ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Г.Р. Гнатовского
«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

Работа Г.Р. Гнатовского посвящена изучению возможных механизмов формирования пиразолов и 2-пиразолинов, являющихся азотсодержащими гетероциклическими соединениями, в суперосновных средах, где соответствующие процессы могут быть реализованы с достаточно высокой селективностью и относительно высокой скоростью в мягких условиях без использования катализаторов. Экспериментально обнаруженная возможность каскадной сборки N-гетероциклов в однореакторном синтезе весьма перспективна, однако тонкая настройка физических параметров синтеза требует информации о деталях превращения, в частности о вероятностях реализации различных возможных путей синтеза и их зависимости от начального состояния реагентов, что может быть установлено только в рамках теоретического изучения процесса. Выполняя работу в коллективе, имеющем богатый опыт квантовохимического моделирования химических превращений в суперосновных средах, автор данного диссертационного исследования выбрал комбинированный подход DFT-B2PLYP-D2/6-311+G**//DFT-B3LYP/6-31+G* при учете ДМСО как растворителя в рамках континуальной модели IEFPCM (DFT-B3LYP/6-31+G*).

Диссертантом выполнено очень большое число расчетов, и представленные в автореферате результаты дают достаточно полное представление о процессах и позволяют судить как о кинетических затруднениях реализации отдельных превращений, так и об общей термодинамической вероятности формирования продуктов. Сформулированные выводы основаны на конкретных численных оценках и в этом плане не вызывают сомнений. При этом, однако, есть ряд моментов, которые вызывают вопросы и замечания.

(1) Положения, выносимые на защиту, сформулированы очень неконкретно. Безусловно, каждое из них дает возможность понять, что речь идет о механизме определенного превращения или о состоянии частиц в изучаемой системе, однако желательно в каждом положении четко выделять ключевую особенность, обнаруженную диссертантом в ходе выполнения исследований и важную в практическом плане.

(2) Как можно обосновать используемую диссертантом связь оценки энтропии процесса в идеальном газе и в реальном растворе на основе ДМСО, и насколько она универсальна и, в частности, применима к суперосновным средам?

(3) В выбранном диссертантом комбинированном методе расчетов B2PLYP-D2/6-311+G**//DFT-B3LYP/6-31+G* поправки на дисперсионные взаимодействия (D2) учтены только на стадии оценки энергии. Возникает вопрос: можно ли в случае изучаемых систем пренебречь этими поправками при определении структур как устойчивых частиц, так и переходных состояний?

(4) На всех рисунках приведены оценки энергий Гиббса отдельных стадий и энергий Гибсса активации, однако у символа ΔG отсутствуют индексы, указывающие температуру и давление. Можно предположить, что условия те же, которые указаны в контексте кинетических оценок (293 К). Но при этом, например, на Рис. 1 даны условия реального процесса (100°С, 30 мин). В этом случае представляется желательным и корректным привести также численные оценки энергий Гиббса при тех же физических условиях. А на схеме 1 представлено процентное соотношение двух форм (α,β- и β,γ-) ненасыщенных кетонов (37% : 63%). При какой температуре оно получено и как изменится при температуре реального синтеза? Тот же вопрос

возникает и при изучении данных таблиц 1 и 2, в которых сопоставлены активационные барьеры и энергии Гиббса образования интермедиатов на пути конкурирующих процессов.

(5) В представленном исследовании ряд механизмов включает стадии, реализующиеся безбарьерно ($\Delta G^{\ddagger} = 0$). И в данном случае вопрос не только о том, как изменится оценка при изменении физических условий (например, при повышении температуры), но и том, всегда ли можно полагать, что в реальных системах отсутствуют препятствия к свободному сближению реагентов (которые неизбежно сделают энергию активации ненулевой)?

(6) При обсуждении результатов диссертант неоднократно говорит о результирующем активационном барьере, фактически подразумевая максимальное значение энергии активации на изучаемом пути (причем даже не обязательно соответствующее максимальному абсолютному значению энергии Гиббса). Однако, поскольку речь идет о сложном процессе, говорить о результирующей или эффективной энергии активации можно только в контексте кинетического анализа, подразумевающего получение кинетического уравнения, отвечающего предложенной многостадийной схеме процесса, и его упрощенный анализ, например, в рамках Аррениусовской аппроксимации.

(7) В кратком изложении содержания раздела 4.6, посвященного моделированию побочных процессов, диссертант говорит, что эти процессы происходят «с сопоставимыми или более низкими активационными барьерами [чем на пути формирования целевого продукта]… и приводят к образованию термодинамически стабильных продуктов». Но если энергии активации на этих путях ниже, то можно ли называть эти процессы побочными? Как минимум, это конкурирующие (или, возможно, даже доминирующие) процессы.

Все сформулированные выше вопросы указывают те моменты, которые желательно учитывать и более полно освещать в последующих работах, но не умаляют заслуг автора по весьма детальному и плодотворному изучению интересных и практически значимых систем. Насколько можно судить по автореферату и публикациям, представленная Г.Р. Гнатовским диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к работам в области химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия, и требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, и ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Профессор, доктор физ.-мат. наук Ю.В. Новаковская

29.09.2026

Новаковская Юлия Вадимовна,
доктор физико-математически наук
по специальности 02.00.17 - математическая и квантовая химия,
профессор кафедры физической химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119234, РФ
тел. 8(495)9394862
E-mail:NovakovskayaYV@my.msu.ru

Личную подпись Новаковской Ю.В.
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ
Калустина Т.А.