

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы

Абсалямова Дамира Зайнулловича

на тему: «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 наук

по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Работа Абсалямова Дамира Зайнулловича посвящена квантово-химическим исследованиям реакции ацетиленов с различными азотсодержащими соединениями в суперосновных средах. Своё начало исследования берут из области реакции нуклеофильного присоединения к тройной связи с целью понимания механизма взаимодействия. Надо отметить, что реакции алкинов в суперосновных средах играют очень важную роль в органическом синтезе. Это хорошо отработанный инструмент, открывающий доступ к серии различных классов соединений. Несмотря на то, что этим инструментом активно пользуются, в том числе, даже в промышленности, полного понимания происходящих процессов на молекулярном уровне, к сожалению, нет. В ходе представленной работы был сделан значительный шаг вперед в решении этой проблемы.

Работа состоит из нескольких логически связанных между собой частей. Это выбор методов и моделей, непосредственно моделирование реакций винилирования и этинилирования с расчетом возможных конкурирующих реакций, а также исследования механизмов каскадной сборки пирролов и пентанонов в суперосновных средах.

Работа производит только положительные впечатления. Во-первых, тема для исследования является крайне важной и интересной. Подобные методологические работы встречаются довольно редко и требуют от исследователя особых навыков и вложений. Понимание действия супероснования откроет множество ранее не доступных трансформаций. Во-вторых, грамотно выбран дизайн расчетов, и на возможные вопросы в ходе исследования автор уже дает все ответы. В-третьих, приведены довольно интересные переходные состояния, которые выбраны вполне адекватно, а их образование и взаимные переходы изложены убедительно.

В ходе рассмотрения работы к автору возникло несколько вопросов:

- на рис.7 рассматривается реакция этинилирования, заключающаяся в присоединении ацетилена к интермедиату 26, в котором далее происходит 1,3-гидридный сдвиг. Возможна ли для этого процесса конкурирующая реакция, связанная с присоединением ацетилена к атому азота? Иными словами, возможно ли двойное N-винилирование? Винилирование дизамещенных аминов – хорошо изученный процесс. Однако, автор предполагает, что происходит именно C-этинилирование, а не N-этинилирование. Возможно, были какие-то расчеты, в ходе которых данная гипотеза была отвергнута.

- система KOH-DMSO довольно тщательно рассматривается в ходе работы, и основной упор делается именно на нее. Однако, сам ацетилен играет не последнюю роль во всех трансформациях. Было бы интересно узнать, происходит ли одновременное депротонирование ацетилена вместе с депротонированием амина? Происходит ли двойное депротонирование ацетилена или процесс останавливается на отщеплении одного протона? Возможно ли присоединение двух молекул ацетилена к атому азота с образованием N-дивинильного интермедиата?

- реакция С-винилирования представляет отдельный интерес. Какова должна быть кислотность СН группы для успешного протекания данного превращения в суперосновной среде? Или какие соединения будут активно участвовать в этом превращении?

Все высказанные вопросы не являются критически важными и не влияют на высокую оценку работы.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Абсалямова Дамира Зайнулловича «Реакции ацетиленов с аминами, имидами и гидрозами в суперосновных средах КОН/DMSO и КО'Вu/DMSO: квантово-химическое исследование» представляет законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

д.х.н., старший научный сотрудник,

специальность 1.4.3 Органическая химия.
k.rodygin@spbu.ru +79627040417

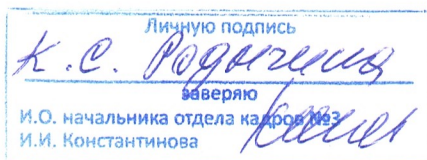
Родыгин Константин
Сергеевич

Санкт-Петербургский государственный университет
Институт химии, СПб, Ректорский пр-т, 26, 1985004

Я, Родыгин Константин Сергеевич, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Д.З. Абсалямова.

«16» апреля 2024г.

Родыгин Константин Сергеевич



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>