

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 ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Пиразолы и 2-пиразолины широко используются в медицинской химии и агрохимии. Разработанные в ИрИХ СО РАН одnoreакторные синтезы этих гетероциклов из ацетиленов, кетонов, гидразина и азинов в суперосновных средах MOR/DMSO протекают в мягких условиях и без катализаторов на основе переходных металлов, однако их механизмы многомаршрутны и труднодоступны для экспериментального изучения. В частности, оставалось неясным, через какие интермедиаты идет сборка 1-формил-2-пиразолинов и чем обусловлена необычная селективность образования 4-бензилпиразолов из арилальдазинов. Поэтому тема работы, безусловно, актуальна.

В работе в рамках подхода B2PLYP-D2/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d) с учетом растворителя (IEFPCM) и поправки на энтропию растворения детально исследовано C-винилирование ацетофенона фенилацетиленом и Z-E-изомеризация диенолята, строение комплексов гидразина с муравьиной кислотой и формиатом, конкуренция присоединения гидразина по связям C=O и C=C ненасыщенных кетонов и формилирования. Показано, что наиболее выгоден маршрут через β-гидразинилкетон и 2-пиразолин с последующим формилированием, а наблюдаемый в эксперименте β,γ-ненасыщенный формилгидразон является кинетической «ловушкой». Для реакции бензальдазина с фенилацетиленом установлено, что 4-бензилпиразол образуется циклизацией анионов N-пропаргил- и N-алленилгидразонов, 1-бензилпиразол — через гидразон-диазеновую изомеризацию, а учет противоиона ($\text{NaOBu}^+ \cdot 4\text{DMSO}$) заметно меняет соотношение ключевых барьеров.

Достоинством работы является согласованность расчетов с условиями эксперимента: барьеры лимитирующих стадий (25.7 и 28.6 ккал/моль) соответствуют наблюдаемым временам реакций при 100 °C, объяснены обнаружение формилгидразонов, умеренные выходы 4-бензилпиразолов и необходимость медленного добавления азина. Результаты являются новыми, опубликованы в 3 статьях в изданиях из Перечня ВАК (индексируемых в Web of Science) и апробированы на 5 конференциях.

По автореферату имеются следующие **замечания**:

1. Вывод о существовании гидразина в среде в дважды протонированной форме $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ (комплекс 10) требует обоснования: он плохо согласуется с известными кислотно-основными свойствами (pK_a иона $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ в воде около -1, pK_a HCOOH 3.75) и может быть следствием кластерного приближения. Поскольку присоединение молекул HCOOH к комплексу 10 продолжает понижать свободную энергию (с. 9), выбор именно этого комплекса в качестве точки отсчета барьеров также нуждается в пояснении.

2. На с. 12 указано, что наиболее выгодно присоединение гидразина «по C=O связи» кетона 9b, тогда как по табл. 1 (реакция 3) речь идет о связи C=C; β-гидразинилкетон в тексте и табл. 2 обозначен как 12b (обозначение гидразона), встречается также «11b». Формилгидразон 18a назван кинетическим продуктом присоединения формилгидразина 14 (15.2 ккал/моль) без учета барьера образования самого 14 (24.3 ккал/моль), превышающего барьер прямого образования гидразона 12a (21.7 ккал/моль); дальнейшая судьба 12a не обсуждается.

3. Объяснение роста выходов 4-бензилпиразолов при добавлении EtOH ускорением протонирования интермедиата 6 (с. 17) вызывает вопросы: эта стадия следует за необратимой циклизацией (6 лежит на 37.5 ккал/моль ниже AP-4) и на соотношение продуктов не влияет, а донор протона должен ускорять и гидразон-диазеновую изомеризацию, ведущую к 1-бензилпиразолу.

4. Кинетическое моделирование выполнено при 293 К (с. 6), тогда как эксперимент проводится при 100 °С; сами кинетические кривые и результаты сравнения с CCSD(T) и CBS-QB3, на котором основан выбор метода, в автореферате не приведены.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки работы. Судя по автореферату, диссертация Гнатовского Г.Р. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача установления механизмов образования пиразолов и 2-пиразолинов в суперосновных средах, имеющая значение для развития физической химии. Работа соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Гнатовский Григорий Русланович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Игнатов Станислав Константинович, д.х.н. (специальность 02.00.04 – Физическая химия, в настоящее время: 1.4.4. – Физическая химия), профессор, профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23.

Email: ignatov@unn.ru, тел.: +7-920-296-4325

«10» сентября 2026 г.


С.К. Игнатов

Я, Игнатов С.К., даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Игнатова С.К. заверяю:
М.П.

