

Заместителю председателя диссертационного совета  
Д 002.198.02 при УФИЦ РАН  
д.х.н., проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета Д 002.198.02  
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание  
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного  
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра  
Российской академии наук**

от «10» апреля 2020 года по ознакомлению с диссертационной работой  
Юсуповой Альфии Равиловны, представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – «Физическая химия»

**Председатель комиссии** – д.х.н., доц. Сабиров Денис Шамилович

Члены комиссии:

д.х.н., проф. Кабальнова Наталья Нурулловна

д.х.н., проф. Шарипов Глюс Лябибович

Комиссия диссертационного совета Д 002.198.02, ознакомившись с диссертационной работой младшего научного сотрудника лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Юсуповой Альфии Равиловны на тему «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, пришла к следующему заключению:

### **1. Актуальность темы**

В Уфимском институте химии в течение многих лет изучаются кинетические закономерности превращений нитрозооксидов – высокореакционноспособных интермедиатов процессов окисления некоторых азотсодержащих органических соединений. Эти нестабильные частицы обладают рядом необычных химических свойств. Например, ароматические нитрозооксиды ArNOO склонны к внутримолекулярной

изомеризации, в результате которой разрушается стабильная ароматическая система. На химические свойства этих частиц также оказывают влияние конформационные переходы, связанные с вращением относительно связей фрагмента NOO. Эти переходы, как предполагалось, могут оказывать существенное влияние на кинетику гибели ArNOO.

Для установления общих закономерностей между строением, молекулярными свойствами и реакционной способностью ароматических нитрозооксидов требуется знание термодинамических и активационных параметров отдельных стадий и конформационных переходов – эти данные, как правило, сложно получить экспериментально. Анализ экспериментальных данных также осложняется тем, что для нитрозооксидов помимо *цис–транс*-переходов характерны *син–анти*-переходы. В этой связи диссертационная работа, в которой обозначенные процессы изучены с использованием современных квантово-химических методов, представляется актуальной и лежащей в русле современных направлений физической химии.

## **2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации**

Личный вклад Юсуповой А.Р. состоит в непосредственном выполнении квантово-химических расчетов свойств объектов, исследованных в диссертационной работе, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы. При математическом моделировании роль автора состояла в DFT-расчете свободных энергий Гиббса всех компонентов, формировании начального набора констант скоростей элементарных превращений нитрозооксидов, а также в кинетическом анализе результатов обратной кинетической задачи.

## **3. Достоверность результатов проведенных исследований**

Применение современных надежных методов квантово-химического моделирования обеспечивает достоверность и надежность результатов, которая подтверждается хорошим соответствием между результатами и выводами, полученными в настоящей работе, и литературными экспериментальными данными о строении и свойствах пероксинитрена и ароматических нитрозооксидов.

## **4. Научная новизна и практическая значимость**

В диссертационной работе впервые проведено систематическое теоретическое исследование внутримолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов с помощью теории функционала плотности (DFT). Выбраны оптимальные функционалы (M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH), показано, что вследствие многоконфигурационного характера волновой

функции ArNOO DFT методы, содержащие хартри-фоковскую обменную энергию, характеризуются заметной ошибкой при расчете состояний нитрозооксидов с заметным вкладом бирадикального резонанса. На основании результатов квантово-химического моделирования установлено, что характерное время взаимных переходов между изомерными состояниями ArNOO и экспериментально определенные времена жизни нитрозооксидов сопоставимы. Конформационные переходы в арилнитрозооксидах влияют на экспериментально определяемые константы скорости необратимых реакций ArNOO, что показано при математическом моделировании необратимой гибели 2,4-диметоксифенилнитрозооксида и 2-метил-4-[(2*E*)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрозооксида. Прослежено влияние заместителя на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации моно-замещенных арилнитрозооксидов. Показано, что для *орто*-замещенных ArNOO наблюдается редкий случай «инвертированного» стерического эффекта, когда увеличение объема заместителя ускоряет протекание внутримолекулярной трансформации. Впервые исследованы возможные направления дальнейшего превращения нитрилоксида, образующегося в результате *орто*-циклизации ArNOO. Показано, что, при наличии в исходном нитрозооксида *пара*-заместителя, содержащего кратную связь, трансформация протекает по механизму [3+2]-электрофильного циклоприсоединения CNO-группы по кратной углерод-углеродной связи, а при наличии заместителя, содержащего  $\alpha$ -гетероатом (вторичный атом азота), – в результате атаки нитрилоксида на неподеленную электронную пару гетероатома, причем реакции предшествует таутомеризация реакционного центра с образованием иминного азота.

##### **5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

Результаты диссертационного исследования полностью отражены в 14 публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых изданиях из Перечня ВАК РФ. Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 «Положения о присуждении ученых степеней», выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. **Yusupova, A.R.** Conformational transformations in aromatic nitroso oxides / **A.R. Yusupova**, R.L. Safiullin, S.L. Khursan // Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – V. 120. – Iss. 28. – P. 5693–5705.
2. Chainikova, E.M. Interplay of conformational and chemical transformations of *ortho*-substituted aromatic nitroso oxides: experimental and theoretical study / E.M. Chainikova, **A.R. Yusupova**, S.L.

- Khursan, A.N. Teregulova, A.N. Lobov, M.F. Abdullin, L.V. Enikeeva, I.M. Gubaydullin, R.L. Safiullin // Journal of Organic Chemistry. – 2017. – V. 82. – Iss. 15. – P. 7750–7763.
3. Chainikova, E. M. On the mechanism for the photooxidation of aromatic azides containing a secondary N–H bond: a sequence of intramolecular transformations with the formation of heterocyclic oximes study / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, **A.R. Yusupova**, A.N. Lobov, M.F. Abdullin, R.L. Safiullin // Tetrahedron Letters. – 2018. – V. 59. – Iss. 34. – P. 3267-3271.
4. **Yusupova, A.R.** Structure-activity relationship in the case of intramolecular *ortho*-cyclization of aromatic nitroso oxides: Inverted steric effect of substituent in the 2-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO transformation / **A.R. Yusupova**, E.M. Chainikova, R.L. Safiullin, S.L. Khursan // International Journal of Quantum Chemistry. – 2020. – V. 120. – Iss. 4. – DOI: [10.1002/qua.26094](https://doi.org/10.1002/qua.26094). Version of Record online:14 November 2019.

#### **6. Специальность, которой соответствует диссертация**

Диссертационное исследование соответствует отрасли науки «химические науки» и паспорту научной специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а именно пунктам:

1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ;
9. Элементарные реакции с участием активных частиц;
10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

#### **7. Ценность научных работ соискателя.**

Обширный массив количественной информации о строении, спектральных свойствах и энергии ароматических нитрозооксидов существенно расширяет базу для научно-обоснованных представлений о химических и физико-химических свойствах 1,3-диполярных пероксидных соединений. Существенно важным для химической кинетики является разработка приемов количественного учета скорости конформационных превращений на экспериментально наблюдаемую константу скорости гибели ArNOO. Результаты, полученные в диссертационной работе, и разработанные приемы анализа реакционной способности ArNOO используются в лаборатории химической кинетики УФИХ УФИЦ РАН при изучении химических свойств нитрозооксидов и нитрилоксидов различного строения, а также для научно-обоснованного планирования синтеза циклических и гетероциклических соединений с заданными строением и свойствами в результате каскадной трансформации ArNOO.

## **8. Научная зрелость соискателя**

Юсупова Альфия Равилевна в ходе выполнения диссертационной работы проявила себя высококвалифицированным специалистом, способным самостоятельно ставить задачи исследования и эффективно их решать. Исполнительность и широкий кругозор позволили ей выполнить большую, содержательную и сложную в методическом плане диссертационную работу. Юсупова А.Р. является зрелым, компетентным специалистом, владеющим необходимыми навыками практической и научной деятельности, по своей квалификации заслуживающим степени кандидата химических наук.

## **9. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов.**

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 «Положения о присуждении ученых степеней»**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 90.19 % (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются)

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертационная работа **Юсуповой Альфии Равилевны** «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрооксидов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия», представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая существенное значение для развития физической химии, – установлено ключевое влияние конформационных переходов в нитрооксидах на их реакционную способность, и которая полностью соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет Д 002.198.02, идентичен тексту диссертации, размещенной на сайте организации ([www.ufaras.ru](http://www.ufaras.ru)). Диссертационная работа **Юсуповой Альфии Равилевны** «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрооксидов» может быть принята диссертационным советом Д 002.198.02 к защите по

научной специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

**Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:**

**Касаикина Ольга Тарасовна** – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией жидкофазного окисления Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН). 119991, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4; тел.: +7(495)9397404; сайт: <https://www.chph.ras.ru>; e-mail: [okasai@yandex.ru](mailto:okasai@yandex.ru); директор ФИЦ ХФ РАН д.х.н., проф. Надточенко Виктор Андреевич.

**Зимин Юрий Степанович** – доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский Государственный Университет» (БашГУ). 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: +7 (347) 229-96-94; сайт: <http://www.bashedu.ru>; e-mail: [ZiminYuS@mail.ru](mailto:ZiminYuS@mail.ru); ректор ФГБОУ ВО «БашГУ» д.ф.-м.н., проф. Морозкин Николай Данилович

**Рекомендовать ведущую организацию:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (ФГАУ ВО «ЮФУ»); 344006, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42; тел.: + 7 (863)-218-40-00; e-mail: [info@sfedu.ru](mailto:info@sfedu.ru); сайт: <https://www.sfedu.ru>; ректор ФГАУ ВО «ЮФУ» д.э.н. Шевченко Инна Константиновна.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., доц. Сабиров Д.Ш.



Члены комиссии:

д.х.н., проф. Кабальнова Н.Н.



д.х.н., проф. Шарипов Г.Л.



«10» апреля 2020 г.

## **Заключение**

**о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы**

по диссертации Юсуповой Альфии Равиловны, выполненной на тему: «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Экспертная комиссия в составе д.х.н., доц. Сабирова Д.Ш., д.х.н., проф. Кабальновой Н.Н., д.х.н., проф. Шарипова Г.Л. рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Рукопись диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат ([www.antiplagiat.ru](http://www.antiplagiat.ru)) выявил 9.76 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них.

Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 9.76 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Юсуповой Альфии Равиловны, выполненной на тему: «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» может считаться полностью оригинальной работой.

**Приложение:** Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации Юсуповой Альфии Равиленовны, выполненной на тему: «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (система антиплагиат [www.antiplagiat.ru](http://www.antiplagiat.ru)).

**Пояснения к автоматическому отчету:**

1. Источники № 1-4,6, 9, 10, 14-20 – являются ссылками на научную литературу по данной тематике, оформленные по ГОСТ;
2. Источники № 5, 7, 8, 12, 13 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы;
3. Источник № 11 – ссылки на публикации автора диссертации.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., доц. Сабилов Д.Ш.



Члены комиссии:

д.х.н., проф. Кабальнова Н.Н.



д.х.н., проф. Шарипов Г.Л.



Заместитель председателя диссертационного совета Д 002.198.02,

д.х.н., проф. Хурсан С.И.



Исполняющий обязанности ученого секретаря диссертационного совета Д 002.198.02,

д.х.н., проф. Валеев Ф. А.



«10» апреля 2020 г.



# Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: dissovetioh@anrb.ru / ID: 6855117

Проверяющий: (dissovetioh@anrb.ru / ID: 6855117)

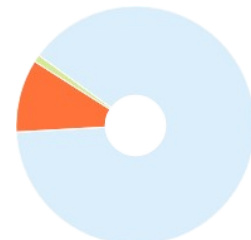
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <https://users.antiplagiat.ru>

## ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 13  
 Начало загрузки: 07.04.2020 14:30:33  
 Длительность загрузки: 00:00:34  
 Имя исходного файла:  
 2020\_3\_YusupovaAR\_disser.pdf  
 Название документа:  
 2020\_3\_YusupovaAR\_disser  
 Размер текста: 4243 кБ  
 Символов в тексте: 252940  
 Слов в тексте: 28724  
 Число предложений: 2340

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)  
 Начало проверки: 07.04.2020 14:31:09  
 Длительность проверки: 00:00:06  
 Комментарии: не указано  
 Модули поиска: Цитирование, Модуль поиска Интернет



### ЗАИМСТВОВАНИЯ

9,76%

### САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

### ЦИТИРОВАНИЯ

0,04%

### ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

90,2%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.  
 Самоцитирование — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.  
 Цитирование — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.  
 Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.  
 Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.  
 Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.  
 Заимствования, самоцитирование, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.  
 Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	3,24%	Алгоритм и программный комплекс для анализа механизма гибели ароматически...	<a href="http://bashedu.ru">http://bashedu.ru</a>	29 Окт 2019	Модуль поиска Интернет
[02]	1,68%	Полный текст (1/2)	<a href="https://istina.msu.ru">https://istina.msu.ru</a>	24 Окт 2019	Модуль поиска Интернет
[03]	0,28%	Thermal Intramolecular Transformation of Key Intermediates in the Photooxidation of p...	<a href="https://doi.org">https://doi.org</a>	06 Сен 2019	Модуль поиска Интернет
[04]	0,64%	Полный текст	<a href="http://istina.msu.ru">http://istina.msu.ru</a>	28 Ноя 2016	Модуль поиска Интернет
[05]	0,44%	Механизм начальных стадий радикальной полимеризации метилметакрилата, сти...	<a href="http://bashedu.ru">http://bashedu.ru</a>	17 Окт 2019	Модуль поиска Интернет
[06]	0,32%	2 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НИТРОЗООКСИДОВ	<a href="http://libed.ru">http://libed.ru</a>	29 Авг 2017	Модуль поиска Интернет
[07]	0,26%	Газофазный гидролиз тионилхлорида в составе нейтральных дигидратных компле...	<a href="http://mntu.ru">http://mntu.ru</a>	15 Дек 2016	Модуль поиска Интернет
[08]	0,61%	Диссертация (PDF, 4.54 MB)	<a href="http://isuict.ru">http://isuict.ru</a>	17 Сен 2017	Модуль поиска Интернет
[09]	0,43%	N. P. Gritsan, "Study of photochemical transformations of organic azides by matrix isola...	<a href="http://mathnet.ru">http://mathnet.ru</a>	15 Дек 2016	Модуль поиска Интернет
[10]	0,37%	Скачать	<a href="https://ipc-ras.ru">https://ipc-ras.ru</a>	31 Янв 2018	Модуль поиска Интернет
[11]	0,4%	<a href="http://butlerov.com/files/reports/2016/vol47/8/14/16-47-8-14-.pdf">http://butlerov.com/files/reports/2016/vol47/8/14/16-47-8-14-.pdf</a>	<a href="http://butlerov.com">http://butlerov.com</a>	20 Фев 2017	Модуль поиска Интернет
[12]	0%	<a href="http://www.kinetics.nsc.ru/seminar/Dmitriev1.pdf">http://www.kinetics.nsc.ru/seminar/Dmitriev1.pdf</a>	<a href="http://kinetics.nsc.ru">http://kinetics.nsc.ru</a>	04 Июн 2019	Модуль поиска Интернет
[13]	0,02%	«НАНОЭЛЕКТРОНИКА, НАНОФОТОНИКА И НЕЛИНЕЙНАЯ ФИЗИКА» - PDF	<a href="https://docplayer.ru">https://docplayer.ru</a>	11 Ноя 2019	Модуль поиска Интернет
[14]	0,23%	RRKM and Ab Initio Investigation of the NH (X) Oxidation by Dioxygen	<a href="https://doi.org">https://doi.org</a>	05 Сен 2018	Модуль поиска Интернет
[15]	0,24%	<a href="https://esu.citis.ru/ikrbs/0TU12PLT9FFYNH9OMZHELWN4">https://esu.citis.ru/ikrbs/0TU12PLT9FFYNH9OMZHELWN4</a>	<a href="https://esu.citis.ru">https://esu.citis.ru</a>	20 Мар 2018	Модуль поиска Интернет
[16]	0,09%	<a href="https://esu.citis.ru/dissertation/J4ZTPTJOMAKY9LLZ2JVMGNI">https://esu.citis.ru/dissertation/J4ZTPTJOMAKY9LLZ2JVMGNI</a>	<a href="https://esu.citis.ru">https://esu.citis.ru</a>	21 Мар 2018	Модуль поиска Интернет
[17]	0,14%	Синтез азотсодержащих гетероциклических соединений при фотоинициированно...	<a href="http://mntu.ru">http://mntu.ru</a>	15 Дек 2016	Модуль поиска Интернет

[18]	0,17%	Cumulative List of Articles for Volume 30	<a href="https://doi.org">https://doi.org</a>	17 Окт 2019	Модуль поиска Интернет
[19]	0,12%	<a href="http://orca.cf.ac.uk/56226/1/2014reddingtonscPhD.pdf">http://orca.cf.ac.uk/56226/1/2014reddingtonscPhD.pdf</a>	<a href="http://orca.cf.ac.uk">http://orca.cf.ac.uk</a>	18 Июл 2017	Модуль поиска Интернет
[20]	0,07%	ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НИТРОЗООКСИДОВ	<a href="http://libed.ru">http://libed.ru</a>	02 Сен 2017	Модуль поиска Интернет
[21]	0,04%	не указано	не указано	раньше 2011	Цитирование