

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кондрашовой Светланы Андреевны «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
(специальность 1.4.4—Физическая химия)

Целью данной диссертационной работы является разработка эффективной методологии квантово-химического моделирования химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P в комплексах никеля. Кроме того, в работе решается задача по проведению анализа структуры и динамики новых перспективных комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе с применением разработанной методологии.

Автором диссертации впервые показана принципиальная возможность практических высокоточных нерелятивистских расчетов химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с никелем, что, безусловно, является важным достижением для расчетной квантовой химии в целом. При этом, в ходе работы автором установлены новые, ранее не известные особенности строения комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов в растворе.

Работа выполнена на высоком научно-практическом уровне с привлечением современных высокоточных квантово-химических методов и широкого спектра эффективных экспериментальных методик регистрации спектров ЯМР при непосредственном участии автора диссертации.

Автореферат диссертации достаточно хорошо написан и оформлен, а его основные положения и выводы убедительно обоснованы. Принципиальных замечаний по работе нет, но, тем не менее, после прочтения автореферата имеется несколько вопросов.

1) В тексте автореферата указано, что применение модели поляризованной среды (модель РСМ) при учете влияния растворителя на величины химических сдвигов фосфора приводит к возрастанию ошибки с экспериментом, а не к уменьшению, как это должно следовать из теории. Чем именно автор объясняет

такое парадоксальное увеличение ошибки при включении модели поляризованной среды?

2) При разработке методологии расчета химических сдвигов ЯМР ^{13}C автор широко использует коэффициент корреляции в тексте и на рисунках, непосредственно сравнивая эффективность того или иного метода по величине этого коэффициента. При этом на стр.6 для одного из рядов соединений указан квадрат коэффициента корреляции 0.992 при среднеквадратичном отклонении 7.0 м.д., а на стр.8 для другого ряда соединений указан квадрат коэффициента корреляции опять же 0.992 при среднеквадратичном отклонении уже 5.9 м.д.. То есть, при одинаковых коэффициентах корреляции имеются заметно различающиеся среднеквадратичные отклонения в величинах химических сдвигов. Почему при анализе различных методов расчета автор использует такой малочувствительный показатель, как коэффициент корреляции, а, например, не среднее абсолютное отклонение теоретических значений от эксперимента?

3) Из текста автореферата следует, что при разработке методологии расчета химических сдвигов были рассмотрены такие факторы точности, как эффект поляризации среды (эффект растворителя) и релятивистские поправки. При этом отсутствует информация о рассмотрении колебательных поправок, которые, как известно из мировой научной литературы, могут иметь одинаковый порядок величины с поправками на растворитель и релятивистскими поправками. Проводилось ли изучение колебательных поправок к химическим сдвигам хотя бы для самых простых объектов? Если нет, то почему?

Впрочем, эти вопросы не влияют на высокую оценку выполненной диссертационной работы. Полученные результаты будут полезны для многих исследователей, работающих в области элементоорганической, структурной и квантовой химии.

Считаю, что диссертация Кондрашовой Светланы Андреевны «DFT-расчеты химических сдвигов ЯМР атомов ^{13}C и ^{31}P , непосредственно связанных с Ni: структура и динамика комплексов никеля на основе 1-алкил-1,2-дифосфолов», является вполне завершенной научно-квалификационной работой. По своему уровню, актуальности, достоверности и обоснованности выводов она полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук (шт. 9-11,13,14 «Положения о присуждении

ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842), а её автор Кондрашова Светлана Андреевна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук по специальности 1.4.4,
старший научный сотрудник лаборатории ЯМР
ФГБУН Федерального исследовательского центра
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук»
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.
тел. +79021723169, gusakov82@mail.ru

(Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.)

Русаков Юрий Юрьевич

23 октября 2024 г.

