

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Д.З. Абсалямова

**«Реакции ацетиленов с аминами, имидами и гидразонами в суперосновных средах
KOH/DMSO и KOt-Bu/DMSO: квантовохимическое исследование»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – физическая химия**

Работа Д.З. Абсалямова посвящена одновременно интересной и актуальной проблеме – теоретическому изучению вероятных механизмов реакций, в результате которых формируются C—N связи, причем в относительно мягких и безопасных условиях при достаточно высоких выходах и селективности. На практике это реализуется в суперосновных средах, где возможны не только одноактные превращения, но и каскадные реакции, обеспечивающие формирование сложных функциональных молекул. Научная группа, в которой выполнена данная диссертационная работа, уже давно и очень успешно разрабатывает методические подходы к моделированию процессов в суперосновных средах с применением методов квантовой химии. И данная работа логично продолжает, развивает и дополняет работы в данном направлении как в методическом, так и в практическом плане.

Судя по информации, представленной в автореферате, автор диссертационной работы тщательно подошел к анализу применимости различных методов квантовой химии, сопоставляя результаты более простых комбинированных (менее ресурсоемких) расчетов с расчетами более высокого уровня (методом связанных кластеров с экстраполяцией к пределу полного базисного набора). При этом внимание было уделено возможности воспроизвести не только относительные энергии устойчивых частиц, но и барьеры химических превращений, что критически важно при анализе механизмов реакций и прогнозировании кинетики формирования основных (целевых) и вероятных побочных продуктов. Выбранная совокупность методик позволила автору изучить различные процессы, варьируя подход в зависимости от сложности изучаемой системы и ожидаемых эффектов, корректное описание которых играет ключевую роль. По-видимому, одним из наиболее перспективных вариантов моделирования, обоснованных в данной работе, является весьма компактная моносольватная модель при учете эффектов растворителя в рамках модели поляризуемого континуума.

Полученные автором результаты позволили определить механизмы ряда реакций ацетилена с азотсодержащими соединениями (кетимидами, гидразонами и анилинами) в суперосновных средах на основе KOH или KOt-Bu и DMSO, в том числе, обосновать последовательности каскадных сборок и кинетическую затрудненность конкурирующих с ними процессов в случае галогенсодержащих реагентов. Корреляция сформулированных выводов с экспериментальными данными свидетельствует о применимости и перспективности используемого подхода. Одновременно есть и ряд вопросов и замечаний.

- (1) С теоретической точки зрения интересен ответ на вопрос, почему именно комбинация расчетов методом функционала плотности с гибридным и двойным гибридным функционалами B3LYP и B2PLYP, соответственно, которые характеризуются умеренным (20%) и очень большим (53%) вкладами хартри-

фоковского обмена, причем во втором случае еще и дополнительно корреляционным вкладом на уровне МП2, оказалась наиболее хорошей в плане близости оценок к получаемым методами более высокого уровня.

- (2) Не очень понятно, почему при выполнении квантовохимических расчетов, которые позволяют определять не только истинную энергию активации, но и статистические суммы всех реагентов, промежуточных частиц и активированных комплексов, для построения кинетических кривых была использована программа, которая, как указано в автореферате, использует в качестве входных данных константы скоростей элементарных стадий, рассчитанные по уравнению Аррениуса. При столь аккуратном моделировании казалось бы очевидным использование уравнения Эйринга-Поляни.
- (3) Неудачно сформулирована часть основных положений, выносимых на защиту. Многие из них начинаются со слов «квантово-химическое исследование механизма...», что подразумевает процесс, а не результат, тогда как на основании выполненной диссертантом работы вполне можно говорить о механизмах превращений, установленных с привлечением соответствующих расчетов.

Эти замечания и вопросы отнюдь не умаляют ценность выполненной работы. Результаты проведенных исследований опубликованы в шести статьях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и апробированы на 6 международных и 9 всероссийских научных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Абсалямова Дамира Зайнулловича по тематике, методам и объектам исследования, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции), а ее автор – Абсалямов Д.З. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

д.ф.-м.н., профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Новаковская Юлия Вадимовна
27 мая 2024 г.

Контактные данные:

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. Тел.: +7 495 9394862

Адрес электронной почты: jvn@phys.chem.msu.ru

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Химический факультет

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Личную подпись *Новаковская Ю.В.*
ЗАВЕРЯЮ:
зач. Нач. отдела делопроизводства химического факультета МГУ



Капустина Т.А.