

Отзыв

на автореферат диссертации Семенова Валентина Александровича «Квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ^{15}N в структурных исследованиях азотсодержащих гетероциклов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «02.00.03 – органическая химия»

Работа Семенова Валентина Александровича «Квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ^{15}N в структурных исследованиях азотсодержащих гетероциклов» посвящена разработке методологии квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{15}N и применению ее в исследовании структурных аспектов азотсодержащих гетероциклов.

Автором проведен анализ основных факторов, влияющих на точность квантово-химического расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и констант экранирования ^{15}N . Было показано, что специальные ЯМР-ориентированные функционалы метода DFT показывают хорошую корреляцию с экспериментальными данными (ошибка составляет 5-7 м.д.).

Впервые для констант экранирования ^{15}N был систематически опробован подход локально плотных базисных наборов, который позволил значительно сократить ресурсоемкость расчетов, притом с незначительной потерей в точности. Также в ходе разработки методологии проведения серийных расчетов химических сдвигов ЯМР ^{15}N были затронуты такие характерные аспекты как проблема выбора стандарта (решена в пользу нитрометана), эффекты протонирования и сольватации, а также геометрический фактор. Данная методология может претендовать на универсальность для рутинных расчетов химических сдвигов. Однако хотелось бы получить ответы на следующие вопросы:

1. Возможно ли распространение разработанной методики расчета на другие классы азотсодержащих соединений, или она ограничивается только азотистыми гетероциклами?
2. Проводился ли расчет колебательных поправок атомных ядер? Насколько это вообще возможно применительно к исследуемому ряду соединений?

Значительная часть работы посвящена исследованию сольватационных эффектов в химических сдвигах ЯМР ^{15}N азотсодержащих гетероциклов и способам их учета. Автором показано, что включение в расчетную схему модели учета неспецифической

сольватации значительно улучшает точность расчета химического сдвига. При этом возможно снижение средней абсолютной ошибки на величину порядка 3-7 м.д.

Дальнейшее улучшение корреляции с экспериментом возможно путем непосредственного включения молекул растворителя в расчетное пространство молекул растворенного вещества. Использование такого подхода наглядно демонстрирует важность учета сольватационных эффектов: на примере некоторых диазинов возможно снижение абсолютной ошибки расчета на порядок.

Анализ опубликованных работ (6 статей в рецензируемых ВАК журналах) говорит о том, что автор успешно справился с поставленными задачами. Особо следует отметить значительный объем работы, проведенный автором в ходе выполнения расчетных задач. По полученным результатам сделаны продуманные и логически обоснованные выводы, надежность которых не вызывает сомнений.

По актуальности, новизне, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Проректор по учебной работе

ФГБОУ ВО «АнГТУ»,

доктор химических наук, профессор

Истомина Наталия Владимировна

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Ангарский государственный технический университет»

665835 Иркутская обл., г. Ангарск, ул. Чайковского, 60

Тел.: 8 (3955) 67-88-45

E-mail: prorector@angtu.ru

12.04.2016 г.

