

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертационную работу ЮСУПОВОЙ АЛЬФИИ РАВИЛЕВНЫ
«Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Реакции с участием кислорода и пероксидных соединений являются фундаментальной основой жизни и многих жизненно-важных технологий. В УфИХ УФИЦ РАН проводятся систематические фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования получения и свойств пероксидных соединений разной степени сложности. Нитрозооксиды обладают необычным электронным строением, являются 1,3 дипольными соединениями и отличаются от других пероксидных соединений свойствами пероксидного фрагмента и реакционной способностью. УфИХ УФИЦ РАН является одним из мировых лидеров в разработке путей синтеза необычных пероксидных соединений, в том числе ароматических нитрозооксидов ($ArNOO$). Поэтому задачи, поставленные в диссертационной работе Юсуповой А.Р., с помощью современных вычислительных методов квантовой химии провести фундаментальное исследование механизма каскадных трансформаций короткоживущих ароматических нитрозооксидов, установить и реконструировать механизмы мономолекулярных трансформаций $ArNOO$, взаимосвязи строения ароматических нитрозооксидов с их реакционной способностью в конформационных превращениях и реакциях орто-циклизации, являются обоснованными и актуальными.

Структура и объем диссертации

Диссертация, объемом в 147 страниц машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы, включающего 125 источников, и 7-ми приложений (А-Ж), в которых представлена детальная количественная информация, полученная из проведенных расчетов.

Во введении убедительно обоснована актуальность исследования, четко сформулированы цель и основные задачи работы.

В литературном обзоре (глава I) рассмотрено электронное строение 1-3-дипольных соединений, обобщены экспериментальные и теоретические данные о синтезе, особенностях идентификации и строении нитрозооксидов, кинетике, механизме образования и гибели ароматических нитрозооксидов, а также о возможных внутримолекулярных перегруппировках в ароматических нитрозооксидах.

В методической части (глава II) указано, что квантово-химические расчеты выполнялись в УфИХ УФИЦ РАН на кластерном суперкомпьютере в пакете программ Gaussian 09 revision C 01 FireflyV.7.1 и CFOURV1.2. Для визуализации результатов использована программа ChemCraft 18, а для конструирования волновой функции -

поляризационные наборы тройного валентного расщепления Даннинга – $cc-pVTZ$ и Попла – $6-311+G(d, p)$.

Глава III (Обсуждение результатов) открывается основополагающим разделом (3.1), в котором обосновывается выбор метода расчета для исследования строения, энергии и спектральных свойств нитрозооксидов. В качестве основного критерия при выборе методов расчета Юсупова А.Р. использовала согласование теоретических и экспериментальных данных по ИК- и УФ-спектроскопии нитрозооксидов. Поскольку строение нитрозооксидов описывается суперпозицией нескольких электронных структур, волновая функция $ArNOO$ обладает многоконфигурационным характером и требует высокочитратных расчетов с интенсивным учетом как статической, так и динамической электронной корреляции. Такие высокоуровневые расчеты были проведены для простейшего представителя нитрозооксидов – *транс*- $HNOO$ и сопоставлены с результатами расчетов геометрических и энергетических характеристик нитрозооксида с помощью теории функционала плотности (DFT), что позволило выбрать оптимальные функционалы (M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH) и оценить и минимизировать возможные ошибки при расчете состояний нитрозооксидов с заметным вкладом бирадикального резонанса.

Далее в работе последовательно с использованием выбранных функционалов исследованы конформационные переходы в *пара*-замещенных фенилнитрозооксидах, где помимо *цис-транс*-изомеризации, которая сопровождается нарушением π -сопряжения в нитрозооксидной группе и требует преодоления значительного активационного барьера, возможны *син-анти* переходы, возникающие из-за сопряжения 4-электронной π -системы NOO -группы с ароматической π -системой. Проведен анализ влияния природы заместителя и полярности растворителя на тепловой эффект и энтальпию активации конформационных переходов в $4-RC_6H_4NOO$.

Особое внимание в диссертации обращено на внутримолекулярные трансформации *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов, проанализированы *транс-цис* конформационные переходы, исследовано влияние природы и положения заместителя в ароматическом кольце *цис*-изомера фенилнитрозооксида на внутримолекулярную перегруппировку и на активационный барьер *орто*-циклизации. Показано, что в случае *орто*-замещения наблюдается редкий случай «инвертированного» стерического эффекта, т.е. увеличение объема заместителя ускоряет протекание внутримолекулярной трансформации. Основываясь на данных экспериментально исследованного коллегами по лаборатории фотолиза 4-азидоацетанилида, 5-азидо-1H-индозола и 5-азидо-2-метил-1H-индозола, проведено теоретическое моделирование возможных трансформаций промежуточно образующихся высокореакционных нитрозооксидов и кинетическое моделирование этих процессов.

В целом, Юсуповой А.Р. с виртуозным использованием теории функционала плотности (DFT) проведено фундаментальное и тщательно выполненное теоретическое исследование реакций с участием ароматических нитрозооксидов, включающих необратимую *орто*-циклизацию $ArNOO$ и конформационные превращения ароматических

нитрозооксидов, предшествующие химическим трансформациям. Получен большой массив количественной информации о геометрических, энергетических и спектральных характеристиках около 140 ароматических нитрозооксидов различного строения, оптимизированы геометрические параметры всех изученных нитрозооксидов, переходных состояний, интермедиатов и продуктов превращения (всего более 300 структур), рассчитаны абсолютные энтальпии соединений, энергии активации конформационных и химических процессов с учетом влияния растворителя (ацетонитрил, бензол, гексан). Необходимо отметить высокое качество представления полученных результатов: четкие рисунки, информативные таблицы, вынесение огромного количества фактического расчетного материала в приложения, что позволило компактно представить большое теоретическое исследование логичным и последовательным.

Научная новизна и практическая значимость

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Юсуповой А.Р. заключается в следующем.

На основании результатов квантово-химического моделирования установлено, что характерное время взаимных переходов между изомерными состояниями ароматических нитрозооксидов и экспериментально определенные времена жизни ArNOO сопоставимы. Поэтому конформационные переходы в арилнитрозооксидах проявляются в экспериментально определяемых константах скорости необратимых реакций ArNOO и в значительной степени определяют степень влияния заместителей в ароматическом ядре и полярности растворителя на время жизни ArNOO.

Проведен скрупулезный анализ влияния заместителя на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации монозамещенных 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.

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 влияния конформационных

превращений на экспериментально наблюдаемую скорость гибели ArNOO. Результаты, полученные в диссертационной работе, и разработанные приемы анализа реакционной способности ArNOO могут быть полезными при изучении химических свойств нитрооксидов 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.

Достоверность полученных результатов

Достоверность и надежность результатов диссертационного исследования Юсуповой А.Р. основаны на применении современных надежных методов квантово-химического моделирования, подтверждаются хорошим соответствием между выводами, полученными в настоящей работе, и литературными и экспериментальными данными, полученными в УФИХ УФИЦ РАН, о строении и свойствах пероксинитрена и ароматических нитрооксидов.

Замечания по работе

Принципиальных замечаний по работе нет, но некоторые огрехи все-таки присутствуют.

1. В литературном обзоре и в обсуждении результатов автор пользуется терминами «реакция расходования нитрооксидов», «мономолекулярная реакция расходования ..», тогда как расходование нитрооксидов происходит в разных реакциях – распада, внутримолекулярной циклизации, в реакциях с другими компонентами, на скорость которых в разной степени могут влиять, как показано в диссертации, конформационные превращения *транс-цис* и *син-анти*.
2. На общем фоне четкого и логичного изложения полученных результатов кинетический анализ *транс-цис* конформационного превращения ароматических нитрооксидов (п.3.6), и последующего необратимого расходования *цис*-изомера (С) в необратимых химических реакциях с образованием новых продуктов (Р) изложен фрагментарно. Для анализа, по сути, простой кинетической схемы $T \leftrightarrow C \rightarrow P$ в диссертации «было адаптировано пятипараметровое биекспоненциальное уравнение». Экспериментальные данные по кинетике расходования *транс*- и *цис* изомеров излишне скупы (энергии активации) представлены в других разделах диссертации (Таблица 20 для *транс*-), а в Таблице 25 (для *цис*-изомеров E в скобках не указаны, а приведены только ΔH^\ddagger).
3. В списке литературы многие ссылки на статьи в отечественных журналах приведены в англоязычных версиях.

Заключение

Диссертационная работа Юсуповой Альфии Равилевны актуальна, логически завершена, выполнена на современном теоретическом уровне. Объем и научный уровень выполненной соискателем работы позволяют охарактеризовать автора как высоко

квалифицированного специалиста в области физической и квантовой химии Основные результаты диссертационного исследования представлены в 6-ти статьях, опубликованных в отечественных и престижных зарубежных журналах, а также 8-ми тезисах докладов на всероссийских конференциях. Выводы по диссертации соответствуют основным результатам исследований. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Юсуповой А.Р., в которой решена научная задача по установлению механизмов внутримолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов и влияния конформационных превращений на реакционную способность ArNOO в реакциях орто-циклизации, по своей актуальности, новизне, тщательности исполнения и полезности полученных результатов в полной мере соответствует требованиям п 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а соискатель рецензируемой работы Юсупова Альфия Равилевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент
Доктор химических наук (02.00.15)
Профессор (02.00.04)

4 июня 2020 г.

О.Т. Касаикина

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4
Телефон: +7-495-939-74-04
Адрес электронной почты: okasai@yandex.ru

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)
icp@chph.ras.ru
www.chph.ras.ru

Должность:

И.о. зав. лабораторией жидкофазного окисления, главный научный сотрудник

Подпись д.х.н., проф. Касаикиной О.Т. удостоверяю.
Зам директора ФИЦ ХФ РАН
Д.ф.-м.н.

М.В. Гришин

Я, Касаикина Ольга Тарасовна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку.

