

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гнатовского Григория Руслановича

«Квантовохимическое исследование механизмов образования пиразолов и 2-пиразолинов из ацетиленов, кетонов, гидразина и его производных в суперосновных средах»,

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности «1.4.4. Физическая химия».

В современном мире работы, направленные на получение азотсодержащих гетероциклических соединений, входящих в состав огромного количества природных веществ, имеют высокую востребованность, поскольку позволяют получать требуемые гетероциклические соединения относительно простыми методами. В частности, в ИрИХ СО РАН имеется опыт получения гетероциклических соединений путем осуществления одnoreакторных синтезов, в которых образуются функционализированные карбо- и гетероциклы из ацетиленов и кетонов под действием супероснований. Однако, несмотря на широкое развитие подходов к получению пиразолов, далеко не все методы их синтезов обеспечивают выполнение ряда условий: высокая селективность, простота реализации, высокая скорость протекания реакции и соблюдение принципов «зеленой» химии. Именно по этой причине работы, позволяющие улучшить подходы к синтетическому получению пиразолов являются весьма значимыми в настоящее время. Одним из важных аспектов, способствующих решению этой задачи, является изучение механизмов протекающих реакций. Привлечение к их изучению современных квантово-химических методов является одним из востребованных инструментов, потому как позволяет проводить теоретическую оценку вероятности образования различных примесей наряду с получением целевых продуктов с минимальными затратами на реактивы и реагенты, что повышает эффективность проводимых исследований за счет снижения времени на перебор условий. Учитывая, что в представленное диссертационное исследование расширяет знания о механизмах образования пиразолов и 2-пиразолинов в суперосновных средах и позволяет выявить факторы, влияющие на селективность и выходы целевых продуктов, считаю, что настоящая работа имеет существенную актуальность и является важной для развития синтетических подходов к получению пиразолов и 2-пиразолинов.

В представленной диссертационной работе следует отметить значительный объем проделанной автором работы: подбор и обоснованный выбор менее ресурсоемкого расчетного метода для проведения работы, огромный массив проведенных расчетов для моделей с целью построения реакционных профилей, проработка большого количества вариантов химических превращений, ставших основой для предложенных автором механизмов: *C*-винилирования ацетофенона с образованием β,γ - и α,β -ненасыщенных кетонов, образования 1-формил-2-пиразолина из β,γ - и α,β -ненасыщенных кетонов, гидразина и муравьиной кислоты в среде $\text{НСООН}/\text{НСОО}^-$; сборки целевого 4-бензилпиразола и побочного 1-бензилпиразола из бензальдазина и фенилацетилена в среде $\text{NaOBu}^t/\text{DMSO}$; сведения всех результатов в массив данных и его последующая тщательная интерпретация, а также проведение дополнительных теоретических кинетических и термодинамических исследований, объясняющих причину

получения именно 4-бензилпиразола в рамках предложенных механизмов.

Текст автореферата отражает структуру диссертационной работы, поскольку в нем содержатся все обязательные элементы, а также представлены результаты исследования и их обсуждения.

Поставленные цели исследования соискателем достигнуты, задачи – решены. Достоверность научных результатов и выводов подтверждается применением современных методов квантовой химии, реализованных в программном пакете Gaussian 16, с использованием DFT методов (B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*) и прецизионного комбинированного подхода (CBS-Q//B3), учет влияния DMSO осуществляется в рамках континуальной модели IEFPCM (B3LYP/6-31+G*), а также опубликованием по результатам исследований публикаций в рецензируемых научных изданиях. Учитывая общее количество научных работ (9 публикаций), в том числе 3 научные статьи, опубликованные в зарубежных и отечественных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, степень апробации материалов не вызывает сомнений.

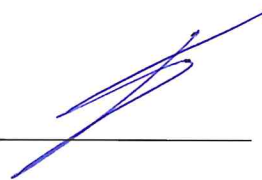
В ходе ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. Из текста автореферата не понятно, почему при изучении в разделе 3.4 взаимодействия соединений **10** и **9a** рассматривается вариант присоединения гидразина только по связи C=O, приводящий к образованию продукта **12a**. Ведь в случае аналогичных взаимодействий соединений **10** и **9b** рассматривается так же вариант присоединения и по C=C связи с образованием продукта **13b**.
2. На стр. 12 в предпоследнем абзаце автор говорит, что «самым выгодным является присоединение гидразина в комплексе **10** по C=O связи α,β -ненасыщенного кетона **9b** с образованием β -гидразинил кетона **13b** (Таблица 1, реакция 3)», однако продукт **13b** является результатом присоединения гидразина к связи C=C.
3. В разделе 3.5 в тексте идет речь о том, что циклизация β -гидразинил кетона **13b** является более предпочтительной, чем формилирование соединения **12b**. Структура же исходного соединения, представленная в таблице 2 относится именно к соединению **13b** (хотя в самой таблице обозначена как **12b**) из которого предположительно могут быть получены продукты циклизации (**15**) и формилирования (**16**).
4. При описании раздела 3.6 на стр. 13 проводится сравнение понижения энергии при образовании соединения **17** относительно соединения **9a**. Зачем приводится это сопоставление, если соединение **17** является продуктом, получаемым в результате превращения соединения **9b**?
5. На стр. 19 в крайнем абзаце перед заключением автор говорит, что «это объясняет умеренные выходы целевого 4-бензилпиразола, а также необходимость добавления азина по каплям к фенилацетилену в реакционной среде.» Проверялось ли данное предположение экспериментальным путем?

Представленные замечания носят дискуссионный характер и не уменьшают ценности проведенного диссертационного исследования, соответствующего паспорту специальности «1.4.4 Физическая химия». По актуальности, новизне, научной и потенциально практической значимости, достоверности полученных результатов и объему проведенных исследований диссертационная работа соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о порядке

присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в текущей редакции), а ее автор, Гнатовский Григорий Русланович, **заслуживает присуждения** искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности «1.4.4. Физическая химия».

Эксперт по научной работе Департамента научно-исследовательской работы Блока химических проектов Общества с ограниченной ответственностью «Иркутская нефтяная компания» (ООО «ИНК»), канд. хим. наук (специальность «1.4.14. – Кинетика и катализ»)


Илья
Аркадьевич
Бабенко

664007, г. Иркутск, Большой Литейный пр-кт, д. 4
раб. Тел.: (3952) 211-352, доп. 2664
e-mail: Babenko_IA@irkutskoil.ru



«24» августа 2026 г.

Подпись эксперта по научной работе
И.А. Бабенко удостоверяю: