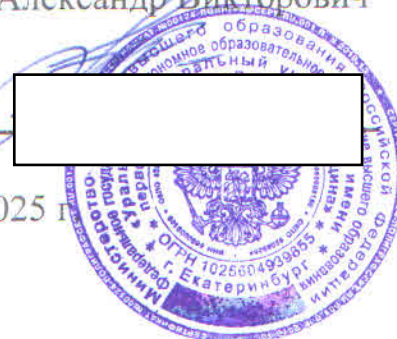


УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по науке

ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени
первого Президента России
Б.Н. Ельцина», д.ф.-м.н., доцент
Германенко Александр Викторович

«09» июля 2025 г.



О Т З Ы В

ведущей организации ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (УрФУ) на
Диссертационную работу **Селивантьева Юрия Михайловича**
«Квантово-химическое моделирование физико-химических свойств и реакционной способности дифильных гетероциклических спиросоединений и имидазолов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по научной специальности
1.4.4. Физическая химия

Актуальность работы. Диссертационная работа Селивантьева Юрия Михайловича посвящена исследованию физико-химических свойств и реакционной способности дифильных молекулярных систем на основе производных гетероциклических спиросоединений и соединений ряда имидазолов при использовании подходов квантово-химического моделирования, а также расчетных методов. Основными объектами исследования являются функциональные производные гетероциклических спиросоединений и имидазолов, повышенный интерес к которым обусловлен возможностями их применения в качестве перспективных

лекарственных препаратов, а также материалов для молекулярной электроники: фотопереклюателей, оптических логических устройств, систем хранения данных, оптоэлектронных преобразователей и др.

В рамках диссертационного исследования была проведена разработка предсказательных моделей и выполнена оценка фотофизических свойств, электронного и пространственного строения, а также термодинамических характеристик исследуемых органических соединений, изучены пути реакции имидазол-N-оксидов с электронодефицитными олефинами. Работа включает исследование влияния длинных алифатических цепей на структурные, энергетические и спектральные параметры дифильных спиросоединений, оценку перспектив и возможностей методов TD-DFT и CASSCF для моделирования спектральных свойств и построение регрессий для расчетных спектральных характеристик дифильных спиросоединений, моделирование пространственного и электронного строения N-оксидов имидазолов, а также изучение реакционной способности этих гетероциклов. В связи с этим, диссертационная работа Ю.М. Селивантьева является актуальным научным исследованием, а ее результаты соответствуют приоритетам развития современной физической химии органических соединений и имеют как фундаментальное, так и в перспективе прикладное значение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа выполнена в традиционной логике изложения материала. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, списка цитируемой литературы (255 наименования). Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 9 таблиц.

Целью диссертационного исследования – разработка предсказательных моделей для прогнозирования оптических, термодинамических, структурных свойств, а также реакционной способности спиро- и имидазольных гетероциклов, теоретическое изучение пространственного и электронного

строения дифильных спироциклических фотохромов, а также путей реакции N-оксидов имидазолов с электронодефицитными олефинами.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, отражающий информацию из 53 источников, материал хорошо структурирован и дает достаточно полное представление о развитии и современном состоянии рассматриваемой проблемы. В обзоре отражены аспекты строения и свойств спирособъединений (фотохромизм, ацидохромные, хемосенсорные и фотофизические свойства), а также возможности их применения в качестве основы для создания фоточувствительных материалов, обсуждаются вопросы применения расчетных методов квантовой химии для изучения свойств химических соединений. Проводится анализ строения и свойств, а также рассматриваются различные методы синтеза имидазолов и их производных.

Во второй главе диссертации представлены экспериментальные данные, включая структурные параметры и волновые функции основного состояния дифильных спиропиранов, результаты моделирования энергий вертикальных электронных переходов и расчетов многоконфигурационного взаимодействия. Описаны сведения по оптимизации структурных параметров 1*H*-замещенного N-оксида имидазола и электронодефицитных реагентов и информация о применяемых методах оптимизации и использованном программном обеспечении для выполнения квантово-химических расчетов. Экспериментальная часть выполнена на высоком профессиональном уровне с привлечением современных методов физико-химических методов анализа.

Третья глава содержит результаты собственных исследований автора и их обсуждение. Первая часть исследований Ю.М. Селивантьева отражает результаты изучения дифильных спиропиранов, моделированию структурных, энергетических и оптических свойств 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина], выявления корреляций между экспериментальными и расчетными полосами поглощения дифильных спиропиранов. Второй раздел главы включает результаты моделирования

структурных, энергетических и оптических свойств дифильных спиронафтоксазинов. Третья часть работы содержит результаты квантово-химического анализа взаимодействия N-оксидов не замещенных по положению 2 имидазолов с электронодефицитными олефинами. В ходе работы проведен анализ реакции 1,4,5-триметил-1*H*-имидазол-3-оксида с 2-(4-метоксибензилиден)-малононитрилом и этил-(*E*)-2-циано-3-(4-метоксифенил)акрилатом, изучен механизм нуклеофильного присоединения по Михаэлю.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнения, поскольку она обеспечена благодаря широкому использованию сертифицированного научного оборудования и применения современных квантово-химических и инструментальных методов исследования свойств органических веществ и описания происходящих физико-химических процессов и явлений.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость. Научная новизна диссертационной работы заключается в получении новых знаний о термодинамических и фотофизических свойствах дифильных спиросоединений в циклических и открыто-цепных формах, влиянии длинных алифатических цепей на структуру и электронное строение соединений, построении шкалирующих регрессий, позволяющих предсказывать оптические свойства новых дифильных спиросоединений, сведений о реакционной способности N-оксидов имидазолов в химических трансформациях с участием электронодефицитных олефинов. Результаты диссертационного исследования могут рассматриваться в качестве основы для разработки новых предсказательных моделей прогнозирования свойств фоточувствительных спиросоединений и реакционной способности гетероциклов. Таким образом, полученные результаты открывают новые возможности практического использования рассматриваемых в диссертационной работе молекулярных систем в процессе создания материалов и рабочих элементов устройств молекулярной фотовольтаики и

электроники, а также перспективных фармакологически активных соединений гетероциклического ряда.

Личный вклад автора состоит в определении целей, постановке задач и выборе направлений исследования, а также в планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, выполнении квантово-химических расчетов, выявлении корреляций между расчетными экспериментальными данными, обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов. В диссертации представлены и обобщены результаты, полученные автором лично и совместно с соавторами публикаций.

Апробация результатов. Основные результаты работы представлены на пяти всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2021), VIII Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2023), IX Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2022), X Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2024), XXXV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2021), XXXVII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2023), XIII Международная конференция молодых ученых по химии «Mendeleev 2024» (Санкт-Петербург, 2024).

Основное содержание работы нашло отражение в статьях в журналах, индексируемых библиографическими базами Scopus и/или Web of Science, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации для опубликования основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, а также тезисах докладов на международных, всероссийских и региональных профильных научных конференциях.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. В ходе выполнения работы было проведено изучение экспериментальных и смоделированных спектров поглощения для дифильных спиронафтоксазинов. Для оценки перспектив и возможностей применения рассматриваемых соединений в органической электронике важным представляется регистрация, моделирование и изучение спектров эмиссии в различных растворителях и твердом виде.

2. Для изучения фотофизических свойств дифильных спиропиранов запись спектров оптического поглощения проводили в органических растворителях (хлороформ, ацетон и ацетонитрил). Чем обусловлен выбор именно этих растворителей?

3. В рамках диссертационного исследования на основании данных квантово-химических расчетов получены ценные сведения о механизме и особенностях взаимодействия имидазол-N-оксидов с электронодефицитными олефинами в зависимости от наличия специфических функциональных групп. Было ли проведено сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными по исследованию механизма химической реакции?

4. В работе проведено исследование реакционной способности и оценены возможности функционализации производных N-оксидов имидазолов под действием электрондефицитных олефинов. Какие структуры могут представлять наибольший интерес для дальнейшего изучения фармакологической активности?

5. В некоторых схемах и рисунках в автореферате и диссертации присутствуют англоязычные термины и выражения («photochemical», «thermal», «transition to micelles», «inhibitor», «coumarin», «dark», «mol», «relative», «energy», «pathway», «isomerizations», «urea», «catalyst» и пр.), которые следовало бы заменить на русскоязычные аналоги. Также следует отметить замечание по рисунку 1.3.1 диссертации в части визуализации схемы протонирования имидазола. Замечены опечатки на стр. 57, 75, 83

диссертации. В схемах 3.3.2 и 3.3.3 диссертации / схемах 1 и 2 автореферата некорректное написание числовых значений величин.

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, вопросы во многом носят дискуссионный характер. В целом диссертационная работа Ю.М. Селивантьева выполнена на высоком научном уровне, автору удалось успешно справиться с поставленными задачами. Соискатель проявил качества экспериментатора, научную эрудицию и наблюдательность. В работе не только получены важные для теории и практики результаты, но и поставлены новые проблемы, что является залогом дальнейшего развития этого направления исследования.

Содержание диссертационного исследования 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; 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 диссертационной работы.

Заключение по работе. Диссертационная работа Селивантьева Юрия Михайловича 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», а ее автор, **Селивантьев Юрий Михайлович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Настоящий отзыв рассмотрен на семинаре кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (Протокол №13 от 30.06.2025).

Доктор химических наук

(научная специальность – 1.4.3. Органическая химия)

Вараксин Михаил Викторович



Должность: Директор химико-технологического института УрФУ, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии химико-технологического института УрФУ, доцент.

Адрес: 620062, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Телефон: +7 (343) 375-44-20

Адрес электронной почты: m.v.varaksin@urfu.ru

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»)

Адрес: 620062, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира 19.

Телефон: +7 (343) 375-44-44

Адрес электронной почты: contact@urfu.ru

Адрес официального сайта организации: www.urfu.ru

Подпись М.В. Вараксина заверяю:



ГЛАВНЫЙ СПЕЦИАЛИСТ
УЧЕНОГО СОВЕТА УРФУ
Кудряшова Н.Н.