

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Абсалямова Дамира Зайнулловича "Реакции ацетиленов с аминами, имидами и гидразонами в суперосновных средах KOH/DMSO и KO^tBu/DMSO: квантово-химическое исследование", представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Применение расчетных методов является неотъемлемым этапом современных исследований новых химических превращений. Полученные при этом результаты позволяют лучше понять реакционную способность органических соединений, интерпретировать экспериментальные данные, оптимизировать условия реакций, а также имеют предсказательную силу и подсказывают дальнейшие направления исследований.

В последние годы интенсивно развивается (преимущественно, российскими химиками) новое направление органического синтеза, связанное с каскадными сборками разнообразно замещенных карбо- и гетероциклических молекул на основе ацетилена и его производных в суперосновных средах. Эти методы имеют большой практический потенциал, поскольку требуют использования простых по строению и доступных исходных соединений, реагентов и растворителей. Однако, большое количество стадий и разнонаправленная реакционная способность исходных соединений и интермедиатов часто приводят к невысоким выходам и необходимости тщательной оптимизации условий в рамках многократных экспериментов. Серьезным подспорьем для развития методов синтеза сложных молекул из ацетилена в суперосновных средах и создания на их основе реальных промышленных технологий служат методы квантовой химии. За последние 5 лет был открыт ряд новых химических реакций, позволивших синтезировать перспективные азотсодержащие продукты (включая производные пиррола и пиразола) из ацетилена и его производных, кетиминов, гидразонов и анилинов в суперосновных средах. Таким образом, диссертационная работа Абсалямова Дамира Зайнулловича, посвященная установлению механизмов этих новых каскадных превращений на основе квантово-химического моделирования, является **актуальной и практически значимой.**

Диссертационная работа Дамира Зайнулловича состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, обсуждение результатов (в виде двух глав) и списка литературы. Отсутствие стандартного раздела с описанием экспериментальных методик обосновано расчетным характером исследования и приведением соответствующей информации о методах расчета при обсуждении результатов. Литературный обзор, цитирующий 122 источника, охватывает современную литературу в области реакций ацетилена с суперосновных средах. В обзоре проанализированы современные литературные данные о экспериментальном и теоретическом изучении каскадных реакций производных ацетилена и практической значимости соответствующих продуктов.

Вторая глава, описывающая собственные результаты автора, рассматривает методологические вопросы моделирования механизмов реакций в суперосновных средах. В этом разделе было показано (на примере *N*-винилирования анилина), что уровень теории B2PLYP(D3)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* обеспечивает приемлемую точность расчетов (сравнимую с прецизионными методами) при относительно небольших затратах машинного времени. Далее был предложен новый подход к моделированию суперосновного центра (моносольватная модель с оптимизацией структурных параметров в рамках популярного метода IEF-PCM), который также направлен на уменьшение времени расчетов с сохранением необходимой точности.

Разработав надежные и удобные расчетные инструменты, автор перешел к описанию результатов по моделированию реакций ацетилена и его производных с азотсодержащими соединениями (глава 3). В разделе 3.1 в качестве модельного кетимина было использовано производное ацетофенона и анилина. Изучение конкурирующих процессов этилирования и *C*-винилирования фенилацетиленом показало предпочтительность первой реакции, в соответствии с экспериментальными данными 2018 года. Сделано предположение, что *C*-винилирование можно будет провести в более жестких условиях. В разделе 3.2 изучено взаимодействие модельного гидразона (на основе ацетофенона и фенилгидразина) с фенилацетиленом. Расчеты показали, что в данном случае предпочтительным должен быть процесс *N*-винилирования с медленным накоплением продукта. Интересно отметить, что этот результат не противоречит

литературным данным 2020 года о сходной реакции *N*-тозилгидразонов с ацетиленом, приводящей к образованию производных пиразола.

В разделе 3.3 изучена опубликованная в 2020 году сборка *N*-фенил-2,5-диметилпиррола из ацетилена и анилина. Показано, что реакция инициируется *N*-винилированием анилина, являющимся лимитирующей стадией. Далее реализуется каскад реакций: енамин-иминная изомеризация, этинилирование ими́на, пропин-алленовая перегруппировка, алленамин-ениминная перегруппировка, этинилирование енимина и, наконец, внутримолекулярная циклизация. Показано, что предположенные ранее реакции димеризации ацетилена не вносят вклад в образование пиррола.

В разделе 3.4 изучена открытая в 2021 году реакция образования 3,5-бис(2-галогенанилин)-3-метилпентан-2-онов из соответствующих аминов и ацетилена. Показано, что лимитирующей стадией также является *N*-винилирование галогенанилина, вследствие чего запускается каскадный процесс из восьми стадий. Раскрыта роль редких для данной химии стадий на основе *aza*-реакции Михаэля и гидролиза ими́на с участием гидроксид-аниона. Получено подтверждение экспериментальных данных об инертности 2,6-дихлоранилина в данной реакции из-за высокой стабильности соответствующего аниона.

В ходе работы автором раскрыта детальная картина сложных каскадных процессов с участием ацетиленов и азотсодержащих соединений (кетиминов, гидразонов, анилинов) с выделением ключевых интермедиатов и лимитирующих стадий, что обеспечивает необходимые элементы **научной новизны** и **теоретической значимости**. Достоинством диссертации являются сформулированные рекомендации по дальнейшему развитию каждого метода и ожидаемые результаты по синтезу ценных азотсодержащих продуктов, что обуславливает ее **практическую значимость**.

Принципиальных замечаний по материалу диссертации нет. При прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) В литературном обзоре можно было уделить больше внимания важности и возможностям квантово-химических расчетов в исследовании каскадных реакций органических соединений (в соответствии с темой диссертации и специальностью 1.4.4 Физическая химия).

- 2) Список литературы содержит ряд недочетов. Некоторые из них: использование «Энциклопедии Брокгауза и Эфрона» как источника экспериментальной информации (ссылка 108); цитирование диссертационной работы как монографии (ссылка 118); отсутствие цитирования первоисточников для экспериментальных данных (например, стр. 27, 86); Д.И. Менделев (ссылка 108).
- 3) Раздел 2.3 диссертации выглядит «белым пятном», поскольку не описывает реакции азот-содержащих соединений.
- 4) В разделе «Степень разработанности темы» диссертации отсутствует информация о имеющихся данных о реакциях ацетиленов и гидразонов в суперосновных условиях.
- 5) Название «ацетил-бис(ариламины)» некорректно и не передает структуру молекулы, содержащую разветвленную цепочку из шести атомов углерода, образовавшуюся из трех молекул ацетилена.
- 6) Рассматривалась ли возможность циклизации гипотетического продукта *N*-винилирования гидразона **10** в нейтральном виде по механизму согласованной $\beta\pi$ -электроциклизации?

Приведенные вопросы и небольшие замечания ни в коем случае не снижают ценности полученных автором результатов. В целом, диссертационная работа Абсалямова Дамира Зайнулловича выполнена на высоком научном уровне и представляет собой комплексное и законченное научное исследование, в котором решена научная задача по разработке эффективных методов квантово-химического моделирования реакций ацетиленов и азот-содержащих соединений в суперосновных средах и детальному изучению механизма новых реакций синтеза перспективных органических продуктов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора отражают его высокий профессиональный уровень.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия по следующим пунктам:

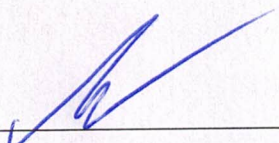
- п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

- п. 10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.
- 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.

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4 Физическая химия и удовлетворяет всем требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842) в действующей редакции, предъявляемым ВАК Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, а ее автор, Абсалям Дамир Зайнуллович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

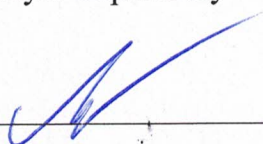
Львов Андрей Геннадьевич _____



доктор химических наук (специальность 1.4.3 Органическая химия),
заведующий Лабораторией фотоактивных соединений,
ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИРИХ СО РАН)
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1;
тел.: +7 (916) 259-58-64;
e-mail: lvov-andre@yandex.ru

16.05.2024

Я, Львов Андрей Геннадьевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 24.2.306.04, и их дальнейшую обработку



А.Г. Львов

Подпись А.Г. Львова заверяю,

Ученый секретарь ИРИХ СО РАН

к.х.н. Т.Н. Комарова

