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., № 45

О присуждении Тепляшину Никите Владимировичу гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Квантовохимическое исследование механизмов сборки *S*-гетероциклов из 2-хлорпропен-2-илсульфидов в системе $KOH/N_2H_4{\cdot}H_2O$» по специальности 1.4.4 Физическая химия принята к защите «1» июля 2026 года, протокол № 42, 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 Тепляшин Никита Владимирович, 17 ноября 1996 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 федеральный исследовательский центр «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 в лаборатории галогенорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель — кандидат химических наук Бобков Александр Сергеевич, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», лаборатория квантовохимического моделирования молекулярных систем, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Назмутдинов Ренат Равильевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова, профессор;
2. Петрушенко Игорь Константинович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», лаборатория сетевых систем и ИТ-инфраструктуры, доцент.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород) — в своем положительном заключении, подписанном Алексеем Владимировичем Маркиным, доктором химических наук, профессором, деканом

химического факультета, заведующим кафедрой физической химии химического факультета, Полиной Евгеньевной Горюновой, кандидатом химических наук, доцентом кафедры физической химии химического факультета и Станиславом Константиновичем Игнатовым, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры физической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» указала, что диссертация Н.В. Тепляшина является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором квантовохимических исследований предложено решение научной задачи установления механизмов превращений 2-хлорпропен-2-илсульфидов в основно-восстановительной среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$, включая механизм 1,2-миграции атома серы, имеющей значение для развития физической химии, в частности теории механизмов реакций в основно-восстановительных средах. Ведущая организация считает, что по актуальности, объёму выполненных исследований, научной новизне и значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Тепляшин Никита Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Соискатель имеет 37 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации — 8 научных работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий Минобрнауки России и Белый список научных журналов (УБС — 2), 6 опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объём научных работ 159 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. **N.V. Teplyashin**, A.S. Bobkov, N.A. Korchevin, I.B. Rozentsveig, N.M. Vitkovskaya. Reactivity of bis(2-chloroprop-2-enyl)sulfide in the system hydrazine hydrate/alkali: A quantum chemical insight // J. Phys. Org. Chem. — 2023 — V. 36, N. 9. — P. e4515.
2. **N.V. Teplyashin**, A.S. Bobkov, N.M. Vitkovskaya, V.V. Manuilov, I.A. Ushakov, N.A. Korchevin, I.B. Rozentsveig. Dimethyl-1,4-Dithiines From 2-Chloroprop-2-Enylisothiouronium Salt in KOH/Hydrazine Hydrate Medium: Experiment and Quantum Chemical Study // J. Heterocycl. Chem. — 2025 — V. 62, N. 9. P. 739–751.

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

1. Новаковской Ю.В., д-ра физ.-мат. наук, проф., профессора кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва). **Вопросы и 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.

2. Сабирова Д.Ш., д-ра хим. наук, доц., гл. науч. сотр. лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (г. Уфа). **Вопросы и замечания:** (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?

3. Щёголевой Л.Н., д-ра хим. наук, с.н.с., вед. науч. сотр. лаборатории электрохимически активных соединений и материалов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск). **Вопросы и замечания:** отсутствуют.

4. 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) На стр.10 автор говорит об образовании комплекса 5.5, однако в тексте и на схемах автореферата данного комплексного соединения не обнаружил. (2) На схеме 4 показано образование соединений 5.II и 5.III с общим выходом в 33%. Какая форма все же больше

преобладает в продукте? (3) В тексте автореферата на стр. 11 говорится, что «Внутримолекулярная циклизация 5.13 в 2,6-диметилдитиин (R15) кинетически менее предпочтительна, чем реакция олигомеризации (R17) с ещё одной молекулой метилидентиирана 5.25 на 7.5 ккал/моль». Судя по схеме, допущена опечатка, так как ранее молекула «метилидентиирана» обозначалась 4.25. (4) Прошу пояснить небольшое противоречие между результатами квантовохимических расчетов и кинетического моделирования. В ходе расчетов автор говорит, что внутримолекулярная циклизация 5.13 в 2,6-диметилдитиин (R15) кинетически менее предпочтительна, чем реакция олигомеризации (R17), тогда как при кинетическом моделировании вдруг получается, что маршрут внутримолекулярной циклизации все же оказывается единственно реализуемым.

5. Кульши А.В., канд. хим. наук, ст. преп. кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета Белорусского государственного университета (г. Минск). **Вопросы и замечания:** (1) Программный пакет Gaussian 16, помимо расчетного значения газофазной энтропии, выдает четыре ее компонента — вклады за счет колебательных, вращательных и поступательных степеней свободы и вклад за счет электронных возбуждений. При переходе от газофазного состояния к раствору логично было бы применить линейную коррекцию к поступательному вкладу, масштабирующий коэффициент (scale-factor) — к колебательному, оставить без изменений электронный вклад и вовсе не учитывать вращательный вклад. В работе линейная коррекция была применена к общей величине энтропии. Верифицировался ли такой упрощенный подход к учету энтропийного вклада при расчетах термодинамических характеристик? (2) Поляризующее действие катионов (даже слабокоординирующих) теоретически может повлиять на кинетику элементарных стадий с участием анионов. Оценивалось ли влияние учета сопутствующего противоиона K^+ на расчетные величины кинетических барьеров? (3) В тексте автореферата имеется несколько опечаток: на стр. 9 во втором предложении «Образующийся» вместо «Образующееся»; на стр. 10 в последнем предложении предпоследнего абзаца «замещение» вместо «замещения»; на стр. 12 в предпоследнем абзаце «2,6-диметил-1,4-дитиин» вместо «2,6-диметил-1,4-дитиина». (4) На Схеме 5 не изображен комплекс 5.5, упоминаемый в сопутствующем тексте.

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания носят частный характер, не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы и не касаются ее существа, а лишь указывают на те моменты, которые следует чуть более полно освещать в последующих работах. Работа Н.В. Тепляшина представляет законченное, выполненное на высоком академическом уровне, полноценное самостоятельное фундаментальное научное исследование, результаты которого имеют вклад в решение актуальных и практически важных проблем изучения механизмов сборки *S*-гетероциклов в среде $KOH/N_2H_4{\cdot}H_2O$. 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 методов и подходов, используемых для исследования молекулярных систем и моделирования механизмов реакций современными методами квантовой химии, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

• ***разработана*** методика неявного учета смешанного растворителя $N_2H_4{\cdot}H_2O$ с помощью континуальной модели IEF PCM с параметрами для гидразингидрата и поправки на изменение энтропии при переходе вещества из газовой фазы в раствор гидразингидрата;

• ***предложен и доказан*** данными квантовохимических расчетов кинетических и термодинамических характеристик механизм образования азина ацетона и 3-метил-5-метилидендигидротиофенона из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида в среде $KOH/N_2H_4{\cdot}H_2O$;

• ***предложен и доказан*** данными квантовохимических расчетов кинетических и термодинамических характеристик механизм образования 2,6-диметил-1,4-дитиина из 2-хлорпропен-2-илизотиурониевой соли в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

• ***применительно к проблематике диссертации эффективно использованы*** современные методы квантовой химии — B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*;

• ***изучен*** механизм 1,2-миграции атома серы и ***раскрыта*** роль метилидентиирана в качестве ключевого интермедиата этой перегруппировки при образовании азина ацетона и 3-метил-5-метилидендигидротиофенона (из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида) и 2,6-диметил-1,4-дитиина (из 2-хлорпропен-2-илизотиурониевой соли) в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$.

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

• ***определены*** методами квантовой химии пространственное и электронное строение реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний, тепловые эффекты и активационные барьеры всех элементарных стадий двух осуществляемых под действием среды $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$ реакций 2-хлорпропен-2-илсульфидов, дающие одно из наиболее полных представлений о механизмах этих реакций и позволяющие не только объяснять состав продуктов, но и прогнозировать новые, ещё неизвестные каналы превращений, и условия синтеза важных биологически активных соединений;

• ***представлены*** методические рекомендации по неявному учёту эффектов растворителя при моделировании реакций в среде $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

• ***использованы*** современные методы квантовой химии и программное обеспечение Gaussian 16, общепризнанные в мировой практике;

• ***установлена*** надежность используемых методов в приложении к задачам исследования, подтверждаемая согласием результатов с данными прецизионных расчетов и экспериментальными данными о составе продуктов изучаемых реакций.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех расчётов, анализе и обработке полученных данных, обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и участии в подготовке публикаций. Принадлежность указанных научных результатов лично соискателю признана всеми соавторами и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе недостаточно полно представлены данные кинетического моделирования всех исследуемых реакций.

Соискатель Тепляшин Н.В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и согласился с критическими замечаниями.

На заседании 7 октября 2026 года диссертационный совет принял решение присудить Тепляшину Никите Владимировичу ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи определения наиболее вероятных механизмов сборки *S*-гетероциклов из 2-хлорпропен-2-илсульфидов в системе $KOH/N_2H_4 \cdot H_2O$ квантовохимическими методами.

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 г.