

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.2.306.4,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ИРКУТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 13 мая 2026 г., № 39

О присуждении Уханеву Степану Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Квантово-химические расчеты спектральных параметров ЯМР ^{19}F фторсодержащих соединений различных классов» по специальности 1.4.4 Физическая химия принята к защите «18» февраля 2026 года, протокол № 37, диссертационным советом Д 24.2.306.4 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, приказы Минобрнауки России №1110/нк от 20.11.2019 г и № 561 от 03.06 2021 г.

Соискатель Уханев Степан Александрович, 28 апреля 1998 года рождения, в 2021 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО «ИрНИТУ») (магистратура), в 2025 г. соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» (ФГБУН ФИЦ ИрИХ СО РАН).

Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования РФ. Диссертация выполнена в лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель - кандидат химических наук Федоров Сергей Владимирович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», лаборатория ядерного магнитного резонанса, научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Латыпов Шамиль Камильевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, лаборатория радиоспектроскопии, главный научный сотрудник;

2. Петрушенко Игорь Константинович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», лаборатория сетевых систем и ИТ-инфраструктуры, доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск) – в своем положительном заключении, подписанном Людмилой Николаевной Щеголевой, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником и Ириной Владимировной Береговой, доктором

химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории электрохимически активных соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук» указала, что представленная работа С.А. Уханева последовательно развивает оригинальные подходы к расчетам спектральных параметров ЯМР ^{19}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, которые соответствуют заявленным целям и задачам. Практическая значимость работы заключается в создании универсального и предиктивного инструмента, позволяющего существенно повысить эффективность, достоверность и экспрессность структурной идентификации фторсодержащих органических соединений, востребованных в ключевых отраслях промышленности.

Ведущая организация считает, что диссертационная работа Уханева Степана Александровича по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, объему и уровню проведенных исследований полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а ее автор, Уханев Степан Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Соискатель имеет 7 опубликованных работ, все по теме диссертации, из них 6 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий Минобрнауки России и Белый список научных журналов (из них 1 – в журнале УБС1, 5 – в журналах УБС2). Общий объём научных работ составляет 85 страниц. Вклад автора в эти работы: разработка методологического подхода, непосредственное выполнение квантово-химических расчётов спектральных параметров (ЯМР) фторсодержащих молекулярных систем, сравнительный анализ расчётных и экспериментальных данных, установление корреляций между электронной структурой соединений и их спектральными характеристиками, подготовка первичных научных данных, оформление результатов и написание разделов публикаций, посвящённых квантово-химическому моделированию.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Fluorine spin–spin coupling constants of pentafluorobenzene revisited at the ab initio correlated levels / **S.A. Ukhanev**, S.V Fedorov, Y.Y Rusakov, I.L. Rusakova, L.B. Krivdin // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2022. – Vol. 60, № 9. – P. 901–914.
2. **Ukhanev, S. A.** Stereochemical dependence of substituent γ -effects in the ^{19}F NMR shielding constants / S.A. Ukhanev, S.V Fedorov, L.B. Krivdin // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2022. – Vol. 60, № 9. – P. 869–876.
3. Computational protocols for the ^{19}F NMR parameters. Part 2: Fluorobenzenes / **S.A. Ukhanev**, S.V Fedorov, Y.Y Rusakov, I.L. Rusakova, L.B. Krivdin // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2023. – Vol. 266. – P. 110093.
4. **Ukhanev, S. A.** Computational ^{19}F NMR of trifluoromethyl derivatives of alkenes, pyrimidines, and indenes / S.A. Ukhanev, S.V Fedorov, L.B. Krivdin // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2023. – Vol. 61, № 5. – P. 306–317.
5. Rusakova, I. L. On the relativistic effects on ^{19}F nuclear magnetic resonance chemical shifts in the presence of iodine atoms / I.L. Rusakova, **S.A. Ukhanev**, Y.Y Rusakov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2023. – Vol. 271. – P. 110188.
6. **Ukhanev, S.A.** A Quest for Effective ^{19}F NMR Spectra Modeling: What Brings a Good Balance Between Accuracy and Computational Cost in Fluorine Chemical Shift Calculations? / S.A. Ukhanev, I.L. Rusakova, Y.Y Rusakov // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2025. – Vol. 26, № 13. – P. 6930.

На диссертацию и автореферат поступили 6 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы получены от специалистов:

1. Артемьева А.В., д-ра хим. наук, гл. науч. сотр. лаб. металл-органических координационных полимеров ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН» (г. Новосибирск). **Вопросы и замечания:** Принципиальных замечаний к работе нет, однако, имеется одно пожелание к разделу, посвященному релятивистскому эффекту тяжелого атома на параметры ЯМР ^{19}F . Исследование выполнено на органических молекулах, где атомы I и F разделены цепочкой из 1–4 атомов углерода. Для большей полноты работы, вероятно, имело смысл также проанализировать системы с прямой связью F–тяжелый атом. Например, фториды тяжелых р-элементов или очень популярные в химии перфторотеллуратные производные ($-\text{OTeF}_5$), для которых характерны большие КССВ $^{125}\text{Te}-^{19}\text{F}$ (> 3000 Гц) и достаточно интересные спектры ЯМР ^{19}F (*Chem. Rev.* 2025, 125, 9140, см. Figure 2).

2. Сальникова Г.Е., ст. науч. сотр. лаб. магнитной радиоспектроскопии ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН» (г. Новосибирск). **Вопросы и замечания:** (1) к недостаткам можно отнести часто попадающиеся стилистически некорректные обороты, специфические жаргонные слова, фонетические кальки с англоязычных терминов, не общепринятые в русском литературном языке. (2) 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?

3. Ключкова В.В., д-ра хим. наук, профессора кафедры медицинской физики ФГАОУ ВО «Казанский федеральный университет» (г. Казань). **Вопросы и замечания:** отсутствуют.

4. Козленко А.С., канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. специального органического синтеза НИИ Физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону). **Вопросы и замечания:** (1) В автореферате не раскрыты критерии выбора функционалов и базисных наборов для проведения их сравнительного анализа. Было бы не лишним привести аргументацию на этот счет. (2) В разделе 1.1. автореферата автор делает заключение, что оптимальными для проведения оптимизации структур являются базисные наборы resG-2 или rs-2 , однако, в разделе 1.4. оптимизация проводится с использованием ss-rVQZ без пояснения причины смены базисного набора и обсуждения ограничений модели, подобранной в более ранних разделах. (3) Не очевидны мотивы маркировки различными цветами семейств базисных наборов (рис. 3 и 5). На мой взгляд, логичнее было бы ранжировать их, например, по степени предпочтительности, а не принадлежности к конкретному семейству. Либо же дать пояснение, почему сделан акцент именно на данном аспекте. (4) Планируется ли в дальнейшем исследование влияния эффектов применяемой модели сольватации в данном контексте? Этот момент представляется также достаточно важным.

5. Руссавской Н.В., д-ра хим. наук, профессора кафедры «Техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения» (г. Иркутск). **Вопросы и замечания:** на рис. 12 (стр. 12) представлены абсолютные отклонения расчетов химических сдвигов ^{19}F ряда ненасыщенных конформеров, при этом наибольшие отклонения наблюдались для соединений 84, 85, содержащих тиенильный заместитель. Может ли автор как-то интерпретировать эти результаты?

6. Лебедевой О.В., д-ра хим. наук, профессора кафедры «Химии и биотехнологии имени В.В. Тутуриной» ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (г. Иркутск). **Вопросы и замечания:** По какому критерию был сделан окончательный выбор функционала, 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 VHandHLYP показал наилучшую точность для расчета химических сдвигов фтора, в то время как современный 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).

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания носят частный характер, не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы и не касаются ее существа. Работа С.А. Уханева актуальна по научному направлению, выполнена на современном уровне, содержит большой объем новых данных. Достоверность результатов не вызывает сомнений, выводы хорошо обоснованы. Результативность выполненной работы подтверждается 6 статьями в международных журналах, что является очень хорошим результатом. По объему, научному уровню, научной новизне, практической значимости, количеству и качеству научных публикаций, данная диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в областях структурной и физической химии, ЯМР-спектроскопии, а также квантово-химического моделирования молекулярных систем, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработана** новая методика квантово-химических расчетов спектральных параметров ЯМР ^{19}F , заключающаяся в применении сбалансированных вычислительных протоколов. Данная методика позволяет повышать точность расчетов для структурных исследований фторсодержащих соединений за счет учета сольватационных, колебательных, релятивистских эффектов;

- **доказана** перспективность использования разработанной методики для расчёта спектральных параметров ЯМР ^{19}F . Проведена количественная оценка вкладов индуктивных эффектов в константы экранирования ^{19}F для ряда функциональных заместителей второго и третьего периодов. Определена зависимость релятивистских эффектов от структуры молекулы, проявляющаяся в химических сдвигах ^{19}F .

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано**, что M06-2X/pcG-2/pc-2 оптимален для равновесной геометрии (ключевой фактор – валентное расщепление и поляризационные функции). VHandHLYP/pcS-3 – сбалансированная схема для химических сдвигов фтора; схема LDBS pcS-3/pcS-2 работоспособна. Колебательные поправки к $\sigma(^{19}\text{F})$ существенны. Релятивистский эффект HALA на $\sigma(^{19}\text{F})$ от иода не аддитивен и растёт с его удалением от фтора. Учёт корреляционных поправок критически важен для КССВ с участием ядра фтора;

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использованы** современные методы физико-химического анализа (ЯМР) и квантовохимических расчетов

колебательные поправки – методом ZPVC. Релятивистские эффекты рассчитаны с полным четырёхкомпонентным гамильтонианом Дирака–Кона–Шэма;

- **изложены** методологические аспекты квантово-химических расчетов химических сдвигов фтора и КССВ;

- **изучены** факторы точности (сolvатационные эффекты, колебательные поправки, релятивистские эффекты, конформационный анализ);

- **раскрыты** причины противоречия в поведении HALA-эффекта при постепенном удалении атома иода от атома фтора.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработаны** оптимальные, сбалансированные расчетные схемы параметров ЯМР¹⁹F для идентификации и установления строения фторсодержащих соединений;

- **созданы** эффективные схемы расчета равновесной геометрии (M06-2X/pecG-2(рс-2)), химических сдвигов¹⁹F (BHandHLYP/рсS-3) и КССВ (SOPPA (MP2)/CCSD//pecJ-2/pecJ-1);

- **представлены** методические рекомендации по расчету КССВ для каждого типа взаимодействия (¹⁹F-¹⁹F - КТЗ, В97-2, M06-2X//pecJ-1; ¹⁹F-¹³C - M06-2X//pecJ-1; ¹⁹F-¹H - PBE0//pecJ-1; В97-2//pecJ-2).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- **данные экспериментальных исследований** получены на сертифицированном оборудовании с использованием современного физико-химического метода (ЯМР);

- **теория** построена на известных, проверяемых и опубликованных экспериментальных данных химических сдвигов ЯМР и КССВ;

- **установлена** согласованность авторских данных, полученных с помощью квантово-химических расчетов и ЯМР-спектроскопии;

- **использованы** современные информационные базы и научная литература, выполнен сравнительный анализ известных данных других авторов.

Личный вклад соискателя: участие в разработке идеи исследования, постановке задач, проведении экспериментов и расчётов, анализе данных, подготовке публикаций, формулировке выводов. Принадлежность результатов признана соавторами и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: стилистические недочеты литературного обзора, недостаточно детальное описание проведенных расчетов (машинное время, версии программ), недостаточная четкость аргументации выбора функционалов и базисных наборов для сравнительного анализа.

Соискатель Уханев С.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и согласился с критическими замечаниями.

На заседании «13» мая 2026 года диссертационный совет принял решение присудить Уханеву Степану Александровичу ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи по разработке эффективной методологии квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР и КССВ для фторсодержащих соединений различных классов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 15, против присуждения учёной степени - 0, воздержавшихся - 0.

Председатель диссертационного совета

Д. 24.2.306.4 доктор химических наук, профессор

Шмидт А.Ф.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д. 24.2.306.4 кандидат химических наук, доцент

«13» мая 2026

Курохтина А.А.