

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации А.С. Бобкова
«Квантовохимическое моделирование механизмов сборки аннелированных
гетероциклических систем с пиррольным ядром в суперосновной среде KOH/DMSO»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа А.С. Бобкова посвящена решению практически важной задачи теоретического поиска возможных путей синтеза пиррольных алкалоидов в суперосновных средах типа гидроксид щелочного металла – диметилсульфоксид. Работа выполнена в коллективе, который многие годы и даже десятилетия изучает особенности реализации химических превращений в суперосновных средах и имеет богатый опыт моделирования подобных систем с использованием современных методов квантовой химии. Для решения поставленных задач автор выбрал комбинированные методы DFT-B2PLYP/6-311+G**//DFT-B3LYP/6-31+G*, MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* и CBS-Q/B3, а для учета роли растворителя либо включал явно соответствующие молекулы в состав моделируемого кластера, либо использовал континуальную модель IEF PCM.

Объем выполненных расчетов очень велик и, как следует из текста автореферата, потребовал и большой предварительной работы по построению максимально полного набора вероятных начальных конфигураций молекул реагентов, предопределяющих предполагаемые каналы превращения, и тщательного анализа полученных результатов. Все выводы основаны на полученных автором оценках энергий не только продуктов и реагентов на каждом пути превращения, но и переходных состояний, что позволило судить как о термодинамической, так и о кинетической вероятности изучаемых превращений. При этом там, где это возможно, автор сопоставляет полученные им оценки с экспериментально измеренными тепловыми эффектами или скоростью реакций, демонстрируя общую корректность полученных выводов.

Очень большой объем работы неизбежно привел к тому, что в тексте автореферата оказались не отражены некоторые существенные моменты, что вызывает ряд вопросов.

- (1) Не совсем понятно, в каких расчетах было учтено влияние среды в рамках упомянутой в постановочной части работы континуальной модели IEF PCM. Были ли сопоставлены результаты, полученные в вакууме и при таком учете среды для каких-то систем, и если да, то что они продемонстрировали?
- (2) Еще один общий вопрос касается выбора методов расчета. Каковы были мотивы использования именно таких комбинированных методов? Например, почему автор полагал правильным после оптимизации геометрии и расчета частот методом функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP, в котором вклад хартри-фоковского обмена составляет 20%, выполнить уточняющий расчет энергии тем же методом, но с функционалом B2PLYP, в котором доля такого обмена почти максимальна среди существующих функционалов и составляет 53%? Как можно обосновать такое решение в случае изучаемых им систем?
- (3) При изучении реакции Трофимова автор (на стр. 11), обсуждая один из возможных механизмов стадии элиминирования ацетальдегида (изображенный оранжевой линией), говорит о последовательном отрыве сначала аниона винилового спирта после атаки гидроксид-ионом, а затем протона опять-таки гидроксид-ионом. Учитывая, что в качестве базовых кластеров, представляющих комплексы в суперосновных средах, автор выбирает такие, в которых соотношение KOH:DMSO составляет 1:5, кажется не очень вероятным вовлечение практически одновременно двух гидроксид-ионов в превращение. Про альтернативный вариант отрыва протона анионом винилового спирта сказано, что он маловероятен в силу высокого активационного барьера. Преж-

де всего, с учетом полной энергии системы и близости друг к другу всех взаимодействующих частиц (что исключает быстрое рассеяние выделившейся на предыдущей стадии кинетической энергии) кажется более чем вероятным преодоление такого барьера. Кроме того, интересно понять, возможен ли скоординированный (синхронный) механизм отрыва аниона винилового эфира и протона.

- (4) Похожий вопрос возникает и в связи с обсуждаемым автором изомерным превращением соединения III.IX в контексте моделируемой реакции 1*H*-пиррол-2-илметантиола с пропаргилхлоридом. Может ли депротонирование *N*-пропаргильной группы и протонирование терминального атома происходить по концертному механизму, возможно, с вовлечением молекулы среды? Этот вопрос тем более актуален, что согласно представленным термодинамическим оценкам, формирование продукта является весьма энергетически выгодным.

Эти вопросы можно дополнить еще одним пожеланием: говоря о кинетической вероятности превращения, автор апеллирует к энергии Гиббса активации, а тогда когда обсуждает термодинамическую вероятность, приводит энтальпию. В ряде случаев, особенно для сильно экзотермических процессов, это вполне допустимо. Но тогда, когда энтальпии различаются на 1-2 ккал/моль (как в случае изомеров III.IX, III.X, III.XI, III.XII) кажется более корректным приводить энергии Гиббса систем, тем более что для изомеров разного строения большую роль будет играть их способность "встроиться" в окружение из молекул среды, т.е. энтропийный фактор.

Все сформулированные выше вопросы лишь указывают на те моменты, которые имеет смысл учитывать или чуть более полно освещать в последующих работах, и ни в коей мере не умаляют заслуг автора по весьма детальному и плодотворному изучению очень сложных для анализа систем. Насколько можно судить по автореферату и публикациям, представленная А.С. Бобковым диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к работам в области химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, и требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, и ее автор несомненно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Профессор, доктор физ.-мат. наук

Ю.В. Новаковская

Новаковская Юлия Вадимовна,
доктор физико-математических наук
по специальности 02.00.17 - математическая и квантовая химия,
профессор кафедры физической химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119234, РФ
тел. 8(495)9394862
E-mail: jvn@phys.chem.msu.ru

