

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио Председателя Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор химических наук, профессор

А.Г. Мустафин

«4» февраля 2020 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов» выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УфИХ УФИЦ РАН), в лаборатории химической кинетики.

В период подготовки диссертации соискатель Юсупова Альфия Равилевна обучалась в очной аспирантуре (15.09.2014 – 15.04.2019) Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. С сентября 2014 г. по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории химической кинетики УфИХ УФИЦ РАН.

В 2014 году Юсупова Альфия Равилевна окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Башкирский государственный

университет». Присвоена квалификация Магистр (освоила программу магистратуры по направлению подготовки 020100.68 –Химия).

Справка об обучении № 5/625.3, содержащая данные о сдаче кандидатских экзаменов по следующим дисциплинам: английский язык («отлично», 8 июня 2015 г.), история и философия науки (химические науки) («отлично», 15 июня 2015 г.) и по специальности 02.00.04 – Физическая химия («отлично», 23 мая 2017 г.), выдана 19 февраля 2020 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением Уфимским федеральным исследовательским центром Российской академии наук.

Научный руководитель – Хурсан Сергей Леонидович, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией химической физики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Юсуповой А.Р. является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

Личный вклад автора заключается в изучении литературы по теме диссертации, выполнении квантово-химических расчетов свойств объектов, исследованных в диссертационной работе, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Соискатель является подготовленным специалистом в области физической химии. В ходе выполнения диссертационной работы автором исследованы закономерности мономолекулярного

диссертационной работы автором исследованы закономерности мономолекулярного расщепления ароматических нитрозооксидов в зависимости от их строения. Установление влияния конформационных превращений в арилнитрозооксидах на экспериментально определяемые константы скорости необратимых реакций является важным для понимания кинетических закономерностей и механизма внутримолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов.

Достоверность полученных результатов

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.

Научная новизна полученных результатов

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 ArNOODFT методы, содержащие хартри-фоковскую обменную энергию, характеризуются заметной ошибкой при расчете состояний нитрозооксидов с некоторым 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-[(2E)-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 нитрозооксиде *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 α -гетероатом (вторичный атом азота), – в результате атаки нитрилоксида на неподеленную электронную пару гетероатома, причем реакции предшествует таутомеризация реакционного центра с образованием иминного азота.

Практическая значимость и ценность результатов

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 заданным строением и свойствами в результате каскадной трансформации ArNOO.

**Полнота изложения материалов диссертации
в опубликованных работах**

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей, из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в сборниках трудов конференций и тезисы 5 докладов на конференциях.

Список статей:

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. **Юсупова, А.Р.** Изучение строения, энергии и спектральных свойств арилнитрозооксидов методами теории функционала плотности / **А.Р. Юсупова**, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.47. – №8. – С.14-22.
3. 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.
4. 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.
5. **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-C₆H₄NOO 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. **Юсупова, А.Р.** Внутримолекулярные превращения *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов / **А.Р. Юсупова**, Е.М. Чайникова, Р.Л. Сафиуллин, С.Л. Хурсан // Известия УНЦ РАН. – 2020. – № 1. – С.116-120.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа Юсуповой А. Р. соответствует 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.

Диссертация «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов» Юсуповой Альфии Равиленовны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, отрасль науки – Химические науки.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 51 человек. Принимало участие в голосовании 51 человек.

Результаты голосования: «за» – 51 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 1 от «21» февраля 2020 г.

Председатель объединенного

семинара УФИХ РАН, д.х.н.



Р.Л. Сафиуллин

Секретарь объединенного

семинара УФИХ РАН, к.х.н.



Е.В. Карасева