

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Семенова В.А. посвящена исследованию методов расчета химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  и их структурных приложений для азотсодержащих систем, в частности, азотсодержащих гетероциклов. Корректная интерпретация химического поведения и биологической активности этих гетероциклических систем невозможна без знания структуры таутомерных форм и факторов, определяющих их относительную устойчивость. Огромную роль в этих исследованиях играет спектроскопия ЯМР  $^{15}\text{N}$ . Хорошо известно, что значения химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  зависят от природы растворителя.

В этой связи диссертационная работа Семенова Валентина Александровича выполнена на актуальную тему и представляет значительный научный и практический интерес для специалистов, работающих как в области гетероциклической химии, так и теоретической органической химии. В работе определены характер и динамика эффектов протонирования атома азота в химических сдвигах ЯМР  $^{15}\text{N}$  азотсодержащих соединений с разным типом гибридизации азота, дано теоретическое объяснение эффектов протонирования в рамках орбитального анализа NBO Вайнгольда.

Проведены структурные исследования азотсодержащих гетероциклических соединений, в частности, изучена енамино-иминная таутомерия пуш-пульных и каптодативных енаминов на примере 1,4-дигидродиазепиновой системы. Результаты данного исследования свидетельствуют о значительном преобладании бис-иминной формы в гетероциклах такого типа.

В целом, соискателем выполнено актуальное исследование, содержащее научную новизну и практическую ценность.

При положительной оценке работы к соискателю имеются следующие вопросы:

1. В рамках анализа NBO установлено значительное преобладание влияния НЭП азота на общий эффект протонирования в константе экранирования  $^{15}\text{N}$ . Проводилась ли физическая интерпретация эффекта

протонирования атома азота с точки зрения теории диамагнитных, парамагнитных токов?

2. Для соединений с  $sp^2$ -гибридизованным атомом азота наблюдается схожая динамика при кватернизации азота. С чем может быть связано различие в форме кривых протонирования пиридина и *N*-метилимидазола от ацетоксима?

Данные отмеченные замечания носят уточняющий характер и не влияют на общую высокую оценку рассматриваемой работы в целом.

Считаю, что диссертационная работа «Квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР  $^{15}\text{N}$  в структурных исследованиях азотсодержащих гетероциклов» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Семенов В.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Начальник лаборатории  
спектральных исследований  
кандидат химических наук  
старший научный сотрудник

Кисин Александр Вадимович

ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»,  
Шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 105118  
Тел +7(495) 673-59-70  
E-mail: [kisin@eos.su](mailto:kisin@eos.su)

18.04.16 г.

Подпись А.В.Кисина заверяю.



Ученый секретарь ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»,  
кандидат химических наук

Г.Б.Сахаровская