

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Абсалямова Дамира Зайнулловича «Реакции ацетиленов с аминами, имидами и гидразонами в суперосновных средах KOH/DMSO и KO^tBu/DMSO: Квантово-химическое исследование», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Диссертационная работа Абсалямова Д.З. посвящена теоретическому исследованию механизмов реакций ацетиленов с кетимидами, гидразонами и анилинами в суперосновных средах. Актуальность работы не вызывает сомнения вследствие того, что исследуемые реакции являются основой для получения биологически активных азотсодержащих соединений, перспективных в создании новых лекарственных препаратов. Эти реакции относятся к классу процессов каскадной сборки, проходящих в суперосновных средах, что само по себе является новым направлением синтетической химии и их изучение – актуальный вопрос современной химии. Научная новизна исследования определяется, во-первых, тем, что автор модифицирует методику квантовохимического исследования, используя усовершенствованные модели суперосновного центра, которые оказываются эффективнее модели, используемой ранее, при одновременном сохранении и даже улучшении предсказательной способности. Во-вторых, использование новой методики позволило исследовать большое количество элементарных реакций с нахождением их переходных состояний и установлением их активационных барьеров и термодинамических характеристик. На основе этого объяснены экспериментальные данные о конкуренции реакций нуклеофильного ароматического замещения (S_NAr) и альдольной конденсации галогенсодержащих ацетофенонов, теоретически обоснована предпочтительность реакции этинилирования (E)-N,1-дифенилэтанимина фенилацетиленом в суперосновной среде KO^tBu/DMSO над реакцией C-винилирования. Практическая значимость работы состоит в том, что полученные в работе данные позволяют оптимизировать условия синтеза с целью достижения повышения его эффективности и селективности. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, принимая во внимание правильный выбор и применение современных методик расчета, тщательный анализ полученных данных, а также публикации результатов в ведущих международных журналах. Выводы, приведенные в автореферате, адекватно отражают установленные закономерности. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия. Автореферат аккуратно оформлен, написан в хорошем научном стиле.

В качестве замечаний следует указать ряд вопросов, которые не нашли достаточного освещения в автореферате:

1. При обсуждении кинетического моделирования указывается, что была использована программа COPASI, однако не обсуждается, на каких физико-математических принципах работает эта программа, какие используются приближения при этом расчете, насколько они обоснованы при применении к исследуемой системе?
2. На Рис.2-8 автореферата некоторые стадии (например, гидролиз на Рис.8) представляют собой реакции передачи протона или атома водорода. Известно, что описание элементарных реакций с переносом легких атомов на основе

стандартной теории переходного состояния может занижать константы скорости на несколько порядков. Насколько учитывались в данном исследовании эти эффекты, в частности, возможность туннелирования легких атомов, и проводилась ли какая-то калибровка (сравнение с экспериментом для тестовых систем) при описании скорости этих элементарных реакций?

Приведенные вопросы и замечания не снижают общее весьма положительное впечатление о работе.

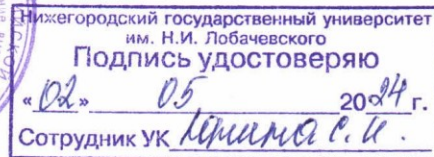
Содержание автореферата свидетельствует о том, что диссертационная работа «Реакции ацетиленов с аминами, имидами и гидрозами в суперосновных средах KOH/DMSO и KO^tBu/DMSO: Квантово-химическое исследование» является самостоятельно выполненной, законченной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в частности, п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции 2023 г.). Ее автор Абсалямов Дамир Зайнуллович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Согласен на включение моих данных в аттестационное дело и их дальнейшую обработку.

Профессор кафедры физической химии
Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского, д.х.н., профессор

С.К. Игнатов

Подпись Игнатова С.К. заверяю



Контактная информация:

Игнатов Станислав Константинович,
д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского», 603022 Нижний
Новгород, пр. Гагарина, 23. Тел. +7(831)4623090,
Электронная почта: ignatov@unn.ru
«25» апреля 2024 г.