ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
Тепляшина Никиты Владимировича
«Квантовохимическое исследование механизмов сборки *S*-гетероциклов из 2-хлорпен-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

Диссертационная работа Н. В. Тепляшина представляет собой детальное квантовохимическое исследование механизмов сборки *S*-гетероциклов из 2-хлоропен-2-илсульфидов в системе $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$.

Актуальность выбранной темы определяется тем, что халькогенсодержащие гетероциклы входят в состав многих биологически активных соединений. Достаточно упомянуть лишь наиболее известные представители серосодержащих гетероциклов – пенициллины и витамин B7. Введение атома серы в состав органической молекулы значительно повышает ее биологическую активность, которая проявляется в противовирусном, антибактериальном и противогрибковом действиях. Таким образом, разработка путей создания новых гетероциклов этого класса является актуальной задачей. Как показывает опыт последних лет, на поисковом этапе для получения и систематизации знаний о новых реакциях, их механизмах и закономерностях особенно востребовано использование теоретических подходов, основанных на современных методах квантовой химии.

В рамках проводимых в ИрИХ СО РАН исследований взаимодействия элементной серы с галогенсодержащими электрофилами в основно-восстановительной среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$ среди других труднодоступных ранее серосодержащих соединений, были получены хлоропропенилсульфиды, а также открыты их реакции в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$, приводящие к образованию *S*-гетероциклических соединений. Недавно в рамках этой тематики был осуществлен синтез гидразона 3-метил-5-метилидендигидротиофенона из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида. Особый интерес вызывает 1,2-миграция атома серы в процессе сборки дигидротиофенового каркаса. Однако полифункциональность исходных соединений и связанная с ней многомаршрутность осуществляемых реакций значительно усложняют экспериментальное исследование миграции атома серы. В среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$ было обнаружено превращение 2-хлорпропен-2-илизотиурониевой соли в 2,6-диметил-1,4-дитиин, образование которого также сопровождается 1,2-миграцией атома серы. Но в этом случае экспериментальному исследованию механизма миграции атома серы препятствует осмоление реакционной смеси. В такой ситуации естественной альтернативой экспериментальным методам является привлечение для исследования механизмов реакций с 1,2-миграцией атома серы в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$ современных методов квантовой химии, что представляет собой шаг вперед на пути познания механизмов этих интересных и практически важных реакций.

Научная новизна работы. Впервые применён подход для оценки свободных энергий системы, учитывающий изменение энтропии при переходе вещества из газовой фазы в раствор гидразингидрата. Сочетание этого подхода с параметризацией континуальной модели IEFPCM обеспечивает неявный учёт гидразингидрата в качестве растворителя. Обоснован выбор надежного теоретического подхода для оценки конкуренции между элементарными реакциями галогенпроизводных непредельных сульфидов. Методами квантовой химии проведено исследование первичных превращений

бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида и изучен механизм его превращения в несимметричный азин ацетона и 3-метил-5-метилидендигидротиофенона в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$. Осуществлено квантовохимическое моделирование механизмов конкурирующих реакций образования 2,5- и 2,6-диметил-1,4-дитиина из 2-хлорпропен-2-илизотиурониевой соли в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$, и показана предпочтительность образования 2,6-изомера. Впервые рассмотрена и доказана возможность осуществления 1,2-миграции атома серы через образование метилидентиирана.

Работа соответствует пп. 8 и 11 паспорта специальности 1.4.4. – физическая химия, химические науки. Ее основные результаты представлены в 8 научных публикациях, в том числе в 2 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК (категория К1) и индексируемых базой Web of Science, и прошли апробацию на 7 научных конференциях различного уровня, в том числе, 4 всероссийских и 2 международных, что отражено в опубликованных тезисах докладов.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Тепляшина Н. В. «Квантовохимическое исследование механизмов сборки *S*-гетероциклов из 2-хлорпен-2-илсульфидов в системе $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$» по актуальности выбранной темы, объему и уровню выполненных исследований, а также научной новизне и значимости полученных результатов, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Тепляшин Никита Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

23.09.2026 /Л.Н. Щёголева/

Щёголева Людмила Николаевна,
доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, с.н.с.
ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимически активных соединений и материалов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.9
E-mail: sln@nioch.nsc.ru
Телефон: +7(913)732-11-32

Подпись д.х.н. Л.Н. Щёголевой заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН Р.А. Бредихин
М.П. 23.09.2026