ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.2.306.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 7 октября 2026 г., № 46

О присуждении Гнатовскому Григорию Руслановичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Квантовохимическое исследование механизмов образования пиразолов и 2-пиразолинов из ацетиленов, кетонов, гидразина и его производных в суперосновных средах» по специальности 1.4.4 Физическая химия принята к защите «1» июля 2026 года, протокол № 43, диссертационным советом Д 24.2.306.4 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, приказы Минобрнауки России №1110/нк от 20.11.2019 г и № 561 от 03.06 2021 г.

Соискатель Гнатовский Григорий Русланович, 14 февраля 1999 года рождения, в 2022 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» (магистратура), в 2026 г. соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук».

Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» и младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования РФ. Диссертация выполнена в лаборатории квантовохимического моделирования молекулярных систем научно-исследовательской части Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» и лаборатории непредельных гетероатомных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель — кандидат химических наук, доцент Орел Владимир Борисович, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», лаборатория квантовохимического моделирования молекулярных систем, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Хурсан Сергей Леонидович, доктор химических наук, профессор, Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, лаборатория химической физики, главный научный сотрудник;
2. Киселев Виталий Георгиевич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория квантовой химии и компьютерного моделирования, старший научный сотрудник

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 (г. Новосибирск) – в своем положительном заключении, подписанном Людмилой Николаевной Щеголевой, доктором химических наук, ведущим

научным сотрудником лаборатории электрохимически активных соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук указала, что диссертационная работа Г.Р. Гнатовского последовательно развивает оригинальные подходы к квантовохимическому моделированию реакций формирования замещенных пиразолов в суперосновных средах, которые в сочетании с экспериментом обеспечивают достоверность полученных результатов и обоснованность сформулированных на их основе выводов и заключений. Ведущая организация считает, что по актуальности, объему и уровню выполненных исследований, научной новизне и значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (п. 9-14), а ее автор, Гнатовской Григорий Русланович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе, по теме диссертации – 9 научных работ, из них 3 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий Минобрнауки России и Белый список научных журналов (все – УБС1), 6 опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объём научных работ составляет 65 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. Квантово-химическое исследование комплексов гидразина с муравьиной кислотой в системе N_2H_4-HCOOH-$HCOO^-$ в присутствии супероснования $KOBu^t$-DMSO / В.Б. Орел, **Г.Р. Гнатовский**, Н.М. Витковская // Изв. АН. Сер. хим. - 2024. - Т. 73, № 8. - С. 2191-2198.

2. Quantum-Chemical Modeling of One-Pot Assembly of 1-Formyl-2-Pyrazolines from Alkylaryl Ketones, Arylacetylenes, Hydrazine and Formic Acid / V.B. Orel, **G.R. Gnatovskiy**, N.M. Vitkovskaya // Asian J. Org. Chem. - 2025. - Vol. 14, N. 8. - P. e00805 (1-12).

3. The Mechanism of Pyrazoles Formation From Arylaldazines and Arylacetylenes in the $NaOBu^t$/DMSO Superbasic Medium: A Quantum-Chemical Study / V.B. Orel, **G.R. Gnatovskiy**, N.M. Vitkovskaya, I.A. Bidusenko // Asian J. Org. Chem. - 2026. - Vol. 15, N. 3. - P. e70364 (1-14).

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

1. Бабенко И.А., канд. хим. наук, эксперта по научной работе Департамента научно-исследовательской работы Блока химических проектов Общества с ограниченной ответственностью «Иркутская нефтяная компания» (г. Иркутск). **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?

2. Барташевич Е.В., д-ра хим. наук, проф., зав. НИЛ многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов, проф. кафедры теоретической и прикладной химии и Бородиной О.С., к.х.н., науч. сотр. НИЛ многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (г. Челябинск). **Вопросы и замечания:** (1) В тексте автореферата указаны выбранные расчётные приближения и программные комплексы, но не понятен порядок работы самого исследователя: с какого комплекса начинался расчёт маршрута реакции, каким образом задавалось направление пути реакции. (2) Не совсем понятно, как были построены схемы реакционных профилей, так как на них обозначены не все точки, где происходит смена направления реакции.

3. Игнатова С.К., д-ра хим. наук, проф., проф. кафедры физической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», (г. Нижний Новгород). **Вопросы и замечания:** (1) Вывод о существовании гидразина в среде в дважды протонированной форме $N_2H_6^{2+}$ (комплекс 10) требует обоснования: он плохо согласуется с известными кислотно-основными свойствами (pK_a иона $N_2H_6^{2+}$ 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 K (с. 6), тогда как эксперимент проводится при 100°C; сами кинетические кривые и результаты сравнения с CCSD(T) и CBS-QB3, на котором основан выбор метода, в автореферате не приведены.

4. Сабирова Д.Ш., д-ра хим. наук, доц., гл. науч. сотр. лаб. математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения ФГБНУ «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (г. Уфа). **Вопросы и замечания:** (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. (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, возникает вопрос: оценивалось ли количественно влияние катиона калия и его сольватной оболочки на величину активационного барьера лимитирующей стадии формилирования 2-пиразолина?

5. 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) Положения, выносимые на защиту, сформулированы очень некорректно. 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 Гиббса активации, однако у символа ΔG отсутствуют индексы, указывающие температуру и давление. Можно предположить, что условия те же, которые указаны в контексте кинетических оценок (293 K). Но при этом, например, на Рис. 1 даны условия реального процесса (100ºC, 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. И в данном случае вопрос не только о том, как изменится оценка при изменении физических условий, но и том, всегда ли можно полагать, что в реальных системах отсутствуют препятствия к свободному сближению реагентов? (6) При обсуждении результатов диссертант неоднократно говорит о результирующем активационном барьере, фактически подразумевая максимальное значение энергии активации на изучаемом пути. Однако, поскольку речь идёт 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 упрощённый анализ, например, в рамках Аррениусовской аппроксимации. (7) В кратком изложении содержания раздела 4.6, посвящённого 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 изомеров». Но если энергии активации на этих путях ниже, то можно ли называть эти процессы побочными? Как минимум, это конкурирующие процессы.

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания носят частный характер, не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы и не касаются ее существа. Работа Г.Р. Гнатовского выполнена на современном научном уровне и содержит большой объем новых данных о наиболее предпочтительных маршрутах образования пиразолов и 2-пиразолинов в суперосновных средах, что расширяет общие представления о механизмах сборки гетероциклических соединений. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, выводы хорошо обоснованы. 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 обоснован их высокой компетентностью в области современных квантовохимических методов и подходов, используемых для моделирования механизмов органических реакций и изучению структуры молекулярных систем, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **предложен** и обоснован методами квантовой химии механизм сборки 5-бензил-3-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-1-карбальдегида из ацетофенона, фенилацетилена, гидразина и муравьиной кислоты;

• **предложен** и обоснован методами квантовой химии механизм образования целевого 4-бензил-3,5-дифенил-1*H*-пиразола и побочного 1-бензил-3,5-дифенил-1*H*-пиразола из бензальдазина и фенилацетилена в суперосновной среде $NaOBu^t$/DMSO.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

• **изучены** и описаны методами квантовой химии основные стадии *C*-винилирования ацетофенона фенилацетиленом под действием $KOBu^t$/DMSO с образованием *α,β-* и *β,γ-*ненасыщенных кетонов;

• **изучены** методами квантовой химии ключевые маршруты образования 1-формил-2-пиразолина из *α,β- и β,γ*-ненасыщенных кетонов, гидразина и муравьиной кислоты в среде N_2H_4/HCOOH/K^+HCOO^-/DMSO, в результате чего **раскрыты** наиболее предпочтительный путь сборки 1-формил-2-пиразолина и причины обнаружения промежуточного *β,γ-*ненасыщенного формилгидразона в эксперименте;

• **изучены** методами квантовой химии все стадии механизма сборки пиразолов из бензальдазина и фенилацетилена в среде $NaOBu^t$/DMSO, в результате чего установлены селективность-определяющие стадии и причины образования именно 4-бензилпиразола в качестве целевого продукта.

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

•**определены** тепловые эффекты и активационные барьеры элементарных стадий всех рассмотренных в работе маршрутов сборок пиразолов и 2-пиразолинов, включая конкурирующие и селективность-определяющие стадии, что представляет интерес для дальнейших исследований в области разработки новых методов синтеза фармацевтически значимых пиразолосодержащих соединений, оптимизации условий проведения реакции и повышения селективности и выхода ценных биологически активных продуктов;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

• **использованы** современные методы квантовой химии и программное обеспечение Gaussian 16, общепризнанные в мировой практике и хорошо зарекомендовавшие себя при моделировании реакций с ацетиленом в суперосновных средах.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке задачи, планировании и проведении квантовохимических расчётов, обработке и анализе полученных результатов, формулировании выводов и подготовке статей к публикации. Принадлежность результатов признана соавторами и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: недостаточно обосновано использование анионной модели для моделирования реакций в суперосновной среде.

Соискатель Гнатовский Г.Р. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и согласился с критическими замечаниями

На заседании 7 октября 2026 года диссертационный совет принял решение присудить Гнатовскому Григорию Руслановичу ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи по установлению методами квантовой химии наиболее вероятных механизмов сборки 1-формил-2-пиразолина из ацетофенона, фенилацетилена, гидразина и муравьиной кислоты в суперосновной среде $KOBu^t$/DMSO и бензилпиразолов из бензальдазина и фенилацетилена в суперосновной среде $NaOBu^t$/DMSO.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 15, против присуждения учёной степени - 0, воздержавшихся - 0.

Заместитель председателя диссертационного совета
Д 24.2.306.4 доктор химических наук, профессор Сафронов А.Ю.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д. 24.2.306.4 кандидат химических наук, доцент Курохтина А.А.
«7» октября 2026