

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 17 мая 2016 г. № 11

О присуждении **Семенову Валентину Александровичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Квантово-химические расчеты химических сдвигов ЯМР ^{15}N в структурных исследованиях азотсодержащих гетероциклов» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 01 марта 2016 г., протокол № 5 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Семенов Валентин Александрович, 1987 года рождения, в 2009 г. окончил ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

Со 2 июля 2012 г. по 17 мая 2016 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 02.00.03 – органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории структурной химии в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Кривдин Леонид Борисович, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, заведующий лабораторией структурной химии.

Официальные оппоненты:

1. Рохин Александр Валерьевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», факультет сервиса и рекламы, профессор;
 2. Ларионова Елена Юрьевна, доктор химических наук, доцент, ФГКОУ ВО «Восточно-Сибирский институт МВД России», кафедра информационно-правовых дисциплин, профессор,
- дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва в своем положительном заключении, подписанном Ананиковым Валентином Павловичем, членом-корреспондентом РАН, заведующим Отделом структурных исследований, указала, что актуальность исследования обусловлена значительным практическим применением азотсодержащих гетероциклов в качестве лекарственных препаратов, радиосенсибилизаторов, анестетиков, пестицидов и гербицидов, красителей, пластификаторов, ионных жидкостей. При этом фармакологическая активность азотистых гетероциклов в существенной степени зависит от структуры их

таутомерных форм, определяющую роль в установлении которых играет спектроскопия ЯМР ^{15}N . Основное внимание в диссертации уделено изучению методов учета эффектов сольватации, а также эффектов значительного смещения величины химического сдвига ЯМР ^{15}N при протонировании атома азота. Диссертационная работа профессионально и грамотно написана, а научные положения, выводы и рекомендации, сделанные диссертантом, обоснованы. Автор демонстрирует глубокое понимание теоретических основ органической химии и хорошо владеет методами квантово-химического расчета, что позволяет правильно трактовать полученные результаты и обеспечивает достоверность работы. Работа вносит существенный вклад в развитие методов расчета, анализа и доказательства структуры азотсодержащих гетероциклов.

Замечания и вопросы по диссертации касаются источников экспериментальных данных; немногочисленного цитирования современных источников литературы; больших различий химических сдвигов одних и тех же атомов азота в соединениях, оптимизированных разными методами; объяснения систематического отклонения расчетных результатов по сравнению с экспериментом; априорного определения числа молекул растворителя, необходимого для использования при расчете в случае сильных эффектов специфической сольватации.

По актуальности, новизне, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа Семенова В.А. соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных 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.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ по теме диссертации; **6 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (2 статьи в журнале «Журнал органической химии», по 5 и 7 стр.; 4 статьи в журнале «Magnetic Resonance in Chemistry», по 3 и 8 стр.). Все работы выполнены при непосредственном участии соискателя, интересы соавторов не затронуты; авторский вклад более 70%. Публикации посвящены изучению проявления сольватационных эффектов в химических сдвигах ЯМР ^{15}N азотсодержащих гетероциклов, показана необходимость их учета при проведении квантово-химических расчетов. Определены характер и динамика эффектов протонирования атома азота в химических сдвигах ЯМР ^{15}N азотсодержащих соединений с разным типом гибридизации азота, дано теоретическое объяснение эффектов протонирования в химических сдвигах ЯМР ^{15}N в рамках орбитального анализа NBO.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Samultsev D.O., Semenov V.A., Krivdin L.B. On the accuracy of the GIAO-DFT calculation of ^{15}N NMR chemical shifts of the nitrogen-containing heterocycles – a gateway to better agreement with experiment at lower computational cost // Magn. Reson. Chem. – 2014. – V. 52, № 5. – P. 222-230.

2. Semenov V.A., Samultsev D.O., Krivdin L.B. Solvent effects in the GIAO-DFT calculations of the ^{15}N NMR chemical shifts of azoles and azines // Magn. Reson. Chem. – 2014. – V. 52, № 11. – P. 686-693.
3. Semenov V.A., Samultsev D.O., Krivdin L.B. Theoretical and experimental study of ^{15}N NMR protonation shifts // Magn. Reson. Chem. – 2015. – V. 53, № 6. – P. 433-441.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Руссавской Н.В. (Иркутский государственный университет путей сообщения); д.х.н., проф. Истоминой Н.В. (Ангарский государственный технический университет); д.х.н., академика РАН Полещука О.Х. (Томский государственный педагогический университет); к.х.н., Кисина А.В. (ГНИИХТЭОС); д.х.н., проф. Василевского С.Ф. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН); д.х.н., проф. Клочкова В.В. (Казанский (Приволжский) федеральный университет).

В отзывах отмечается, что результаты исследований Семенова В.А. опубликованы в авторитетных научных журналах и доложены на Международных и Всероссийских научных конференциях. Полученные выводы диссертационной работы полностью соответствуют поставленным целям. Все результаты новые, не имеющие аналогов в мировой литературе.

Все поставленные задачи выполнены с применением собственной разработанной методологии, что определило дальнейшее развитие направления комплексных теоретических расчетов группы Л.Б. Кривдина. Отмечается не только большой объем проделанной Семеновым В.А. работы по решению поставленных расчетных задач, но и теоретический анализ многочисленных факторов точности расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N . Все выводы, сделанные автором по результатам выполненного исследования, являются хорошо продуманными, тщательно обоснованными и надёжными. Перспективным представляется практическое применение химиками-исследователями разработанной методологии квантово-химического расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N .

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся возможности расчета с помощью разработанной методики других классов азотсодержащих соединений; проведения расчета колебательных поправок атомных ядер; физической интерпретации эффекта протонирования атома азота; различия в форме кривых протонирования пиридина и *N*-метилимидазола от ацетоксима; реализации расчетов на неэмпирическом уровне.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической химии, в частности, ЯМР-спектроскопии и квантово-химических расчетов органических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработана эффективная высокоточная методология для проведения серийных квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{15}N ;
- предложена расчетная схема химических сдвигов ЯМР ^{15}N , базирующаяся на использовании DFT-функционала *Кула-Тозера* КТЗ в сочетании с базисными наборами *Йенсена* pcS-3, при учете влияния растворителя в рамках модели РСМ и супермолекулы;
- показана информативность подхода, основанного на сочетании расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N с экспериментом, при изучении эффектов сольватации, протонирования атомов азота, а также таутомерных превращений на примере енамино-иминной таутомерии 1,4-дигидродиазепиновой системы;
- введены и апробированы теоретические подходы установления природы эффектов смещения величин химических сдвигов ЯМР ^{15}N при протонировании атома азота в рамках анализа *NBO*.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- установлен ряд факторов, определяющих точность квантово-химического расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N азотистых гетероциклов;
- доказано, что в случае неспецифической сольватации учет сольватационных эффектов может быть адекватно проведен в рамках модели поляризуемого континуума, в то время как при специфической сольватации требуется привлечение модели супермолекулы с включением в расчет одной и более молекул растворителя в явном виде;
- определены точные значения химических сдвигов ЯМР ^{15}N протонированных форм триэтиламина, оксима ацетона, пиридина и *N*-метилимидазола с использованием анализа экспериментальных кривых протонирования;
- установлено, что 4-трифторметил[*b*]бензо-1,4-дiazепиновая система существует в растворе с преобладанием дииминной таутомерной формы.

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

- разработана эффективная и надежная методология для серийных квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{15}N азотсодержащих гетероциклов;
- определены границы применимости модели супермолекулы и подхода локально плотного базисного набора для серийных экспрессных квантово-химических расчетов констант экранирования ^{15}N в органических соединениях;
- разработанная методология расчета позволяет однозначно проводить идентификацию сигналов ЯМР ^{15}N в структурных исследованиях азотсодержащих органических соединений, в частности, в азотсодержащих гетероциклах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, полученные результаты в полной мере воспроизводимы;
- теоретические заключения построены на достоверных экспериментальных данных и согласуются с известными фактами;

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований в области комплексных квантово-химических расчетов молекулярных магнитных свойств второго порядка;
- для построения кривых протонирования и доказательства структуры соединений использован современный метод спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{15}N (в том числе 2D методики), позволяющий надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании и выполнении теоретических расчетов, анализе результатов эксперимента и расчетных данных, в подготовке и написании публикаций.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Семенова В.А. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по разработке методологии высокоточных квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{15}N , что имеет существенное значение для однозначного доказательства строения органических соединений и изучения ряда эффектов, свойственных азотсодержащим гетероциклам.

На заседании 17 мая 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Семенову В.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 человек, из них 17 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 - органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 26, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета

академик


Ученый секретарь

диссертационного совета

д.х.н.

19.05.2016



 Трофимов Борис Александрович

 Тимохина Людмила Владимировна