О Т З Ы В

на автореферат диссертации Тепляшина Никиты Владимировича «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 по специальности 1.4.4 – физическая химия

Серосодержащие гетероциклические соединения находят широкое практическое применение (в качестве антифрикционных присадок, фунгицидов, протравителей семян и др.), поскольку обладают широким спектром полезных физико-химических свойств и биологической активности. Однако экспериментальный анализ промежуточных стадий их синтеза часто затруднен из-за побочных процессов и осмоления. Вместе с тем знание механизма реакции, термодинамические и кинетические данные об отдельных стадиях могут быть использованы для оптимизации условий синтеза и распространения известных подходов органического синтеза для получения новых веществ. В этой связи представляется актуальным применение современных методов квантовой химии для изучения механизмов сложных реакций органических соединений. Диссертация Тепляшина Никиты Владимировича лежит в русле этого направления физической химии.

Автором диссертации впервые предложен и верифицирован методический подход для оценки свободных энергий систем в среде гидразингидрата, учитывающий изменение энтропии при переходе молекул из газовой фазы в раствор. Методами квантовой химии обоснован и детально описан каскадный механизм образования несимметричного азина ацетона и 3-метил-5-метилидендигидротиофенона, а также механизм 1,2-миграции атома серы через промежуточное формирование метилидентиирана. Практическая ценность заключается в создании надежных расчетных моделей для основно-восстановительной системы $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$, позволяющих оптимизировать выходы целевых *S*-гетероциклов.

В диссертации используются релевантные задаче квантовохимические методы B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* и CBS-Q//B3 и математическое методы кинетического моделирования (программа KINET). Результаты расчетов логично согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

При чтении автореферата возникли следующие вопросы:

1. Расчет поправки на изменение энтропии в растворе производился как среднее между поправками для воды и гидразина. И такой подход, строго говоря, эмпирический. Проводилась ли оценка чувствительности финальных активационных барьеров лимитирующих стадий к небольшим вариациям коэффициентов в эмпирическом уравнении $S_l = 0.6S_g - 0.76$ кал·моль$^{-1}$·K^{-1}?
2. При кинетическом моделировании сборки 2,6-диметил-1,4-дитиина расчетный выход составил 13.4%, в то время как экспериментальный равен 33.0%. С чем авторы связывают почти двукратное расхождение между теорией и экспериментом?
3. При чтении автореферата складывается впечатление, что автор использовал современные методы квантовой химии исключительно для описания известных экспериментальных закономерностей. Хотелось бы увидеть рекомендации экспериментаторам по результатам проведенного теоретического исследования. Какие новые субстраты могут быть вовлечены в аналогичные химические превращения? Можно ли, используя их и варьируя условия отдельных стадий синтеза, прийти к другим полезным S-гетероциклам, например,

бициклическим аналогам соединений 5.II и 5.III с четырьмя атомами серы в молекуле)?

Высказанные замечания не снижают общий высокий уровень выполненного исследования. Диссертационная работа Тепляшина Н.В. является самостоятельным, законченным научно-квалификационным трудом, который полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции). Ее автор Тепляшин Н.В. 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.