

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.2.306.4,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 05 июня 2024 г., № 31

О присуждении Абсалямому Дамиру Зайнулловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Реакции ацетиленов с аминами, имидами и гидразонами в суперосновных средах KOH/DMSO и KO^tBu/DMSO: квантово-химическое исследование» по специальности 1.4.4 Физическая химия принята к защите «27» марта 2024 года, протокол № 28, диссертационным советом Д 24.2.306.4 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, приказы Минобрнауки России № 1110/нк от 20.11.2019 г и № 561 от 03.06 2021 г.

Соискатель Абсалямов Дамир Зайнуллович, 23 августа 1996 года рождения, в 2020 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Иркутский государственный университет (ФГБОУ ВО «ИГУ») (магистратура), с октября 2020 г. по октябрь 2024 г. соискатель обучается в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ИГУ»). Работает младшим научным сотрудником в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ. Диссертация выполнена в лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем научно-исследовательской части федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Витковская Надежда Моисеевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем.

Официальные оппоненты:

1. Дьячков Павел Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория квантовой химии, главный научный сотрудник;
2. Львов Андрей Геннадьевич, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория фотоактивных соединений, заведующий лабораторией.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) в своём положительном заключении, подписанном Щеголевой Людмилой Николаевной, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории электрохимически активных соединений и материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии

наук, указала, что результаты диссертационной работы Абсалимова Д.З. представляют интерес для специалистов, занимающихся теоретическими исследованиями в области химии гетероциклических соединений и механизмов органических реакций, и могут быть рекомендованы к использованию в таких научно-исследовательских организациях, как ИОХ РАН, НИОХ СО РАН и ИХКГ СО РАН, ИрИХ СО РАН, ИОС УрО РАН, УФИХ УФИЦ РАН, химические факультеты МГУ, НГУ, ИГУ, СПбГУ. Ведущая организация считает, что по актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в текущей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а ее автор, Абсалимов Дамир Зайнуллович, заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Соискатель имеет 23 опубликованных работы, в том числе, по теме диссертации опубликовано 20 работ, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях категории К1 и 1 статья в издании категории К2, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, рекомендованных ВАК РФ, 14 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объём научных работ по теме диссертационного исследования 82 страницы. Вклад автора в эти работы заключается в планировании, выполнении и анализе квантово-химических расчетов, участии в интерпретации полученных результатов, в подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Quantum chemical comparison of ethynylation and C-vinylation routes in superbase catalyzed reaction of acetylene with imines / V.B. Orel, N.M. Vitkovskaya, **D.Z. Absalyamov**, E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2019 – V. 29 – P. 622-624.
2. Quantum-chemical models of KOH(KOBu^t)/DMSO superbasic systems and mechanisms of base-promoted acetylene reactions / N.M. Vitkovskaya, V.B. Orel, V.B. Kobychyev, A.S. Bobkov, **D.Z. Absalyamov**, B.A. Trofimov // *Int. J. Quantum Chem.* – 2020 – V.120, N. 9 – P. e26152 (1-12).
3. Head-to-Tail Dimerization of 4-Fluoroacetophenone in the KOH/DMSO Superbase Suspension and Related S_NAr Reaction / I.A. Bidusenko, E.Y. Schmidt, I.A. Ushakov, V.B. Orel, **D.Z. Absalyamov**, N.M. Vitkovskaya, B.A. Trofimov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2020 – V. 2020, N. 23 – P. 3480-3485.
4. Self-Assembly of N-Phenyl-2,5-dimethylpyrrole from Acetylene and Aniline in KOH/DMSO and KOBu^t/DMSO Superbase Systems: A Quantum-Chemical Insight / N.M. Vitkovskaya, V.B. Orel, **D.Z. Absalyamov**, B.A. Trofimov // *J. Org. Chem.* – 2020. – V.85, N.16 – P. 10617-10627.
5. Quantum-chemical description of interactions in the PhNH₂/HCCH system in a superbasic medium / **D.Z. Absalyamov**, N.M. Vitkovskaya // *Journal of Physics: Conf. Ser.* – 2021 – V.1847, N.012049 – P.1-10.
6. Quantum-Chemical Insight into Self-Organization of Complex Molecules from Acetylene and Anilines Catalyzed by Superbase KOH/DMSO: One-Pot Cascade Assembly of 1,3-Bis(arylamines)/ **D.Z. Absalyamov**, N.M. Vitkovskaya, V.B. Orel, E.Yu. Schmidt, B.A. Trofimov // *Asian J. Org. Chem.* – 2023 – V.12, N.4 – P.e202300042.

На диссертацию и автореферат поступили 5 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы получены от специалистов:

1. *Игнатова С.К.*, д-ра хим. наук, профессора, проф. кафедры физической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород). *Вопросы и замечания:* (1) При обсуждении кинетического моделирования указывается, что была использована программа

СОРАSI, однако не обсуждается, на каких физико-химических принципах работает эта программа, какие используются при этом приближения, 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?

2. *Новаковской Ю.В.*, д-ра физ.-мат. наук, проф. кафедры физической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (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) На взгляд рецензента неудачно сформулированы основные положения, выносимые на защиту. В большинстве из них присутствует формулировка «квантово-химическое исследование механизма...», подразумевающая процесс, а не результат, тогда как на основании выполненной диссертантом работы вполне можно было бы говорить о механизмах превращений, установленных с привлечением соответствующих расчетов.

3. *Родыгина К.С.*, д-ра хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории кластерного катализа ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург). *Вопросы и замечания:* (1) 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. (2) Система КОН-ДМСО 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? (3) Реакция C-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?

4. *Столярова А.В.*, д-ра хим. наук, зав. кафедрой лазерной химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (1) Для перехода к энергиям Гиббса автор

использует эмпирическое соотношение между энтропией, рассчитанной в гармоническом приближении идеального, 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)?

5. *Титова А.В.*, д-ра физ.-мат. наук, руководителя отделения перспективных разработок, зав. отделом квантовой физики и химии ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» НИЦ «Курчатовский институт» (г. Гатчина). *Без вопросов и замечаний.*

6. *Цирельсона В.Г.*, д-ра физ.-мат. наук, заслуженного деятеля науки РФ, профессора, зав. кафедрой квантовой химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». *Вопросы и замечания:* (1) Исследование столь сложных химических процессов следовало бы сопроводить оценкой возможных модельных и вычислительных погрешностей.

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания носят частный характер, не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы и не касаются ее существа. Работа Д.З. Абсалямова представляет законченное, выполненное на современном уровне научное исследование, содержит большой объем новых данных о механизмах реакций в суперосновных средах, достоверность которых не вызывает сомнений. Материалы диссертации опубликованы в 6 рецензируемых изданиях и представлены на 14 конференциях различного уровня. По объему, научному уровню, научной новизне, практической значимости, количеству и качеству научных публикаций, данная диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области органической химии, а также пониманием методов и подходов, используемых для исследования молекулярных систем и моделирования механизмов реакций современными методами квантовой химии, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработана** усовершенствованная моносольватная модель суперосновного центра $\text{KOH} \cdot \text{1DMSO}$ с оптимизацией в рамках IEFPCM;
- **предложено** квантово-химическое объяснение кинетического преимущества реакции этилирования (*E*)-*N*,1-дифенилэтанимина фенилацетиленом в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMSO}$ над реакцией *C*-винилирования;
- **предложен** механизм образования циклических продуктов из гидразонов и ацетиленов в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMSO}$;
- **предложен и доказан** методами квантовой химии механизм каскадной сборки *N*-фенил-2,5-диметилпиррола из анилина и ацетилена в суперосновной среде KOH/DMSO ;
- **предложен и доказан** методами квантовой химии механизм каскадной сборки 3,5-бис(2-хлоранилин)-3-метилпентан-2-она из 2-хлоранилина и ацетилена в суперосновной среде KOH/DMSO ;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **применительно к проблематике диссертации результативно использованы** модели учёта влияния суперосновного центра в явном виде, а также способ учёта влияния дисперсионной поправки D3 и изменения энтропии при переходе от газовой фазы к раствору диметилсульфоксида;
- **изложены** свидетельства надежности результатов, полученных с применением комбинированного подхода B2PLYP(D3)/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* (PCM: B3LYP/6-31+G*) относительно высокоточных методов для описания реакций в суперосновных средах;
- **изучены** методами квантовой химии фундаментальные реакции винилирования и

этинилирования кетиминов и гидразонов ацетиленами, а также элементарные стадии каскадных сборок сложных азотсодержащих соединений циклического и разветвлённого строения из анилинов и ацетиленов в суперосновных средах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **определены** методами квантовой химии пространственное и электронное строение реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний, тепловые эффекты и активационные барьеры всех элементарных стадий изученных реакций, дающие одно из наиболее полных представлений о механизмах этих реакций и позволяющие не только объяснять состав и выходы продуктов, но и прогнозировать новые, ещё неизвестные каналы превращений;
- **представлены** методические рекомендации по совершенствованию моделей описания суперосновных систем.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- **использованы** современные методы квантовой химии и программное обеспечение Gaussian 09, общепризнанные в мировой практике;
- **установлена** надежность используемых методов в приложении к задачам исследования, подтверждаемая согласием результатов с данными высокоточных расчётов, а теоретические кинетические исследования согласуются с экспериментальными выходами продуктов исследуемых реакций.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в разработке идеи исследования, постановке задач исследования, проведении всех квантово-химических расчётов, анализе и обработке полученных данных, формулировке обобщений и выводов и участии в подготовке публикаций. Принадлежность указанных научных результатов лично соискателю признана всеми соавторами и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе по работе хотелось бы для всех обсуждаемых органических реакций видеть четкое разграничение результатов квантово-химического моделирования и экспериментального определения возможности их реализации.

Соискатель Абсалямов Д.З. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и согласился с критическими замечаниями.

На заседании «05» июня 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Абсалямову Дамиру Зайнулловичу ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи по установлению методами квантовой химии механизмов фундаментальных реакций этинилирования и винилирования, а также каскадных сборок сложных молекул из анилинов, иминов и гидразонов с ацетиленами в суперосновных средах KOH/DMSO и KOtBu/DMSO.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 14, против присуждения учёной степени - нет, воздержавшихся - нет.

Председатель диссертационного совета
Д 24.2.306.4 доктор химических наук, профессор

Шмидт А.Ф.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 24.2.306.4 кандидат химических наук, доцент
«05» июня 2024 г.

Курохтина А.А.

