



«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.х.н., профессор Е.В. Румянцев

«06»

июн

2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Квантово-химическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности дифильных гетероциклических спиросоединений и имидазолов» по научной специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре физической химии.

В процессе подготовки диссертации Селивантьев Юрий Михайлович, 30 июля 1996 года рождения, с 1 сентября 2020 года по 31 августа 2024 года являлся аспирантом кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». В настоящее время является ассистентом кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2024 году.

Научный руководитель – кандидат химических наук по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия, доцент, заведующий кафедрой физической химии федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Райтман Олег Аркадьевич.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Квантово-химическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности дифильных гетероциклических спирособоединений и имидазолов» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что органические гетероциклические соединения находят широкое применение в различных областях науки, промышленности, медицины, здравоохранения и т.п. Одними из важнейших классов гетероциклов являются спирособоединения и производные имидазолов, повышенный интерес к которым обусловлен их широким применением в качестве рабочих элементов фотопереключателей, оптических логических устройств, а также основных компонентов противоопухолевых препаратов и антикоррозионных агентов. В то же время в свете тенденций современной индустрии к миниатюризации устройств и использованию ультратонких покрытий к новым синтезируемым соединениям предъявляются достаточно жесткие требования, такие как способность организовываться в упорядоченные структуры, сохранение функциональных характеристик отдельных молекул. Одним из способов формирования ультратонких упорядоченных молекулярных ансамблей на твердой подложке является техника Ленгмюра-Блоджетт, позволяющая получать на различных поверхностях моно- и полимолекулярные слои, обладающие заданными характеристиками, а также высокой механической и термической стабильностью. Функционализация гетероциклических молекул длинными алифатическими цепями позволяет получать на их основе стабильные монослои Ленгмюра, которые могут быть предорганизованы и перенесены на твердые подложки. Однако, зачастую при модификации этих соединений различными заместителями функциональные характеристики молекул могут пассивироваться или ухудшаться. В связи с этим актуальными задачами в настоящее время являются прогнозирование поведения гетероциклических молекул с учетом их структуры, сравнение смоделированных

характеристик с экспериментально полученными данными и построение хемоинформационных моделей, позволяющих предсказывать физико-химические свойства и реакционную способность синтезируемых соединений.

Научная новизна заключается в следующем: впервые были смоделированы оптические и термодинамические свойства дифильных спиросоединений в закрытом и открытом состояниях, рассмотрено влияние длинных алифатических цепей на их структуру и электронное строение. Рассчитаны энергетические уровни различных конформаций таких соединений, определена относительная устойчивость их открытых и закрытых форм, показана принципиальная возможность теоретического обоснования отрицательного фотохромизма у некоторых спиропиранов. Построены корреляционные зависимости между расчетными и экспериментальными данными, на основании которых предложены шкалирующие регрессии, позволяющие предсказывать оптические свойства новых дифильных спиро-соединений. Впервые дано квантово-химическое обоснование избирательной реакционной способности N-оксидов имидазолов с электронодефицитными олефинами. Методами квантовой химии полностью просчитаны возможные пути реакции с учетом различных комбинаций двух типов электроноакцепторных заместителей – нитрилов и кетонов. На основании проведенных расчетов дано объяснение избирательности механизма в зависимости от заместителей

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что одним из наиболее перспективных способов перевода растворенных фотохромных соединений в двумерное упорядоченное состояние с сохранением их функциональных характеристик является метод монослоев Ленгмюра. Однако известно, что для формирования истинных монослоев на границе раздела воздух/вода необходимо введение в fotocувствительные молекулы длинноцепочечных алкильных радикалов, часто приводящее к ухудшению или потере их оптических свойств. С другой стороны, введение различных электроннодонорных или электроноакцепторных заместителей позволяет регулировать их оптические и энергетические свойства, что открывает широкие

возможности практического использования этих соединений. В то же время синтез таких сложных молекул является дорогостоящим, трудоемким и времязатратным процессом, вследствие чего перспективными представляются способы предсказания спектральных свойств и электронной структуры спиросоединений. Эти методы позволяют теоретически оценить функциональные характеристики большого количества гетероциклических молекул, а сравнение рассчитанных значений с литературными и экспериментальными данными обеспечивает построение корреляционных зависимостей для квантово-химических моделей, в результате чего можно обосновать синтез фотохромов с оптимальными параметрами.

Актуальной задачей современной органической химии является синтез производных имидазолов, вследствие их высокой биологической активности и важной роли в различных биохимических процессах. Однако, несмотря на обширный экспериментальный опыт по получению производных имидазола из его N-оксидов, квантово-химические исследования таких реакций ранее не проводились. Установление механизмов реакции N-оксидов с олефинами позволит объяснять закономерности протекания процессов синтеза и предсказывать возможность получения тех или иных продуктов.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 9 публикациях, из них 7 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus).

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: VII Международной конференции, посвященной году науки и технологий в России «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (п. Агой, 2021 г.); XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2021 г.); IX Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе, 2022 г.); VIII Международной конференции

«Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (г. Туапсе, 2023 г.); X Международной конференции, посвященной 300-летию Российской академии наук «Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов» (г. Туапсе, 2024 г.); XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2024” (г. Санкт-Петербург, 2024 г.); 14th International Conference on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Applications – SIMULTECH 2024 (France, Dijon, 2024).

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных

1. Ivanin S.N., Panyushkin V.T., Buzko V.Yu., **Selivantiev Yu.M.**, Kostyrina T.V. Synthesis, study and molecular modeling of possible structures of the heteroligand complex of gadolinium stearate with acetylacetone // Journal of Structural Chemistry. – 2021. – Vol. 62, No. 1. – Pp. 23-32. – DOI:10.26902/JSC_id66700 (Scopus)
2. Chernysheva A. I. Degradable covalently-linked siloxane-phosphazene polymer for drug loading and releasing / A.I. Chernysheva, E.A. Karpova, **Yu. M. Selivantev** [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2023. – Vol. 182. P. 105491. – DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105491 (Scopus)
3. Uvarova E.S. Three-component cascade reaction of 3-ketonitriles, 2-unsubstituted imidazole N -oxides, and aldehydes / E.S. Uvarova, A.V. Kutasevich, **Yu.M. Selivantev** [et al.] // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2024. – Vol. 22, № 21. – P. 4297-4308. – DOI 10.1039/d4ob00353e (Scopus)
4. Alexandrova A. V. Structure affinity of the Langmuir monolayer and the corresponding Langmuir–Blodgett film revealed by X-ray techniques / A.V. Alexandrova, M.A. Scherbina, **Yu.M. Selivantiev** [et al.] // Soft Matter. – 2024. – Vol. 20, No. 43. – P. 8601-8609. – DOI: 10.1039/d4sm01050g (Scopus)
5. **Yu. M. Selivantev**, A. N. Morozov, N. L. Zaichenko, A. V. Lyubimov, O. A. Raitman. Quantum-Chemical Modeling of Optical and Physicochemical Properties of Amphyphilic Spiropyranes // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2024. – Vol. 60, No. 1. – Pp. 110-123. – <https://doi.org/10.1134/S2070205124701521> (Scopus)

6. Yu.M. Selivantev, V.S. Mityanov, E.S. Uvarova, F.A. Kolokolov, A.N. Morozov, O.A. Raitman // Interaction of 2-unsubstituted imidazole N-oxides with electron-deficient olefins: a quantum chemical analysis // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – Vol. 73, No. 9. – Pp. 2593-2605. – DOI 10.1007/s11172-024-4370-z (Scopus)

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. Селивантьев Ю.М., Райтман О.А. Сравнение методов квантово-химического моделирования энергетических и оптических характеристик дифильного спиропирана // Супрамолекулярные системы на поверхности раздела. Парамагнитные комплексы металлов как сенсоры и реагенты в магнитно-резонансной томографии и ЯМР спектроскопии: материалы VII Международной конференции, посвященной году науки и технологий в России, и школы-семинара для молодых ученых, п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края, 20 – 24 сентября 2021 года. – Москва: Б. и., 2021. – 106 с. – ISBN 978-5-6045814-7-6. – С. 42.
2. Селивантьев Ю.М. Квантово-химическое моделирование структуры и спектральных свойств спиропиранов / Ю.М. Селивантьев, О.А. Райтман // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 8 (243). – С. 73-77.
3. Селивантьев Ю.М. Эмпирический учет влияния растворителя при квантово-химических расчетах вертикальных электронных переходов в молекулах дифильных спиросоединений / Ю.М. Селивантьев, О.А. Райтман // IX Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: Сборник тезисов докладов, Туапсе, 19 – 23 сентября 2022 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2022. – С. 38.
4. Селивантьев Ю.М. Квантовохимический анализ взаимодействия N-оксидов с некоторыми электронодефицитными олефинами / Ю.М. Селивантьев, А.В. Кутасевич, Е.С. Уварова, В.С. Митянов, О.А. Райтман // Супрамолекулярные системы на поверхности раздела. Стратегическая сессия по повышению

квалификации управленческой команды и профессорско-преподавательского состава Передовой инженерной школы Химического инжиниринга и машиностроения: Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции, Туапсе, 25 – 29 сентября 2023 года / Под редакцией О.А. Райтмана, Д.Н. Тюрина. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2023. – 67 с. – ISBN 978-5-00202-398-1. – С. 45.

5. Селивантьев Ю.М., Митянов В.С., Уварова Е.С., Морозов А.Н., Колоколов Ф.А., Райтман О.А. // Квантово-химическое моделирование реакционной способности гетероциклических систем на основе имидазолов и дифильных спиропиранов // Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: X Международная конференция, посвященная 300-летию Российской академии наук: сборник тезисов докладов, Туапсе, 23 – 27 сентября 2024 года. – Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2024. – С. 30.

6. Pomogailo D.A., Selivantiev Yu.M., Spitsyn N.Yu., Raitman O.A. // Quantum-chemical modeling of magnetic resonance parameters and optical properties of copper complexes with spironaphthoxazines // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2024”. St Petersburg. September 2 – 6, 2024. Book of abstracts. – St. Petersburg.: VVM Publishing LLC, 2024. – 822 p. – P. 768.

7. A.Y. Petukhov, A.N. Morozov, Yu.M. Selivantsev, I.V. Vorotyntsev, O.A. Raitman, and N.S. Morozov // Possibilities of Simulation of the Socio-Political Conflicts Based on the Mathematical Technique of the Langmuir Monolayers Theory // Proceedings of the 14th International Conference on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Applications – SIMULTECH. – SciTePress, 2024. – Pp. 392-398.

8. Долженко А.Ю. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений лантанидов с 1,10-фенатролин-2,9-дикарбоновой кислотой / А.Ю. Долженко, Ю.М. Селивантьев, Ф.А. Колоколов // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 7 (230). – С. 66-68.

9. Спицын Н.Ю. Изучение сольватохромных и фотохромных свойств производных отрицательных спиропиранов / Н.Ю. Спицын, Е.А. Сафонова, Ю.М. Селивантьев [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 8 (270). – С. 61-63.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4. Физическая химия в части:

п. 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;

п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции;

п. 11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Селивантьева Юрия Михайловича является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Селивантьеву Юрию Михайловичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном

бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Квантово-химическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности дифильных гетероциклических спиросоединений и имидазолов» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», состоявшемся «17» апреля 2025 года, протокол № 7.

В обсуждении приняли участие: доцент кафедры, к.х.н., доцент Гребенник А.В.; доцент кафедры, к.х.н. Морозов А.Н.; доцент кафедры, к.х.н. Неделькин А.В.

Принимало участие в голосовании 10 человек. Результаты голосования: «За» - 10 человек, «Против» - 0 человек, «Воздержались» - 0 человек, протокол № 7 от «17» апреля 2025 г.

Председатель заседания

Доцент кафедры физической химии,

к.х.н.

А.Н. Морозов

Секретарь заседания

В.А. Дегтярева