ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Н.В. Тепляшина
«Квантовохимическое исследование механизмов сборки S-гетероциклов из 2-хлорпропен-2-илсульфидов в системе $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$»,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа Н.В. Тепляшина посвящена изучению путей синтеза серосодержащих гетероциклов в основно-восстановительной среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$, причем одним из побудительных мотивов стала известная 1,2-миграция атома серы, которая осуществляется во время сборки дигидротиофенового каркаса и которую изучить экспериментально очень сложно. Для решения поставленных задач автор выбрал комбинированные методы DFT-B2PLYP-D2/6-311+G**//DFT-B3LYP/6-31+G*. Учет влияния растворителя осуществлялся либо явным включением молекул растворителя в модельную систему, либо в рамках континуальной модели IEFPCM со специально подобранными параметрами для гидразингидрата.

Объем выполненных расчетов достаточно большой, и сформулированные диссертантом выводы основаны на полученных им оценках энергий активации и тепловых эффектов отдельных стадий процессов на различных возможных путях превращения. В целом эти выводы представляются вполне надежными и могут служить базой при подборе экспериментальных условий синтеза. При этом в работе есть ряд моментов, которые вызывают вопросы или замечания.

(1) Формулировка всех положений, выносимых на защиту, включающая универсальное словосочетание «результаты квантовохимического моделирования…» представляется неудачной и неполной, поскольку каждое положение должно быть результатом *анализа* того, что получено при моделировании, и содержать практически важную и значимую информацию об объекте.

(2) В методологической части диссертант говорит о том, что поправки к энтальпии и свободной энергии Гиббса были рассчитаны для стандартных условий. Но возникает вопрос: как они были рассчитаны? Стандартный расчет в приближении идеального газа подразумевает учет не только колебательных вкладов в суммы по состояниям, но и поступательных и вращательных, которые, очевидно, отличаются от таковых для частиц в растворе. И некорректный учет поступательных вкладов (в случае бимолекулярных превращений) может кардинально изменить оценки. Диссертант говорит только о поправках к изменению энтропии (стр. 7), но в случае энтальпии также требуется корректный учет вкладов от различных степеней свободы.

(3) Среда, в которой реализуются изучаемые процессы, – это $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$, а континуальная модель была параметризована диссертантом для гидразингидрата. Можно ли пренебречь вкладом гидроксида калия в соответствующие физические параметры среды?

(4) Среди рассматриваемых в работе процессов есть достаточно много таких, в которых происходят кардинальные стерические изменения структур, как, например, на схеме 1. Является ли в таких ситуациях допустимым пренебрежение реорганизацией среды (молекул растворителя) в окрестности трансформирующейся частицы? Соответствующий энергетический вклад может существенно изменить оценки, прежде всего, активационных барьеров.

(5) На стр. 8 автореферата диссертант указывает, что гидразин в присутствии кислорода воздуха окисляется до диимина, который может быть вовлечен в последующие превращения. В этой связи возникает ряд вопросов. Каковы условия реальных

процессов? Реализуются ли они в закрытой или открытой в атмосферу реакционной среде? В какой степени указанный окислительный процесс может повлиять на другие изучаемые диссертантом процессы, и не следует ли модифицировать описание растворителя с учетом этой особенности?

(6) На стр. 9-10 сказано следующее: «Стадия внутримолекулярной циклизации (**R11**) является лимитирующей…, приводя к образованию целевого несимметричного азина ацетона и 3-метил-5-метилидендигидротиофенона с понижением свободной энергии на $\Delta G = -356.3$ ккал/моль относительно исходных соединений.» Если это не опечатка, то выделение столь большой энергии должно привести не просто к закипанию реакционной смеси, а к расщеплению ряда ее компонентов.

(7) При обсуждении миграции протона в рамках схемы 5 (**R19**) возникает вопрос о роли молекул среды в реализации процесса.

(8) Представленные на Рис. 3 кинетические кривые не позволяют оценить реалистичность описания в отсутствие кинетической схемы процесса и соответствующих кинетических уравнений, которые представлены этими кривыми. При относительно небольшом объеме автореферата всю эту информацию вполне можно было привести.

Все сформулированные выше вопросы и замечания указывают те моменты, которые желательно учитывать в последующих работах, и не умаляют вклад диссертанта в решение актуальных и практически важных проблем поиска механизмов сборки S-гетероциклов в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$. Насколько можно судить по автореферату и публикациям, представленная Н.В. Тепляшиным 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

23.09.2026

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: Капустина Т.А.
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ