О Т З Ы В

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

Использование супероснований позволяет проводить однореакторные синтезы биологически активных азотсодержащих пятичленных гетероциклов из простых и доступных реагентов без применения дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов. Однако изучение интермедиатов отдельных стадий и факторов, определяющих региоселективность, сопряжено с экспериментальными трудностями. Важная информация о механизме химических реакций может быть получена современными квантовохимическими методами. Этому направлению физической химии соответствует диссертационное исследование Григория Руслановича Гнатовского, посвященное квантовохимическому и кинетическому моделированию каскадных реакций сборки пиразолов и 2-пиразолинов в суперосновных средах.

Диссертация Гнатовского Г.Р. обладает актуальностью и новизной. Автором впервые на высоком теоретическом уровне (релевантные задаче методы теории функционала плотности) установлен механизм однореакторной сборки 1-формил-2-пиразолина. Детально описаны сольватные комплексы гидразина с муравьиной кислотой в DMSO, один из которых является ключевым интермедиатом химической реакции. В работе дано теоретическое объяснение аномальной региоселективности сборки 4-бензилпиразола и побочного 1-бензилпиразола из бензальдазина и фенилацетилена. Практическая ценность результатов состоит в выявлении лимитирующих и селективность-определяющих стадий каскадных процессов, что открывает возможности для направленной оптимизации условий синтеза и повышения выходов целевых гетероциклов.

Замечания и вопросы:

1. Использование уравнения Эйринга–Поляни требует пояснений. Во-первых, его вид, представленный в автореферате, применим только к мономолекулярным реакциям, поскольку в нем отсутствует множитель $\frac{RT}{p}$. Во-вторых, в нем отсутствует трансмиссионный коэффициент (κ), который, видимо, принимается равным единице. Вместе с тем, в изучаемых реакциях есть эффекты, к которым коэффициент чувствителен. Например, на стадиях переноса протона (где барьеры узкие, а реорганизация растворителя не поспевает за химическим процессов) превалирует туннелирование и $\kappa > 1$. И наоборот, $\kappa << 1$ на стадиях образования связей C–C или C–N (например, нуклеофильная атака карбаниона по тройной связи на стр. 8 или циклизация на стр. 13), где происходит существенное перемещение атомов углерода и азота, а также перестройка жесткой сольватной оболочки DMSO, сопровождаемое вязкостным трением.
2. В разделе 3.3 (стр. 9–10) соискатель доказывает, что включение катиона калия с его сольватным окружением в интермедиат $5DMSO{\cdot}K^+[N_2H_6(HCOO)_3]^-$ существенно не меняет геометрию изолированной анионной подсистемы $[N_2H_6(HCOO)_3]^-$. На этом основании автор исключает K^+ из дальнейшего

рассмотрения и моделирует последующие реакции только с участием анионного комплекса. Однако они протекают в сильнополярной, но все же не полностью диссоциированной суперосновной среде. В переходных состояниях таких органических реакций катионы щелочных металлов могут выступать в роли слабых кислот Льюиса и, координируясь по атомам кислорода карбонильных групп или атомам азота гетероцикла, дополнительно стабилизировать переходное состояние. Поскольку геометрическая неизменность интермедиата в равновесном состоянии с катионом в структуре не исключает, что этот катион будет динамически участвовать в стабилизации переходного состояния самой реакции, возникает вопрос: оценивалось ли количественно влияние катиона калия и его сольватной оболочки на величину активационного барьера лимитирующей стадии формилирования 2-пиразолина?

Высказанные замечания не снижают общий высокий уровень выполненного исследования. Диссертационная работа Гнатовского Г.Р. является самостоятельным, законченным научно-квалификационным трудом, который полностью отвечает требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции). Ее автор Гнатовский Г.Р. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук», д.х.н., доцент

Д.Ш. Сабиров

Дата «15» 09 2026 г.

Сабиров Денис Шамилевич – доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, главный научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук».
Почтовый адрес: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, просп. Октября, 141. Тел.: +7(347)284 27 50. E-mail: sabirovdsh@mail.ru

Я, Сабиров Денис Шамилевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 24.2.306.04, и их дальнейшую обработку.

Подпись Сабирова Д.Ш.
Заверяю
Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН
к.х.н. Павлова И.Н.