

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.074.08**  
**НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО**  
**ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РФ**  
**ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 9 июня 2021г., № 11

О присуждении Бобкову Александру Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Квантовохимическое моделирование механизмов сборки аннелированных гетероциклических систем с пиррольным ядром в суперосновной среде КОН/DMSO» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите «07» апреля 2021 года, протокол № 10, диссертационным советом Д 212.074.08 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, приказ Минобрнауки России №1110/нк от 20.11.2019.

Соискатель Бобков Александр Сергеевич, 1995 года рождения, в 2018 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» (магистратура); в период с 01 октября 2018 г. по настоящее время обучается в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет». Работает младшим научным сотрудником в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет», Минобрнауки. Диссертация выполнена в лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем научно-исследовательской части федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Минобрнауки.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Витковская Надежда Моисеевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», заведующая лабораторией квантовой химии.

**Официальные оппоненты:**

1. Грицан Нина Павловна, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, заведующая лабораторией механизмов реакций;
  2. Титов Анатолий Владимирович, доктор физико-математических наук (01.04.02 – теоретическая физика), федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», руководитель отделения перспективных разработок, и. о. заведующего лабораторией квантовой химии
- 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 в своём положительном заключении, подписанном Щеголевой Людмилой Николаевной, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории электрохимически активных соединений и материалов и Шундуриным

Леонидом Анатольевичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией электрохимически активных соединений и материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, указала, что диссертационная работа А.С. Бобкова является законченной целостной научно-квалификационной работой, которая содержит решение актуальной научной задачи по разработке эффективных теоретических подходов к описанию сборки аннелированных гетероциклических систем с пиррольным ядром в суперосновной среде KOH/DMSO и их применению к конкретным реакциям. Ведущая организация считает, что диссертационная работа Бобкова Александра Сергеевича по актуальности, научной новизне полученных результатов, уровню проведенных исследований, объёму и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а Бобков Александр Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 34 опубликованные работы, в том числе, по теме диссертации – 24 научные работы, из них 5 статей в рецензируемых научных изданиях, проиндексированных в базах данных Web of Science и Scopus, 19 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объём научных работ 100 страниц. Вклад автора в эти работы заключается в планировании, выполнении, и анализе квантовохимических расчетов, участии в интерпретации полученных результатов, в подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Exploring acetylene chemistry in superbasic media: A theoretical study of the effect of water on vinylation and ethynylation reactions with acetylene in KOH/DMSO and NaOH/DMSO systems / N.M. Vitkovskaya, V.B. Orel, V.B. Kobychyev, **A.S. Bobkov**, E.Y. Larionova, B.A. Trofimov // J. Phys. Org. Chem. – 2017. – V. 30, N. 8. – P. e3669 (1-11).
2. Nucleophilic addition of ketones to acetylenes and allenes: a quantum-chemical insight / N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychyev, **A.S. Bobkov**, V.B. Orel, E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82, N. 23. – P. 12467-12476.
3. Base-Promoted Formation of an Annelated Pyrrolo-1,4-oxazine Ensemble from 1H-pyrrol-2-ylmethanol and Propargyl Chloride: A Theoretical and Experimental Study / N.M. Vitkovskaya, **A.S. Bobkov**, S. V. Kuznetsova, V.S. Shcherbakova, A. V. Ivanov // ChemPlusChem. – 2020. – V. 85, N. 1. – P. 88-100.
4. Quantum-chemical models of KOH(KOBU<sup>t</sup>)/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. 26152 (1-12).
5. Bobkov, A.S. Cascade Assembly of 4,5,6,7-Tetrahydroindole from CyclohexanoneOxime and Acetylene in the KOH/DMSO Superbase Medium: A Quantum Chemical Study / **A.S. Bobkov**, N.M. Vitkovskaya, B.A. Trofimov // J. Org. Chem. – 2020. – V. 85, N. 10. – P. 6463-6470.

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

1. *Новаковской Ю. В.*, д-ра физ.-мат. наук, проф., проф. кафедры физической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (1) Не совсем понятно, в каких расчетах было учтено влияние среды в рамках упомянутой в постановочной части работы континуальной модели IEF PCM. Были ли сопоставлены результаты, полученные в вакууме и при таком учете среды для каких-то систем, и если да, то что они продемонстрировали? (2) Еще один общий вопрос касается выбора методов расчета. Каковы были мотивы использования именно таких комбинированных методов?

Например, почему автор полагал правильным после оптимизации геометрии и расчета частот методом функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP, в котором вклад хартрифовского обмена составляет 20%, выполнить уточняющий расчет энергии тем же методом, но с функционалом B2PLYP, в котором доля такого обмена почти максимальна среди существующих функционалов и составляет 53%? Как можно обосновать такое решение в случае изучаемых им систем? (3) При изучении реакции Трофимова автор (на стр. 11), обсуждая один из возможных механизмов стадии элиминирования ацетальдегида (изображенный оранжевой линией), говорит о последовательном отрыве сначала аниона винилового спирта после атаки гидроксид-ионом, а затем протона опять-таки гидроксид-ионом. Учитывая, что в качестве базовых кластеров, представляющих комплексы в суперосновных средах, автор выбирает такие, в которых соотношение KOH:DMSO составляет 1:5, кажется не очень вероятным вовлечение практически одновременно двух гидроксид-ионов в превращение. Про альтернативный вариант отрыва протона анионом винилового спирта сказано, что он маловероятен в силу высокого активационного барьера. Прежде всего, с учетом полной энергии системы и близости друг к другу всех взаимодействующих частиц (что исключает быстрое рассеяние выделившейся на предыдущей стадии кинетической энергии) кажется более чем вероятным преодоление такого барьера. Кроме того, интересно понять, возможен ли скоординированный (синхронный) механизм отрыва аниона винилового эфира и протона. (4) Похожий вопрос возникает и в связи с обсуждаемым автором изомерным превращением соединения III.IX в контексте моделируемой реакции 1H-пиррол-2-илметантиола с пропаргилхлоридом. Может ли депротонирование N-пропаргильной группы и протонирование терминального атома происходить по концертному механизму, возможно, с вовлечением молекулы среды? Этот вопрос тем более актуален, что согласно представленным термодинамическим оценкам, формирование продукта является весьма энергетически выгодным.

2. *Назмутдинова Р. Р.*, д-ра хим. наук, проф. кафедры неорганической химии Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань). *Вопросы и замечания:* (1) Не ясно, какие параметры суперосновной среды использовались в расчётах с учетом растворителя в рамках континуальной теории сольватации. В частности, как менялись эти параметры при переходе от равновесных систем к неравновесным (переходным состояниям)? Кроме того, с учётом наличия в среде KOH, более оправданным представляется применение модели COSMO, а не PCM. (2) Не упоминается роль эффектов туннельного переноса атома H в исследуемых процессах. (3) Не приведены модельные оценки констант скорости в рамках теории переходного состояния и теории Крамерса. (4) Не понятно, на каком этапе расчётов и для чего в работе используется метод MP2.

3. *Немухина А. В.*, д-ра хим. наук, проф. кафедры физической химии химического факультета, зав. лабораторией квантовой химии и молекулярного моделирования МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (1) Не очень понятно использование термина «легкий» - «легкий транспорт протона в системе» (стр. 8) или «Миграция молекулы воды внутри гидратных комплексов осуществляется легко» (стр. 19). По-видимому, речь идет о небольших энергетических барьерах; но где провести границу между «легкими» и «трудными» молекулярными процессами? (2) На Рис. 1 показаны расстояния (скорее всего, в ангстремах, хотя это не уточняется) между атомами в переходных состояниях с указанием трех знаков после запятой – использованные методы расчета действительно претендуют на такую точность? (3) В подписи к Рис. 1 неплохо было бы объяснить цвета раскраски атомов и почему фиолетовый шар (не исключено, что он относится к катиону калия) такой большой по размеру.

4. *Зайцевского А. В.*, д-ра физ.-мат. наук, главного научного сотрудника кафедры лазерной химии МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва). *Без замечаний.*

5. *Дьячкова П. Н.*, д-ра хим. наук, проф., главного научного сотрудника лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии Н. С. Курнакова РАН (г. Москва) и *Долина С. П.*, канд. хим. наук, зав. лабораторией квантовой химии Института общей и неорганической химии Н. С. Курнакова РАН (г. Москва). *Без замечаний.*

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, не касаются ее существа: основных положений, полученных результатов и выводов – а возникшие вопросы лишь указывают на те моменты, которые следует чуть более полно освещать в последующих работах. Работа А.С. Бобкова представляет законченное, выполненное на высоком уровне, фундаментальное научное исследование, результаты которого дополняют и расширяют сведения о строении и функционировании суперосновного центра среды KOH/DMSO, а также механизмах осуществляемых в суперосновном окружении реакций сборки гетероциклических соединений. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых изданиях и представлены на конференциях различного уровня. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области 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:**

- **разработаны** модели гидратных комплексов суперосновного центра среды KOH/DMSO, продемонстрировавшие лёгкость транспорта протонов в системе за счёт невысоких активационных барьеров миграции молекулы воды;
- **предложена** обоснованная данными квантовохимических расчётов гипотеза о снижении активности нуклеофила с увеличением количества сольватирующих его молекул воды;
- **предложен** и обоснован данными квантовохимических расчётов механизм реакции 1*H*-пиррол-2-илметанола с пропаргилхлоридом в суперосновной среде KOH/DMSO;
- **предложен** механизм реакции образования аннелированного пирроло-тиазинового цикла из 1*H*-пиррол-2-илметантиола и пропаргилхлорида.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- **применительно к проблематике диссертации результативно использован** способ учёта изменения энтропии при переходе от газовой фазы к раствору диметилсульфоксида;
- **изложены** теоретические свидетельства о надёжности подходов B2PLYP/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\* и CBS-Q//B3 для описания реакций в суперосновных средах;
- **изучены** все стадии механизма реакции Трофимова (синтеза 1*H*-пирролов из кетоксимов и ацетиленов) впервые в едином теоретическом подходе, в результате чего **раскрыты** причины невозможности экспериментального выделения некоторых интермедиатов.

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

- **определены** тепловые эффекты и активационные барьеры трёх осуществляемых под действием супероснований реакций ацетиленов, дающие одно из наиболее полных представлений о механизмах этих реакций и позволяющие не только объяснять состав продуктов, но и прогнозировать новые, ещё неизвестные каналы превращений;
- **представлены** методические рекомендации по моделированию суперосновных систем и реакций, осуществляемых в них.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- **использованы** современные методы квантовой химии, общепризнанные в мировой практике;

• **установлена** надежность используемых методов в приложении к задачам исследования, подтверждаемая согласием результатов с данными прецизионных расчетов.

**Личный вклад соискателя** состоит в выполнении всех расчётов, анализе и обработке полученных данных, обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций. Принадлежность указанных научных результатов лично соискателю признана всеми соавторами и научным руководителем.

На заседании 9 июня 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Бобкову Александру Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

Заседание прошло в удаленном интерактивном режиме, очно присутствовало 13 членов совета, дистанционно – 5. При проведении **открытого** голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 17 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 18, против присуждения учёной степени - нет, воздержавшихся - нет.

Заместитель председателя диссертационного совета  
Д 212.074.08 доктор химических наук, профессор

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.074.08 кандидат химических наук, доцент

«9» июня 2021 г.



Сафронов А.Ю.

Курохтина А. А.