

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Селивантьева Юрия Михайловича

«Квантово-химическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности дифильных гетероциклических спиросоединений и имидазолов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Квантово-химические методы моделирования строения, реакционной способности и физико-химических свойств органических соединений на современном этапе развития науки являются неотъемлемым и необходимым инструментом при решении центральной проблемы физической химии - установлении взаимосвязи «структура-свойство». Развитие и широкое применение молекулярного моделирования открывает перспективы надежного предсказания свойств соединений при их структурной модификации по результатам вычислительного эксперимента, позволяя значительно расширить возможности поиска соединений с необходимыми функциональными свойствами, снижая временные и материальные затраты на синтез и экспериментальный скрининг систематических рядов соединений. Диссертационная работа Селивантьева Ю. М. посвящена применению методов квантовохимического моделирования для расчета электронного и пространственного строения, спектральных характеристик, относительной устойчивости изомеров и реакционной способности ряда гетероциклических соединений – спиропиранов (СП) и спиронафтоксазинов (СНО) индолинового ряда и N-оксида триметилимидазола (N-ОИ) с целью установления влияния структурной модификации соединений на их целевые свойства. Для семейств СП и СНО важнейшей характеристикой является структурная и, связанная с ней, спектральная лабильность соединений, определяющие потенциальные фото-, термо-, сольвато-, электрохромные свойства соединений данного класса и широкие возможности применения в современном материаловедении. В случае N-ОИ, используемого в качестве синтона при получении соединений с перспективным применением в медицине, агрономии, ветеринарии, животноводстве, производстве красителей, важным является исследование реакционной способности и механизма реакций, в частности, с электронодефицитными олефинами. Все перечисленные цели и задачи были поставлены и успешно решены в рамках работы, что позволяет сделать вывод об **актуальности** исследования.

Стоит отметить, что работа Селивантьева Ю. М. выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (проект № FSSM-2023-0003), что дополнительно весома свидетельствует об **актуальности** исследования и достоверности полученных результатов.

Научная новизна исследования заключается в проведении моделирования физико-химических свойств и относительной устойчивости спиро- и мероцианиновых изомеров ряда СП и СНО индолинового ряда, установлении влияния N-алкильного замещения в индолиновом фрагменте на их структуру и спектральные свойства. Установлена инверсия устойчивости спиро- и мероцианиновых изомеров в ряду спиропиранов СП1-3.

Выявлены корреляции между расчетными и экспериментальными положениями длинноволновых полос поглощения дифильных СП и СНО, на основании которых предложены регрессионные зависимости, позволяющие предсказывать длину волны максимума поглощения новых соединений данных рядов в различных растворителях.

Дано квантово-химическое обоснование избирательной реакционной способности N-оксидов имидазолов с электронодефицитными олефинами. Проведено моделирование возможных механизмов реакции N-ОИ с учетом различных комбинаций двух типов электроноакцепторных заместителей – циано- и ацетильной групп. Дано объяснение модификации механизма реакции в зависимости от природы и положения заместителей.

Теоретическая и практическая значимость работы не подлежат сомнению. Полученные расчетные данные о спектральных свойствах СП и СНО в сопоставлении с экспериментальными данными, определение влияния на эти свойства структурной модификации соединений, позволяют направленно регулировать их оптические и энергетические свойства, что открывает широкие возможности ускорения поиска и практического использования этих веществ в различных материалах и устройствах.

Интересным и практически важным является получение регрессионных зависимостей для прогнозирования положения длинноволновой полосы поглощения мероцианиновых форм СП и СНО в различных растворителях, что позволяет снизить погрешность расчетных методов и теоретически оценить функциональные характеристики большого количества гетероциклических молекул, и осуществлять поиск потенциальных фотохромов с заданными параметрами.

Установление механизмов реакции N-оксидов с олефинами позволит объяснять закономерности протекания процессов взаимодействия с

олефинами и предсказывать возможность получения тех или иных продуктов в зависимости от их строения.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов подтверждаются использованием сертифицированного спектрального оборудования и современных квантово-химических методов, включая метод функционала плотности (DFT) и метод полного активного пространства (CASSCF). Эти подходы позволяют провести многоплановую и независимую оценку исследуемых систем при сопоставлении экспериментальных и модельных данных. Результаты воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты диссертационного исследования **опубликованы** в 4 статьях в профильных отечественных и международных научных журналах, индексируемых в наукометрической базе Scopus, а также в 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Работа докладывалась на 7 научных мероприятиях, что свидетельствует о высокой степени апробации результатов.

Соответствие специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационное исследование Селивантьева Ю. М. полностью соответствует требованиям паспорта специальности 1.4.4 — Физическая химия, в частности:

- **пункт 1:** экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;
- **пункт 5:** изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии внешних факторов;
- **пункт 11:** получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений в различных средах.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 153 страницах, содержит 56 рисунков и 9 таблиц. Рукопись диссертации имеет традиционную структуру, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения и выводов, списка цитируемой литературы (255 наименований).

Аннотация диссертации полно и точно отражает основное содержание работы и ее выводы.

Начну оценку **содержания диссертации** с ее названия. Название диссертации, хотя и отражает общий характер работы, является несколько

избыточно широким в части упоминания «имидазолов» как класса исследуемых соединений. В действительности в работе рассматривается только один представитель — N-оксид триметилимидазола. Более точным было бы уточнение названия, например, «...и N-оксидов имидазолов».

Во введении корректно обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи, оценены научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Приведены положения, выносимые на защиту, а также информация о достоверности результатов, публикациях и апробации работы.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике диссертации. Приводится общее описание структурных, физико-химических и фотофизических характеристик спиросоединений. Обсуждаются перспективы использования дифильных спирогетероциклов в качестве основы для создания фоточувствительных материалов. Проводится анализ строения и свойств, а также рассматриваются различные методы синтеза имидазолов и их производных. Дается описание существующих представлений о механизмах реакций N-оксидов имидазолов с различными соединениями. Отдельный раздел посвящен обзору расчетных методов квантово-химического моделирования свойств и реакционной способности органических соединений. Литературный обзор достаточно хорошо проработан и структурирован, включает обильное цитирование как основных классических, так и актуальных современных экспериментальных и обзорных работ.

В качестве небольшой критики можно указать на слишком широко заявленный раздел 1.3, озаглавленный «Имидазолы», название которого достойно отдельной достаточно объемной монографии. Возможно, раздел заслуживает более узкой тематической фокусировки — например, на строении и реакционной способности N-оксидов имидазолов и их производных..

Во второй главе подробно описаны объекты исследования, методики спектральных измерений. Приведено описание квантово-химических методов моделирования строения и расчета физико-химических характеристик и методики их применения к модельным соединениям, описано используемое программное обеспечение.

В третьей главе представлены результаты исследования и их детальное обсуждение. Диссертантом проделан большой объем экспериментальной работы по получению спектров растворов соединений серии СП и СНО. Выполнен значительный массив высокоуровневых квантово-химических расчетов строения и свойств соединений, проведена грамотная интерпретация и обобщение полученных в результате вычислений данных с учетом современных представлений.

Работа характеризуется логичностью изложения, четкостью формулировок, написана хорошим научным языком, текст проиллюстрирован рисунками, что облегчает анализ полученных результатов.

Однако, по рецензируемой работе имеется несколько замечаний и вопросов:

1. При квантовохимическом моделировании большое (во многом определяющее успех работы и достоверность полученных результатов) значение имеет выбор расчетного метода (приближение, базисный набор, в случае DFT – применяемый функционал, методы расчета свойств). В работе уделено мало внимания обоснованию выбранных методов расчета, причем для разных семейств соединений (СП, СНО, N-ОИ) при этом используются совершенно разные DFT функционалы в сочетании с различными базисными наборами. Чем обусловлен разнородный выбор методов и как обеспечивается сопоставимость результатов?
2. На стр. 68 в табл. 3.1.2 приведены вычисленные и скорректированные положения длинноволновой полосы поглощения изомеров соединения СП1 в различных растворителях. В тексте указано, что для коррекции использовалось уравнение регрессии из источника 27 (M. Guillaume et al, 2006). Однако, в этой работе было получено несколько регрессионных уравнений. Какое из них использовалось для расчетов и почему? Почему не использовалось полученное далее в рамках работы регрессионное уравнение для СП1-СП3? В чем разница между $\lambda_{\text{рег}}$ (стр.82) и λ_{corr} (стр.76), λ_{max} (стр.80)?
3. Для предложенных регрессионных зависимостей коррекции вычисленной длины волны полосы поглощения не приведены данные статистической обработки, не указан объем выборки для их получения, среднеквадратичные отклонения для регрессионных коэффициентов. Указание коэффициентов с точностью до 5–6 значащих цифр представляется избыточным и необоснованным без соответствующей статистики.
4. Приведенные на рисунок 3.2.4 экспериментальные ЭСП соединений СНО1-5 характеризуются интенсивным поглощением в области 600 нм, что однозначно свидетельствует о наличии мероцианиновых изомеров в растворах соединений, что противоречит предсказанию относительной устойчивости Спиро_{trans} изомера для всех соединений и растворителей. Необходимо дать объяснение этому расхождению.

5. Неясно, чем обусловлен выбор соединений Им2–Им5 для исследования их взаимодействия с Им1. Требуется пояснение критериев отбора этих субстратов.
6. Вывод под номером три о возможности существования конических пересечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) основного и возбужденного электронных состояний выглядит малообоснованным, так как расчетов на ППЭ возбужденных состояний в работе не проводилось. Такие утверждения требуют либо дополнительных расчетов, либо более осторожной формулировки.
7. В работе имеется ряд опечаток и орфографических ошибок, не везде расшифрованы используемые краткие обозначения. В некоторых случаях используются двойные обозначения рассматриваемых соединений, например, СП1-СПЗ на рисунках и в некоторых местах в тексте дополнительно обозначены как I-III. Есть примеры использования неудачных терминов и выражений:
 - Термин «отрицательные спиропираны» (раздел 3.1.2) не является общепринятым. Вероятно, имелся в виду «отрицательный фотохромизм»;
 - «...комбинаций двух типов электроноакцепторных заместителей – нитрилов и кетонов» (стр. 7); нитрилы и кетоны – это классы органических соединений, а не заместители;
 - «...многоконфигурационному детерминанту...» (стр.32);
 - «При облучении закрытый бензопиран начинает движение вдоль пути поверхности потенциальной энергии». (Стр 45)
 - «...растяжения Сспиро–О связи под действием ультрафиолетового света», «...конические пересечения возбужденного и основного электронных состояний» (стр.89)
 - «...атомы С(2) во всех олефинах имеют повышенную электронную плотность в LUMO орбиталях» (стр. 101)
 - «поверхность потенциальной энергии не имеет перегибов и монотонно увеличивается» (стр. 102).

Тем не менее, несмотря на указанные недостатки, диссертационная работа Селивантьева Ю. М. оформлена по рекомендованным правилам и выполнена на высоком профессиональном уровне, является законченным и актуальным научным исследованием.

Заключение

Диссертационная работа **Селивантьева Юрия Михайловича** «Квантово-химическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности дифильных гетероциклических спиросоединений и имидазолов» 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. Автор диссертации, **Селивантьев Юрий Михайлович**, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора Виктора Александровича Когана федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»


Щербаков Игорь Николаевич

20.08.2025 г.

тел: 8(863) 218-40-00, доб. 11405

e-mail: shcherbakov@sfedu.ru

Подпись Щербакова Игоря Николаевича удостоверяю

Декан химического факультета


Е. А. Распопова


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7
тел: 8(863) 218-40-00, доб. 14200
e-mail: chimfak@sfedu.ru,