

ОТЗЫВ

официального оппонента Краснова Павла Олеговича на диссертационную работу Артюшенко Полины Владимировны «Атомная и электронная структуры феромонов в основном и возбужденном состояниях», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа П.В. Артюшенко посвящена квантово-химическому моделированию молекул феромонов насекомых, определению их физико-химических свойств, в числе которых атомное и электронное строение, фотофизические и электростатические параметры (длина волны и интенсивность поглощения света, дипольные моменты), устойчивость к воздействию химических, световых и термических факторов.

Рассматриваемые в работе вопросы являются неотъемлемой частью глобальной задачи по исследованию феромонной коммуникации и последующему ее использованию для управления и контроля популяциями насекомых-вредителей в рамках мероприятий, направленных на защиту леса. При этом, учитывая комплексность и сложность физических процессов, лежащих в основе данного способа обмена информацией между насекомыми, использование методов квантовой теории представляется не только оправданным, но и крайне целесообразным. Это связано непосредственно с предназначением данных методов, заключающимся в более детальной интерпретации результатов экспериментальных исследований, построении соответствующей модели связи атомного и электронного строения веществ с их физико-химическими свойствами и использовании этой модели для планирования дальнейших экспериментов и прогнозирования поведения изучаемых материалов в тех или иных условиях окружающей среды. Более того, учитывая многообразие насекомых и, соответственно, большое разнообразие феромонных молекул, необходимо отметить, что квантово-химическое моделирова-

ние является, безусловно, полезным инструментом, позволяющим достаточно быстро получать, по крайней мере, начальные представления об объектах исследования без проведения многочисленных и трудоемких экспериментов.

С этой точки зрения представленные в диссертационной работе П.В. Артюшенко результаты исследований строения молекул феромонов, их физико-химических свойств однозначно являются необходимым элементом в комплексном изучении феромонной коммуникации, имеющем важное экологическое и экономическое значение, и представляются очень **актуальными**.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы; содержит 100 страниц (включая приложение), 32 рисунка и одно приложение. Библиографический список содержит 97 наименований.

Во **введении** диссертации обозначена актуальность проведенных исследований, обоснован выбор объектов и методов исследования, сформулирована цель работы, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об их апробации, приведен список работ, опубликованных автором по теме диссертации.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертации, в котором изложены основные этапы феромонной коммуникации насекомых, указаны факторы, влияющие на ее эффективность, приводится описание объектов исследования, формулируется постановка задачи исследований.

Во **второй главе** приведено описание использованных методов теоретического исследования структуры и свойств феромонов. Здесь, в частности, представлены ключевые идеи теории функционала плотности применительно к моделированию строения и свойств как стационарных, так и нестационарных систем; описаны базисные наборы атомных орбиталей и используемое для проведения вычислений программное обеспечение.

В **третьей главе** рассматривается атомное и электронное строение феромонов чешуекрылых насекомых. Приводятся данные о свойствах данных молекул, в числе которых спектры поглощения и дипольные моменты. Рассматривается изменение строения феромонов, возникающее в результате фо-

товозбуждения. На основании информации о спектрах поглощения делается вывод об устойчивости молекул по отношению к солнечному свету, на основании информации о дипольных моментах – о химической устойчивости.

В четвертой главе аналогично рассматривается атомное и электронное строение феромонов жесткокрылых насекомых, их физико-химические параметры. Вместе с тем дополнительно приводится анализ термической устойчивости молекул, основанный на рассмотрении мод нормальных колебаний и, соответственно, химических связей, наиболее вероятно подверженных разрыву вследствие нагревания.

В выводах сформулированы основные результаты работы.

В приложении приводятся дополнительные данные об изменении длин связей в молекулах феромонов пядениц, возникающем в результате перехода молекул из основного в возбужденное состояние.

Научная новизна и достоверность полученных результатов. В процессе выполнения работы впервые показано, какое влияние изменение конформации оказывает на физические характеристики феромонов чешуекрылых насекомых, в числе которых их полная энергия, электрический дипольный момент, длина волны, на которую приходится максимум в спектре поглощения. При этом установлено влияние атомной структуры феромонов в основном состоянии на абсорбционные спектры и структурные изменения при переходе из основного в возбужденное состояние.

Впервые для оценки устойчивости феромонных молекул к воздействию повышенных температур был использован метод, основанный на расчете мод нормальных колебаний. Вместе с тем рассчитанные физические характеристики феромонных молекул сопоставлены с данными о поисковом поведении насекомых, установлено соответствие между спектральными характеристиками феромонов и суточной активностью насекомых.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием хорошо зарекомендовавших себя методов теории функционала плотности (DFT и TDDFT) в комбинации – гибридный функционал B3LYP и базисные

наборы атомных орбиталей 6-31G(d,p) и cc-pVDZ. Данные методы широко и успешно используются в мировой практике при моделировании атомного и электронного строения различных молекул, их термодинамических и спектральных характеристик.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в возможности использования ее результатов о взаимосвязи поискового поведения насекомых с физическими характеристиками феромонных молекул для получения информации о поисковом поведении насекомых, в том числе исходя из данных о химическом составе феромона. При этом сведения об устойчивости молекул феромонов к действию факторов среды, полученные с помощью первопринципных подходов квантовой теории, могут применяться для модернизации и повышения эффективности методов контроля численности насекомых, основанных на применении феромонных препаратов.

К наиболее важным результатам диссертационной работы П.В. Артюшенко можно отнести следующее.

1. Параметры абсорбционных спектров феромонов зависят от их конформационного строения, от наличия, количества и взаимного расположения кратных связей в молекулах. При этом они не зависят от наличия и типа кислородсодержащих функциональных групп.
2. Под воздействием электромагнитного излучения должно наблюдаться изменение электронной и атомной структуры молекул непредельных феромонов в области расположения кратных связей в их углеродном скелете.
3. При переходе в возбужденное состояние бициклических феромонов жесткокрылых насекомых наблюдается значительное увеличение длины одной из связей, входящих в оба цикла, что, в целом, может приводить к разрушению молекулы.
4. Повышение температуры с большой вероятностью может сопровождаться разрывом одинарных и напряженных связей в углеродном скелете феромонов жесткокрылых насекомых.

В целом не вызывает сомнений, что в диссертационной работе П.В. Артюшенко получен и представлен большой объем результатов. При этом заслуга диссертанта заключается в детальном и качественном анализе связи атомного и электронного строения феромонов с их физико-химическими свойствами, в описании их спектров поглощения на основе метода молекулярных орбиталей, позволяющем оценить природу соответствующих электронных переходов, возникающих при фотовозбуждении.

Вместе с тем к диссертационной работе имеются некоторые **замечания**.

1. За исключением установления соответствия между спектральными характеристиками феромонов и суточной активностью насекомых в работе, к сожалению, не приводится больше никакого сравнения результатов, полученных посредством моделирования, с экспериментальными данными. Рассматриваемые параметры молекул, как, например, длины волн в спектре поглощения, дипольные моменты, атомное строение, являются измеряемыми. Поэтому, не смотря на высокое качество используемых методов квантовой теории, совсем не лишним было бы сопоставление полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными. Это дополнительно подчеркнуло бы как значимость самих результатов, так и их достоверность.

2. В начале третьей главы, где представлена оценка устойчивости феромонных молекул чешуекрылых насекомых к факторам среды, сказано «По результатам конформационного анализа конформеры с минимальной энергией были отобраны для дальнейших расчетов фотофизических процессов». Иными словами основным критерием при выборе наиболее устойчивых конформеров было значение энергии. И здесь следует отметить, что в действительности устойчивость той или иной формы молекулы также обуславливается отсутствием отрицательных значений гессиана (матрицы вторых производных энергии по координатам атомов). Однако в тексте работы не указано, осуществлялся ли данный анализ при выборе наиболее устойчивых конформеров рассматриваемых молекул. Хотя, например, в четвертой главе, очевид-

но, вычисления гессии выполнялось, поскольку для анализа влияния температуры необходимы были значения мод нормальных колебаний.

3. В случае всех рассматриваемых феромонов диссертантом делается вывод о том, что для них нехарактерно образование конформеров определенного типа. Основанием для этого служит энергетическая близость различных конформеров. В случае, например, диспарлюра разность полных энергий различных конфигураций не превышает 24 кДж/моль, в случае феромонов сибирского и соснового шелкопряда – 11 кДж/моль, в случае феромонов пядениц – 15 кДж/моль. Однако энергетическая разность той или иной конфигурации не включает в себя величину потенциального барьера вращения одного фрагмента молекулы относительно другого, хотя именно значение данной величины в большей степени должно определять вероятность существования того или иного феромона в виде определенного конформера.

4. В тексте диссертации не часто, но все-таки встречаются грамматические и пунктуационные ошибки и неточности. Например, на странице 63 имеется ссылка на рисунок 14, хотя, очевидно, что это должна быть ссылка на рисунок 3.11.

Приведенные замечания не снижают общий уровень научной работы и значимость полученных результатов, которые в полной мере раскрыты в тексте самой диссертации и автореферата.

Диссертационная работа П.В. Артюшенко является законченным трудом, выполненным на хорошем научном уровне. Результаты, приведенные в работе, обоснованы и содержат в себе решение актуальной и практически значимой проблемы. Основные положения и результаты работы докладывались автором и получили одобрение на Международных и Всероссийских конференциях, отражены в 6 статьях в рецензируемых журналах, четыре из которых входят в Перечень ВАК Российской Федерации. Положения, выносимые на защиту, полностью доказаны результатами работы. Автореферат полностью и правильно отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа П.В. Артюшенко «Атомная и электронная структуры феромонов в основном и возбужденном состояниях» соответствует критериям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Полина Владимировна Артюшенко, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

канд. физ.-мат. наук, доцент,
доцент кафедры технической физики
СибГУ им. М.Ф. Решетнева

Подпись Краснова П.О. удостоверяю

Заместитель Ученого секретаря
Ученого совета СибГУ им. М.Ф. Решетнева

Краснов П.О.



Иворотова А.И.

Сведения об оппоненте:

Краснов Павел Олегович, кандидат физико-математических наук по специальностям 05.13.01 – системный анализ, управление и обработка информации (численное моделирование в физике) и 01.04.07 – физика конденсированного состояния; доцент по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества; доцент кафедры технической физики ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева».

Адрес: 660037, г. Красноярск, проспект имени газеты «Красноярский рабочий», 31; телефон: +7 (391) 2273925; E-mail:

СПИСОК

публикаций официального оппонента Краснова П.О. за 2015-2019 года по теме диссертации Артюшенко П.В. «Атомная и электронная структуры феромонов в основном и возбужденном состояниях»

1. Klyamer D.D., Basova T.V., Krasnov P.O., Sukhikh A.S. Effect of fluoro-substitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines // *Journal of Molecular Structure*. 2019. V. 1189. P. 73-80.
2. Роот Е.В., Краснов П.О., Кукушкин А.А., Субоч Г.А., Товбис М.С. Реакционная способность пиридилзамещенных изонитрозодикетоненов в синтезе пара-нитрозофенолов // *Журнал органической химии*. 2019. Т. 55, № 7. С. 1093-1097.
3. Krasnov P.O., Basova T.V., Hassan A. Interaction of metal phthalocyanines with carbon zigzag and armchair nanotubes with different diameters // *Applied Surface Science*. 2018. V. 457. P. 235-240.
4. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Gromilov S.A., Krasnov P.O., Basova T.V. Fluorinated metal phthalocyanines: interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties // *Sensors*. 2018. V. 18. Article 2141.
5. Efimov V.V., Krasnov P.O., Lyubyashkin A.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. Experimental and theoretical study of the acylation reaction of aminopyrazoles with aryl and methoxymethyl substituents // *Journal of Molecular Structure*. 2018. V. 1165. P. 370-375.
6. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Hassan A.K., Basova T.V. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 149. P. 348-355.
7. Merenkov I.S., Gostevskii B.A., Krasnov P.O., Basova T.V., Zhukov Y.M., Kasatkin I.A., Sysoev S.V., Kosyakov V.I., Khomyakov M.N., Kosinova M.L. Novel single-source precursors for SiBxCyNz film deposition // *New Journal of Chemistry*. 2017. V. 41. Article 11926.

8. Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Krasnov P.O., Gromilov S., Kadem B., Hassan A.K., Basova T.V. Thin films of unsubstituted and fluorinated palladium phthalocyanines: structure and sensor response toward ammonia and hydrogen // The Journal of Physical Chemistry C. 2017. V. 121. P. 1200-1209.

9. Кукушкин А.А., Краснов П.О., Роот Е.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. Связь между геометрическим строением и кислотными свойствами перзамещенных нитрозофенолов с пиридиновыми заместителями // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2017. Т. 10, № 4. С. 580-586.

10. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V. Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties // Applied Surface Science. 2016. V. 372. P. 79-86.

11. Basova T.V., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Igumenov I.K., Kadem B., Hassan A.K. Gold(III) phthalocyanine chloride: Optical and structural characterization of thin films // Dyes and Pigments. 2015. V. 122. P. 280-285.

12. Basova T.V., Hassan A., Krasnov P.O., Gürol I., Ahsen V. Trimethylamine sorption into thin layers of fluoroalkyloxy and alkyloxy substituted phthalocyanines: Optical detection and DFT calculations // Sensors and Actuators B: Chemical. 2015. V. 216. P. 204-211.

канд. физ.-мат. наук, доцент,
доцент кафедры технической физики
СибГУ им. М.Ф. Решетнева

Подпись Краснова П.О. удостоверяю

Заместитель Ученого секретаря
Ученого совета СибГУ им. М.Ф. Решетнева

Краснов П.О.



Криворотова А.И.