

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Станишевского Владислава Витальевича**
“**Актуальные проблемы спектроскопии ЯМР ^{15}N** ”, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.3 – Органическая химия**

Диссертационная работа **Станишевского В.В.** посвящена разработке методологии исследования структуры и динамики азотсодержащих соединений на основе синтеза ^{15}N -обогащенных аналогов и активного использования регистрации скалярных констант с участием этого магнитного изотопа для сопоставления с их расчетными значениями. Очевидные преимущества такого подхода не вызывают сомнения, но требуют значительных усилий как для синтеза обогащенных соединений, так и достижения высокой точности экспериментального и расчетного определения констант $^nJ_{\text{H-}^{15}\text{N}}$ и $^nJ_{^{13}\text{C-}^{15}\text{N}}$ ($n = 2-5$), значения которых, включая знак, либо не были описаны ранее, либо не были систематизированы должным образом. Отсутствие качественного теоретического анализа указанных ЯМР-параметров несомненно ограничивало их практическое использование в структурном и конформационном анализе азотсодержащих соединений и явилось основным стимулом для выполнения данной работы. Поэтому ее **актуальность и своевременность** не вызывают никаких сомнений.

Задачи диссертационного исследования, сформулированных автором на с. 4, включают решение как методологических, так и важных конкретных проблем освоения и практического применения ^{15}N -замещенных соединений. Возможности и особенности выбранного подхода демонстрируются на примерах исследования нескольких модельных соединений (бензамид, индол и серия бензилиденанилинов и бензиланилинов), основные результаты которого изложены в пяти разделах и сформулированы в 6-ти выводах на с. 22 реферата.

Новизна и практическая значимость диссертационного исследования **Станишевского В.В.**, которые наиболее явно отражены в выводах 2, 4 и 6, заключаются в получении ряда **неизвестных ранее** параметров спектров ЯМР: КССВ $^1\text{H-}^{15}\text{N}$ и изотопных эффектов замены ядра $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ на химические сдвиги ^{13}C , которые могут быть использованы в качестве опорных для установления структуры новых соединений, в частности, полиядерных азотсодержащих гетероциклов. В частности, для ^{15}N -индола **впервые** с высокой точностью был получен полный набор КССВ $^1\text{H-}^1\text{H}$ и $^1\text{H-}^{15}\text{N}$, а проведенные неэмпирические квантово-механические расчеты этих КССВ в рамках метода DFT/B3LYP показали высокий уровень соответствия расчета с экспериментом (см. Рис. 4 на с. 11), что подтверждает справедливость сделанных автором предположений о знаках дальних КССВ протонов с ядром ^{15}N и дальних межкольцевых протон-протонных КССВ. Все это свидетельствует о больших возможностях использования разрабатываемого автором подхода для характеристики продуктов новых азотсодержащих соединений, включая новые лекарственные препараты. Кроме того, найденные **Станишевским В.В.** факторы конформационного равновесия в производных ^{15}N -бензилиденанилина и ^{15}N -бензиланилина могут быть полезными для конструирования молекулярных переключателей нового типа на их основе.

Таким образом, представленные в автореферате **Станишевского В.В.** результаты определяют их **надежность и достоверность**, а также **высокую научную и практическую значимость** его диссертационной работы, поскольку полученные в ней данные формируют **методологическую базу**, основанную на сочетании прецизионных измерений и анализа спектров ЯМР ^{15}N -меченых соединений с квантово-химическими расчетами их структуры, динамики и параметров спектров ЯМР, для разработки нового эффективного направления использования спектроскопии ЯМР в химии.

Следует отметить, что **достоверность и обоснованность** полученных результатов подтверждена соответствующими публикациями (3 статьи) в рецензируемых научных

журналах, рекомендуемых ВАК РФ, и апробированием результатов на восьми международных и Всероссийских конференциях.

Автореферат диссертации **Станишевского В.В.** и публикации полностью отражают содержание работы, а сделанные автором выводы соответствуют изложенным экспериментальным данным и являются вполне обоснованными. Из текста автореферата и публикаций следует, что поставленные диссертантом задачи (см. с. 4) выполнены, а тематика и содержание диссертации отвечает формуле специальности **1.4.3 – Органическая химия.**

Текст автореферата стилистически выверен и хорошо структурирован: в нем удачно сочетаются краткость и полнота изложения основных этапов и полученных результатов диссертационной работы **Станишевского В.В.**. Обнаруженные в реферате отдельные “шероховатости” (например:

- на Рис. 3 (с. 10) отсутствует знак минус для прямой константы: “ $^1J_{N-H} = 98.15$ Гц”, а в таблице 1 на с. 11 он есть: $^1J_{N-H} = -98.2121(6)$;
- на с. 10 (см. последний абзац) написано: “...расчеты констант спин-спинового взаимодействия всех протонов индола между собой и с ядром ^{15}N - 1H в рамках метода DFT/B3LYP в приближении изолированных молекул (таблица 1)”. Вероятно, нужно: “...расчеты констант спин-спинового взаимодействия всех протонов индола между собой и с ядром ^{15}N в рамках метода DFT/B3LYP в приближении изолированных молекул (таблица 1)”, либо взять ^{15}N - 1H в скобки (т.е. парные скалярные взаимодействия типа ^{15}N - 1H);
- в названии таблицы 1 на с. 11 непонятна роль единицы после названия атома H: “Таблица 1. Сопоставление экспериментальных^a и расчётных КССВ $^nJ_{HI-Hj}$ и $^nJ_{HI-N}$ (Гц) для [^{15}N]индола”. Вероятно, здесь лучше использовать: либо “ $^nJ_{HI-Hj}$ и $^nJ_{HI-N}$ ”, либо: “ $^nJ_{IH-IH}$ и $^nJ_{IH-^{15}N}$ ” или так, как на корреляционном графике, полученном на основе этой таблицы (см. Рис. 4 на с. 11),: величины этих же констант записаны проще и понятнее: “КССВ $^nJ_{HH}$ (■, n = 3-6) и $^nJ_{NH}$ (●, n = 2-5)”;
- в тексте автореферата на с. 13 (см. первый абзац) написано: “При настройке на величину прямой константы ССВ ^{15}N -H порядка 100 Гц в двумерном эксперименте ^{15}N -HSQC- $\{^{15}N\}$ наблюдается лишь один кросс-пик, обусловленный константой спин-спинового взаимодействия ^{15}N -H через одну связь (рисунок 7).”, а на горизонтальной проекции указанного рисунка почему-то приведен спектр 1H (дублет), соответствующий регистрации без развязки от ^{15}N , тогда как двумерный эксперимент, обозначенный как “ ^{15}N -HSQC- $\{^{15}N\}$ ”, зарегистрирован с широкополосной развязкой от ядер ^{15}N ($\{^{15}N\}$) в период регистрации протонов. Следовательно, этот инверсный эксперимент должен обозначаться либо как “ 1H - ^{15}N -HSQC- $\{^{15}N\}$ ”, либо просто как “(1H - ^{15}N)HSQC, поскольку в оригинальной версии первоисточника (см. ссылку на первую работу по HSQC: Bodenhausen G., Ruben D. J. Natural abundance N-15 NMR by enhanced heteronuclear spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1980. – Vol. 69. – P. 185–189. doi:10.1016/0009-2614(80)80041-8) развязка по “редкому” ядру для HSQC (см. импульсную последовательность на Fig. 1) предполагалась “по умолчанию”.

носят преимущественно технический характер и никак не могут повлиять на общую положительную оценку всей работы и на желание ознакомиться подробнее с текстом самой диссертации.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно утверждать, что по актуальности, новизне и практической значимости диссертация **Станишевского В.В.** “**Актуальные проблемы спектроскопии ЯМР ^{15}N** ” отвечает всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3. – “Органическая химия” (химические науки), а также критериям, определенным п.п. 2.1. – 2.5. Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном

университете М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а ее автор **Станишевский Владислав Витальевич**, достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.3. – Органическая химия**.

Дата оформления отзыва: 24.10.2024

Ведущий научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза Института химии силикатов (ИХС) им. И.В. Гребенщикова (филиал Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»), доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия),
доцент Селиванов Станислав Иван
e-mail: selivanov@icp.peterburg.ru;
тел.: 8 812 462 17 51
Адрес ИХС: наб. Макарова, 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись Селиванова С.И. заверяю:

Подпись
удостоверен

и.

7.