

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Селивантьева Юрия Михайловича на тему:

«Квантово-химическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности дифильных гетероциклических спиросоединений и имидазолов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 «Физическая химия»

Диссертационная работа Ю.М. Селивантьева выполнена **в области физической химии** и посвящена разработке предсказательных моделей, позволяющих прогнозировать свойства гетероциклических соединений (конформация молекул, фотофизические свойства, реакционная способность). Объектами исследования были дифильные спиросоединения (спиропираны и спиронафтооксазины) и производные 2-незамещенных имидазолов (N-оксиды).

Актуальность темы работы

Актуальность темы работы не вызывает сомнений в связи с широким применением гетероциклических соединений (химический анализ, катализ, фармакология, органическая фотовольтаика, оптоэлектроника, хранение информации, антикоррозионная защита, сельское хозяйство) и тенденции современной индустрии к миниатюризации устройств, часто реализующейся путем ЛБ-технологий. Для направленного синтеза спиросоединений необходимы прогностические модели, позволяющие предсказывать свойства функционализированных гетероциклов в тонких пленках, как сформированных на подвижных поверхностях раздела, так и перенесенных на поверхности твердых тел. Предсказание пути реакций N-оксидов имидазолов с олефинами является задачей, весьма актуальной для направленного синтеза биологически активных соединений, ингибиторов коррозии и красителей.

Научная новизна

Работа отличается высокой степенью научной новизны. Впервые расчетными методами квантовой химии (TD-DFT и CASSCF) было проведено моделирование свойств дифильных спиросоединений в различных формах (циклической и мероцианиновой), проведено сопоставление этих свойств с экспериментом и выявлены корреляции, позволяющие прогнозировать фотофизические свойства этих соединений. Впервые рассчитаны возможные пути реакций N-оксидов имидазолов с олефинами, содержащими электроноакцепторные заместители, прослежены возможные стадии механизма исследованных реакций и дано теоретическое обоснование влияния функциональной группы олефина на механизм и продукты реакций.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты работы являются новым шагом, дающим возможность теоретического прогноза электронной структуры и спектральных характеристик спиросоединений. Построение корреляционных моделей, основанных на сопоставлении расчетных и экспериментальных данных, позволяет на практике оптимизировать подходы к синтезу спиросоединений с оптимальными характеристиками, необходимыми для функционирования этих веществ в двумерном состоянии при их использовании в составе материалов для органической фотовольтаики, оптоэлектроники и устройств для хранения информации. Полученные результаты теоретических квантово-химических расчетов переходных состояний реакций N-оксидов имидазолов с олефинами, содержащими электроноакцепторные заместители, позволяют на практике предсказывать строение продуктов этих реакций, что чрезвычайно важно в органическом синтезе гетероциклов широкого спектра применения. Все перечисленные аргументы обеспечивают высокую степень теоретической и практической значимости результатов диссертационной работы.

Степень обоснованности и достоверности результатов

Высокая степень обоснованности и достоверности результатов не вызывает сомнений. В работе проведен обстоятельный сравнительный анализ результатов комплексного квантово-химического и физико-химического исследования объектов, выполненного с использованием сертифицированного научного оборудования и программного обеспечения. Хорошая воспроизводимость данных и их согласие с литературными обеспечивают достоверность результатов работы.

Апробация работы

Работа достойным образом апробирована. По материалам диссертации Ю.М. Селивантьева опубликовано 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ и индексируемых в наукометрических базах данных WOS и Scopus. Результаты работы также были представлены на 9 конференциях различного уровня.

Соответствие паспорту научных специальностей

Диссертация Ю.М. Селивантьева представляет собой законченное научное исследование, которое соответствует Паспорту научной специальности 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» и 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».

Оценка содержания работы

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературы (первая глава), экспериментальной части (вторая глава),

обсуждения результатов (третья глава), и заключения. Материал диссертационной работы Ю.М. Селивантьева изложен на 153 страницах (в том числе 56 рисунков и 9 таблиц). Библиографический список содержит 255 наименований.

Во введении последовательно изложены актуальность и степень разработанности темы диссертации, четко сформулированы цели и задачи исследования, продемонстрированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, обозначены методология и методы исследования, а также положения, выносимые на защиту, аргументирована достоверность полученных результатов и выводов, показана связь работы с плановыми исследованиями, представлены сведения об апробации работы, объеме и структуре диссертации.

Обзор литературы доступно изложен и позволяет получить исчерпывающую информацию о месте гетероциклических соединений в решении задач современного материаловедения и органического синтеза. Рассмотрены расчетные методы квантовой химии, которые в настоящее время применяются для изучения свойств химических соединений и аргументирован выбор метода функционала плотности (DFT) в модели нестационарной теории (TD-DFT) и метода полного активного пространства самосогласованного поля (CASSCF). В результате анализа литературы показано, что применение расчетных методов квантовой химии для прогнозирования свойств химически модифицированных спиросоединений и N-оксидов имидазолов вполне обосновано, поскольку эти методы обладают мощным потенциалом практической реализации дизайна органических молекул. При этом выбор совокупности расчетных методов зависит от поставленных задач, объектов моделирования и имеющихся вычислительных мощностей.

В экспериментальной части перечислены объекты исследования, методы квантово-химических расчетов и условия экспериментального исследования фотохромных свойств спиросоединений.

Раздел «Обсуждение результатов» содержит три части. В первой части представлены результаты моделирования структурных, энергетических и оптических свойств молекул спиропиранов, проявляющих как положительный, так и отрицательный фотохромизм, и проведено сопоставление с оригинальными экспериментальными данными об их сольватохромных характеристиках. Показано, что для предсказания длин волн, соответствующих полосам поглощения новых соединений, достаточно ограничиться моделированием одной из двух конформационных форм молекул спиропиранов. Во второй части изложены результаты моделирования структурных, энергетических и оптических свойств спиронафтооксазинов как в вакууме, так и в различных растворителях и проведено сопоставление расчетных данных с экспериментом. Показано, что примененный в работе квантово-химический подход позволяет предсказывать оптические свойства различных производных дифильных спиронафтоксазинов с удовлетворительной точностью. В третьей части проведен квантово-химический анализ реакций N-оксидов 2-незамещенных имидазолов с олефинами, содержащими электроноакцепторные группы, и проанализированы различные переходные состояния этих реакций. Показано, что изменение природы функциональной группы олефина, обеспечивающей внутримолекулярный перенос протона с имидазольного фрагмента на акцептор, приводит к смене механизма реакции.

В заключении автор резюмирует полученные результаты и сделанные на их основе выводы в соответствии с целями и задачами работы.

Замечания по работе

1. Несмотря на то, что в заключении представлены основные выводы работы, для облегчения восприятия материала работы и систематизации ее результатов явно не хватило краткого резюме по каждой главе части «Обсуждение результатов».

2. На стр. 69 приведено утверждение, что была проведена оценка влияния гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) молекулы типа СП1, содержащей углеводородные радикалы различной длины, на ее спектральные характеристики. Однако ГЛБ (который представляет собой число) в работе рассчитан или экспериментально определен не был. Считаю, что данный термин использовать в этом случае не было необходимости.

3. Таблицы 3.2.2 и 3.2.3 (данные об экспериментальных и расчетных длинах волн полос поглощения дифильных спиронафтооксазинов) следовало бы объединить для наглядности вывода об удовлетворительной предсказательной точности расчетных методов квантовой химии, примененных в работе. При этом не лишне было бы еще раз указать точность расчета.

4. Во введении и литературном обзоре поставлен акцент на применение спиросоединений в виде двумерных ансамблей молекул. Однако никаких экспериментов, которые позволили бы связать устойчивость конформаций различных форм молекул или учесть влияние растворителя, из которого формируются монослои Ленгмюра на поверхности водной субфазы, на свойства этих монослоев, в работе проведено не было. Равно как не было проведено экспериментов по формированию слоев Ленгмюра-Блоджетт и изучению их свойств. Возможно, в работе стоило бы ограничиться исследованием спиросоединений в качестве объектов исследования, но провести более обстоятельные экспериментальные исследования, поскольку при формулировке актуальности темы работы упоминается использование ЛБ-технологий.

5. Квантово-химические расчеты хороши и полезны, когда их корректность хоть в какой-то мере подтверждена экспериментально. При анализе влияния природы электроноакцепторной группы олефина на механизм реакций с N- оксидами 2-незамещенных имидазолов автору было бы полезно именно в третьей главе части «Обсуждение результатов» привести ссылки на публикации (если таковые имеются), в которых описаны реакции конкретных

веществ, реализующиеся по тому или иному механизму. В обзоре литературы дан анализ таких работ, но реакции приведены только в общем виде.

6. В подглавах автореферата «Апробация работы», «Публикации» и списке публикаций автора по результатам диссертации необходимо было провести более четкое разграничение статей и материалов докладов. Остается только догадываться, что на 7 конференциях, указанных в части «Апробация работы» были представлены результаты, изложенные в 6 тезисах и 3 статьях в журнале «Успехи в химии и химической технологии».

Замечания не снижают ценности данной работы. **Выводы** работы в полной мере **обоснованы**.

Заключение

Диссертация Ю.М. Селивантьева отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД.

Считаю, что автор диссертации **Юрий Михайлович Селивантьев** заслуживает присуждения ему ученой степени **кандидата химических наук** по специальности **1.4.4 «Физическая химия»**.

Официальный оппонент

Богданова Юлия Геннадиевна

кандидат химических наук по специальности 02.00.11

(Коллоидная химия и физико-химическая механика),

доцент по специальности 02.00.11 (Коллоидная химия),

старший научный сотрудник кафедры коллоидной химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3,

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Телефон: +7(495) 939 32 18, yulibogd@yandex.ru



05.08.2025

Личную подпись Богданова Ю.Г.

ЗА

