

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Абсалямова Дамира Зайнулловича

«Реакции ацетиленов с аминами, имидами и гидразонами в суперосновных средах  
KOH/DMSO и KO<sup>t</sup>Bu/DMSO: квантово-химическое исследование»

по специальности 1.4.4 Физическая химия

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертация Абсалямова Д.З. посвящена актуальной задаче квантовой химии – моделированию энергетических профилей элементарных стадий каскадных органических реакций с образованием сложных функциональных молекул, протекающих в суперосновных средах, что позволяет установить механизмы этих реакций, выявить конкурирующие стадии, оценить их термодинамические и кинетические характеристики. Конкретный выбор объектов исследования также подтверждает актуальность темы диссертационной работы.

Научная новизна представленной работы заключается прежде всего в демонстрации возможностей комбинированного подхода B2PLYP(D3)/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\* (PCM: B3LYP/6-31+G\*) менее ресурс затратного по сравнению с прецизионными методами квантовой химии для надежного описания механизмов исследуемых реакций в суперосновных средах, а также усовершенствование моносольватной модели суперосновного центра. Кроме того, использование в работе пентасольватной, моносольватной и анионной моделей суперосновной системы позволило не только провести интерпретацию имеющихся экспериментальных данных, но и обоснованно предложить альтернативные последовательности превращений изучаемых каскадных сборок.

Безусловно, предложенная диссертантом схема моделирования реакций с участием моносольватных комплексов супероснований является более реалистичной по сравнению с полной пентасольватной моделью, учитывая существенную экономию вычислительных затрат без значимой потери точности получаемых оценок. Полученные автором величины свободных энергий Гиббса и активационных барьеров в реакциях ряда азотсодержащих соединений с ацетиленами, несомненно, позволяют предсказать с большой долей вероятности интермедиаты и продукты реакций, что способствует оптимизации условий их проведения, а также прогнозировать образование более сложных структур.

В ходе ознакомления с текстом автореферата у меня возникли следующие вопросы:

1. Для перехода к энергиям Гиббса автор использует эмпирическое соотношение между энтропией, рассчитанной в гармоническом приближении идеального газа, и энтропией в растворе (стр.6 автореферата). Насколько обоснован этот подход?
2. Насколько существенно меняется энергетический профиль реакции при учете или не учёте энтропийного фактора? Сопоставима ли эта ошибка с разностью в полученных величинах энергий активации для различных моделей (Рис.6 автореферата)?

Данные вопросы не затрагивают основных положений и выводов представленной диссертационной работы, также никак не снижают общей положительной оценки работы.

Предложенная к защите диссертация Абсалямова Дамира Зайнулловича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) и всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013г., (ред.07.06.2021г.), а ее автор Абсалямов Дамир Зайнуллович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Столяров Андрей Владиславович

доктор физ.-мат. наук (02.00.17 - Математическая и квантовая химия)

Заведующий кафедрой лазерной химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

Химический факультет

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, химический факультет МГУ

Телефон: +7(495) 939-12-95

Электронная почта: [avstol@gmail.com](mailto:avstol@gmail.com), [avstol@phys.chem.msu.ru](mailto:avstol@phys.chem.msu.ru)

Подпись А.В.Столярова удостоверяю

И.о. декана химического факультета МГУ,

д.х.н., профессор

С.С.Карлов

