

ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертационной работе Тепляшина Никиты Владимировича
«Квантовохимическое исследование механизмов сборки *S*-гетероциклов из
2-хлорпропен-2-илсульфидов в системе $\text{KOH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ », представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

В настоящее время методы квантовой и вычислительной химии успешно применяются в различных областях; в частности, с их помощью можно исследовать механизмы многих химических реакций, интерпретировать экспериментальные данные и инициировать постановку новых экспериментов. Последнее весьма актуально, поскольку органический синтез сложных молекул ещё со времён Р. Вудворда во многом сохраняет элементы искусства. В диссертационной работе подробно обоснованы выбор объектов исследования, актуальность тематики, степень новизны и практическая значимость результатов. Детальный литературный обзор прекрасно иллюстрирует современное положение в данной области науки.

В главе 3 диссертации детально исследован механизм получения бис(алленил)-, алленил-пропинил- и бис(пропинил) сульфидов из бис(2-хлорпропен-2-ил) сульфида. Показано, что формирование тирианиевых и тиирениевых катионов термодинамически маловероятно. В четвёртой главе приводится информация на основе модельных расчётов о путях процесса сборки азина ацетона и 3-метил-5-метилендигидротиофенона из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида. Наконец, в пятой главе предложены и обоснованы механизмы сборки 2,6-диметил-1,4-дитиина из 2-хлорпропен-2-илизотиуриониевой соли. Все исследуемые процессы носят сложный многостадийный характер. В работе рассчитаны энергии Гиббса каждого элементарного акта и соответствующие активационные барьеры; установлены лимитирующие стадии, определяющие скорость всего процесса.

К сильным сторонам диссертации можно отнести следующее.

1. В настоящее время метод функционала плотности (DFT) приобрёл большую популярность, позволяя надёжные расчеты геометрии, электронной структуры и энергетики сложных молекулярных систем и кристаллических структур за вполне приемлемое время. Следует, однако, отметить, что DFT является, по сути,

полуэмпирическим методом, и качество расчёта существенно зависит от используемого обменно-корреляционного функционала. Уже сейчас можно говорить об обширном и постоянно пополняемом «зоопарке» различных функционалов, каждый из которых лучше воспроизводит определённые характеристики молекул и кристаллов. Поскольку «универсального» обменно-корреляционного функционала не существует, систематические модельные расчёты с целью поиска подходящего уровня DFT, наиболее приспособленного для конкретной задачи, представляют собой важную и актуальную проблему. Для решения задач диссертационной работы использована схема B2PLYP-D2/6-311+G^{**}//B3LYP/6-31+G^{*}, которая, как показал автор, даёт результаты, сопоставимые с более точным (но и более затратным) уровнем расчетов.

2. Следует особо подчеркнуть методику учета растворителя. В работе использована одна из моделей поляризованного континуума (IEF PCM), специально параметризованная для описания N₂H₄·H₂O. В расчетах учитывался в явном виде гидратированный гидроксил-ион, OH⁻ · H₂O (аналог иона гидроксония). Поскольку «золотой стандарт» в оценке качества моделировании реакций, протекающих в конденсированной фазе, в настоящее время отсутствует, данные методические находки представляют большой интерес.
3. Автором проделан впечатляющий объем кропотливой работы по расчёту многочисленных переходных состояний в исследуемых процессах, требующей серьёзной квалификации, знаний и интуиции.
4. Надёжность полученных результатов обусловлена использованием современных методов квантовой химии (программный пакет Gaussian 16), а также качественным сопоставлением выводов и модельных прогнозов с экспериментом. Как отмечает автор, работа была отчасти инициирована оригинальными экспериментальными данными, полученными его коллегами.
5. Диссертация написана хорошим языком и неплохо структурирована.

Есть и ещё один важный момент, который хотелось бы отметить. Ценность любой диссертации заключается не только в достигнутых результатах, но и в тех перспективах, которые она открывает, в постановке новых задач, которые можно решить в будущем, опираясь на проделанную работу. Некоторые из них приведены ниже.

1. При моделировании кинетики реакций интересно попробовать отойти от парадигмы теории переходного состояния, то есть учесть динамический эффект

среды в рамках простого подхода (теория Крамерса) и более сложных (теория Гроуте-Хайнса). В этом случае константа скорости реакции зависит не только от диэлектрических констант растворителя, но и от его времён релаксации. Наиболее яркое проявление динамического эффекта можно ожидать для реакций с небольшими активационными барьерами.

2. Важной и интересной задачей является прогноз катализаторов, обеспечивающих не только снижение энергетического барьера, но контроль селективности процесса.
3. Многообещающим может оказаться и моделирование элементарного акта в реальном масштабе времени с учетом небольшого ансамбля молекул растворителя и использованием, например, метода ReaxFF или *ab initio* MD.

По диссертационной работе имеется несколько замечаний.

1. В континуальной модели растворителя автор использовал значение статической диэлектрической проницаемости среды, что является вполне оправданным при расчёте свободной энергии стадий исследуемых реакций (т.е., равновесной характеристики). Однако при образовании переходного состояния экранирование кулоновских взаимодействий происходит на коротких временах, соизмеримых с периодом колебаний ядер ($10^{-1} - 10^{-2}$ пс). В этом случае медленные (ориентационные) степени свободы растворителя не успевают подстроиться под молекулярную систему и характерная диэлектрическая константа среды должна соответствовать кулоновскому экранированию в ИК диапазоне (например, для воды это величина порядка 5). Пренебрежение данным эффектом может привести к некоторому занижению полученных значений активационных барьеров.
2. Как отмечается в работе, синтез исследуемых молекулярных систем протекает при температуре $+50^{\circ}\text{C}$ (см., например, главу 4), что приводит к понижению диэлектрической проницаемости растворителя; в частности, для воды этот параметр уменьшается на 10% при переходе от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+50^{\circ}\text{C}$. Учет данного температурного эффекта, возможно, повлияет на моделирование реакций с малыми энергетическими барьерами.
3. Как видно из результатов макрокинетического моделирования (рис.5.11), концентрационные зависимости выходят на равновесные участки уже после 40 минут после начального момента. В таком случае остается неясно, почему характерное время в экспериментах по синтезу таких молекулярных структур больше в 4.5 раза (порядка трёх часов).

4. Не вполне понятно, чем обусловлен выбор IEF PCM в качестве континуальной модели растворителя, а не, например, более «продвинутой» SMD (Solvation Model Density). Кроме того, в графе методы отсутствует хотя бы краткое описание формализма IEF PCM.
5. В работе не смоделирован эффект pH среды на кинетику реакций, который может быть учтен в рамках простой феноменологической схемы.
6. Остаётся неясным, исследовал ли автор возможное изменение спинового состояния молекулярных систем по всему маршруту реакций, особенно в области переходных состояний.
7. Также не до конца понятно, насколько учет ангармонизма молекулярных колебаний (особенно низкочастотных) может повлиять на величину рассчитанных активационных барьеров.
8. Наконец, следует отметить, что автор не использует молекулярно-орбитальный язык и какие-либо дескрипторы при описании элементарных актов изучаемых процессов, упуская возможность глубже интерпретировать полученные результаты.

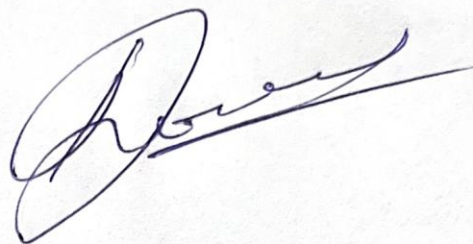
Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют достоинств работы, оставляющей приятное впечатление. Важно подчеркнуть и то, что исследования проводились в одной из ведущих российских лабораторий с хорошей научной школой, что особенно важно для квалификационной работы. Представленные в диссертации результаты в полной мере отражены в автореферате и трёх статьях (из них две в международных журналах), а также прошли хорошую апробацию на научных конференциях различного уровня; её содержание полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пунктам 9, 10, 11.

По актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов и по другим критериям диссертация удовлетворяет требованиям ВАК (в том числе пунктам 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции). Представляемая работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор, Тепляшин Никита Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

17 сентября 2026 г.

Официальный оппонент:

Назмутдинов Ренат Равильевич



доктор химических наук (специальность 02.00.05 – Электрохимия),

должность: профессор кафедры неорганической химии им. Н.С. Ахметова

место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

e-mail: nazmutdi@mail.ru

Рабочий телефон: +7 (843) 231-89-83

Почтовый адрес: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68.



Подпись Назмутдинов Р.Р.
удостоверяю.
Начальник отдела
кадрового делопроизводства
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.А. Храмова
09 2026 г.