обращаться непосредственно к публикациям. Однако представленный в диссертации иллюстративный материал информативен и понятен. Очевидно, что Уханев С.А. выполнил большой объём квантовохимических расчётов и провел тщательный анализ полученных данных, доказав эффективность предложенных расчетных схем.

### **Вопросы и замечания по существу и оформлению работы**

1. В литературе имеются примеры быстрого и точного прогнозирования сдвигов  $^{19}\text{F}$  для фторорганических соединений с применением метода линейного масштабирования, использование которого не требует сложных вычислений. Расчёты «обучающего набора» и целевых молекул могут быть выполнены самыми простыми квантовохимическими методами, поскольку систематические ошибки устраняются масштабирующим коэффициентом. В чём состоит преимущество выбранного диссертантом альтернативного подхода – создания комбинированных расчётных алгоритмов?

2. На стр. 81-83 результаты предложенной диссертантом схемы расчетов равновесной геометрии и химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  фторсодержащих органических соединений сопоставляются с данными расчётов B3LYP/6-311G++(3df,3pd). Было бы полезно сопоставить временные затраты на проведение этих расчётов. Параметры корреляции экспериментальных и теоретических химических сдвигов  $^{19}\text{F}$  при использовании метода B3LYP хуже. Однако особенно далеко от корреляционной прямой отстоит всего одна точка. Какому именно соединению она отвечает, и чем обусловлено это отклонение? Как изменятся параметры корреляции, если выпадающую точку убрать из рассмотрения?

3. В работе J.-D. Chai, M. Head-Gordon. Phys.Chem.Chem.Phys. 10, 6615 (2008) предложен функционал  $\omega\text{B97X-D}$ . В диссертации название этого функционала приводится неточно:  $\omega\text{B97XD}$  (стр. 21, 24) или  $\omega\text{B97-XD}$  (стр. 39 и далее).

4. Среди функционалов  $\omega$ B97X-D, CAM-B3LYP, HSE06 и M06-2X, упомянутых в диссертации как функционалы с дисперсионной поправкой, поправку на дальнедействующие дисперсионные взаимодействия (поправку Grimme) содержит только  $\omega$ B97X-D.

5. Стр 85: несоответствие нумерации соединений в тексте и таблице. В тексте речь идет о соединениях **50-59**: «... Для первых шести соединений **50-55** были рассмотрены .... Результаты ... представлены в таблице 11». Таблица 11: «Конформационный анализ соединений **80-85**».

6. Лаконичность **выводов** можно отнести к достоинствам представленной диссертации. Однако стоило бы добавить: запятую в вывод 1; указания на то, для чего установлена стереохимическая зависимость (вывод 4) и какой именно параметр сопоставляется с экспериментальными данными (вывод 5).

Отмеченные недостатки изложения полученных результатов, хотя и многочисленны, не носят принципиального характера и не перечёркивают научную значимость работы, что позволяет дать ей общую **положительную оценку**.

Представленная диссертация Уханева С.А., последовательно развивает оригинальные подходы к расчетам спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , демонстрируя их эффективность на примере конкретных исследований. Современные методы квантовой химии используются в тесной связи с данными экспериментов, что обеспечивает **достоверность** полученных **результатов** и **обоснованность**, сформулированных на их основе, **выводов** и заключений. Как результаты, так и выводы соответствуют заявленным целям и задачам.

Работа соответствует пп. 1 и 10 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия, химические науки. Её основные результаты представлены в 7 научных публикациях, в том числе 6 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и прошли апробацию на Всероссийской научной конференции с международным участием, что нашло отражение в опубликованных тезисах доклада.

В диссертации отсутствуют заимствованные материалы без ссылок на авторов и, в случае работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов. **Автореферат** диссертации отражает её основное содержание (за исключением сведений, представленных в обзоре литературы) и позволяет ознакомиться с основными результатами.

На основании изложенного считаем, что диссертационная работа Уханева С.А. «Квантово-химические расчеты спектральных параметров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторсодержащих соединений различных классов» по актуальности выбранной темы, объему и уровню выполненных исследований, а также научной новизне полученных результатов, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями и дополнениями (пп. 9-14), а ее автор,

Уханев С.А, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия» (химические науки).

Диссертация Уханева С.А. обсуждена на совместном заседании лаборатории электрохимически активных соединений и материалов (ЛЭАСМ) и специалистов по ЯМР спектроскопии из Лаборатории магнитной радиоспектроскопии (ЛМР) (протокол № 2 от 06 апреля 2026 г.).

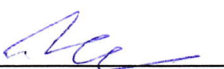
Отзыв подготовили:

Щёголева Людмила Николаевна  
Ведущий научный сотрудник Лаборатории электрохимически активных соединений и материалов НИОХ СО РАН,  
доктор химических наук,  
02.00.04 – «физическая химия»,  
старший научный сотрудник  
и

Береговая Ирина Владимировна  
Старший научный сотрудник Лаборатории электрохимически активных соединений и материалов НИОХ СО РАН,  
доктор химических наук,  
1.3.17. – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН),  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9,  
Тел.: (383) 330-88-50,  
E-mail: [benzol@nioch.nsc.ru](mailto:benzol@nioch.nsc.ru).

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

 Л.Н. Щёголева

Дата 21.04.2026

 И.В. Береговая

Дата 21.04.2026

Подпись д.х.н. Л.Н Щёголевой, подпись д.х.н. И.В. Береговой заверяю



Специалист по кадрам

Дата 21.04.2026





Стоянова Елена Сергеевна