

## О Т З Ы В

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 диссертационной работы

Установление механизмов превращений многих химических объектов невозможно сегодня без использования современных вычислительных методов. Одним из таких объектов являются нитрозооксиды (RNOO). Нитрозооксиды – это крайне лабильные частицы, которые являются ключевыми интермедиатами фотоокисления азидов. Высокая реакционная способность RNOO обусловлена их необычным электронным строением. Кроме того, наличие двух осей вращения в нитрозооксидной группе повышает конформационный потенциал этих соединений, приводя к дополнительному образованию изомеров. Изомеры нитрозооксидов, очевидно, будут претерпевать конформационные превращения друг в друга, в результате чего измеряемые константы скорости их гибели будут, скорее всего, эффективными, т. е. описывать сложную совокупность элементарных превращений – конформационных и необратимых. Таким образом, использование только экспериментальных подходов вряд ли позволит когда-либо разобраться в механизмах превращения столь сложных объектов.

В этой связи диссертационная работа Юсуповой А.Р., посвященная установлению механизмов мономолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов (ArNOO), взаимосвязи строения ArNOO с их реакционной способностью в конформационных превращениях и реакциях орто-циклизации с помощью современных методов квантовой химии, является несомненно актуальной и крайне интересной с точки зрения изложенных выше особенностей исследуемых объектов.

### Соответствие паспорту специальности

**02.00.04 – Физическая химия**

Диссертация Юсуповой А.Р. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия по следующим областям исследований: п. 1

«Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 7 Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация, п. 9 «Элементарные реакции с участием активных частиц», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

### **Структура диссертации и ее содержание**

Диссертационная работа Юсуповой А.Р. построена традиционно. Во введении дана краткая характеристика работы. Отмечается, что работа выполнена в рамках Государственного задания по темам научно-исследовательских работ УфИХ УФИЦ РАН АААА-А17-117011910028-7 и АААА-А17-117011910034-8.

В литературном обзоре (глава I) содержатся сведения об электронной структуре 1,3-диполярных соединений, строении, способах генерации, идентификации простейшего нитрозооксида (пероксинитрена) и ароматических нитрозооксидов. Приведены данные о кинетике и механизмах образования и гибели ароматических нитрозооксидов. Литературный обзор завершается заключением, в котором обобщены результаты анализа литературы и сформулированы цель и задачи представленного исследования.

Глава II (Методическая часть) посвящена описанию методик проведения квантово-химических расчетов.

Глава III (Обсуждение результатов) построена следующим образом. Сначала приведены результаты выбора методов расчета для исследования строения, энергий и спектральных свойств нитрозооксидов. Далее выбранные DFT приближения использованы для изучения структурных и спектральных свойств ароматических нитрозооксидов. На основании проведенных работ автором были отданы предпочтения четырем функционалам плотности (M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH), показавшим хорошие результаты при описании строения и свойств простейшего и ароматических нитрозооксидов.

На следующих этапах работы изложены и обсуждены результаты выполненных Юсуповой А.Р. исследований, основные моменты которых я изложу в следующем разделе.

Диссертацию завершают выводы, список цитируемой литературы и приложения. Список литературы насчитывает 125 наименований, большин-

ство из которых являются зарубежными публикациями (за последние пять лет процитировано 7 источников).

### Научная новизна и практическая значимость работы

Рецензируемая работа представляет, на мой взгляд, серьезное теоретическое исследование внутримолекулярных превращений ароматических нитрооксидов. Впечатляет количество изученных субстратов (~ 140 ArNOO различного строения), количество оптимизированных геометрических параметров (более 300 структур) исходных нитрооксидов, переходных состояний, интермедиатов и продуктов превращений, огромное число энергетических параметров (абсолютных энтальпий различных соединений, энергий активации конформационных и химических процессов). Анализ полученных результатов позволил автору выявить ряд интересных и важных закономерностей:

1. Установлено, что экспериментально найденные времена жизни ароматических нитрооксидов сопоставимы со временами конформационных переходов этих соединений. Следовательно, конформационные превращения должны оказывать влияние на кинетику расщепления ArNOO, что и было показано при кинетическом моделировании процессов гибели двух замещенных нитрооксидов – 2,4-диметоксифенилнитрооксида и 2-метил-4-[(2E)-1-метилбут-2-ен-1-ил]фенилнитрооксида.
2. Для *пара*- и *орто*-замещенных ароматических нитрооксидов обнаружены схожие закономерности изменения энтальпий активации конформационных превращений:
  - увеличение полярности растворителя приводит к росту величины  $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$  и практически не влияет на величину  $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$ ;
  - природа заместителя, наоборот, оказывает значительное влияние на величину  $\Delta H^\ddagger_{\text{син} \rightarrow \text{анти}}$  и практически не влияет на величину  $\Delta H^\ddagger_{\text{транс} \rightarrow \text{цис}}$ .
3. В результате изучения влияния заместителя R на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции *орто*-циклизации монозамещенных арилнитрооксидов R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO выявлены доминирующие эффекты заместителей:
  - стерический – при *орто*-замещении во 2 и 6 положениях ароматических нитрооксидов (в данном случае обнаружен редкий случай «ин-

вертированного» эффекта – увеличение объема заместителя приводит к ускорению внутримолекулярной трансформации);

- индукционный и резонансный – при *мета*-замещении в 5 положении R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO;
  - все три эффекта (стерический, индукционный и резонансный) – при *мета*-замещении в 3 положении R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO;
  - влияние заместителя незначительно – при *пара*-замещении арилнитрозооксида.
4. Установлено, что выбор направлений, по которым происходит дальнейшая трансформация нитрилоксидов (продуктов *орто*-циклизации ArNOO), зависит главным образом от строения заместителей в исходном нитрозооксиде:
- наличие кратной связи в *пара*-заместителе приводит к реализации механизма [3+2]-циклоприсоединения CNO-группы по этой кратной углерод-углеродной связи;
  - наличие в *пара*-положении вторичной N-H связи приводит к образованию гетероциклических оксимов, образующихся в результате присоединения CNO-группы нитрилоксида к атому азота заместителя;
  - присутствие сильного электронодонора в *пара*-заместителе создает условия для электрофильной атаки атома С CNO-группы по кратной связи углеродного остова.

#### **Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность**

Достоверности получаемых результатов в диссертационной работе Юсуповой А.Р. уделено особое внимание. Данный вопрос особенно актуален для теоретических исследований, в которых важную роль играет правильный, надежно обоснованный выбор методов расчета. При этом основным критерием, который использован автором при выборе расчетных методов, явилось, конечно же, хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. В результате проведенных работ были выбраны 4 функционала плотности (M06-L, mPWPW91, OLYP и HCTH), которые показали свою адекватность при описании строения и свойств не только простейшего нитрозооксида HNOO, но и исследуемых ароматических нитрозооксидов ArNOO. Именно эти функционалы плотности и были использованы в дальнейшем для

теоретических исследований, обеспечив, таким образом, необходимую достоверность получаемым результатам.

Обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается также хорошим их согласием с известными экспериментальными (литературными) данными.

### Публикации и автореферат

По теме диссертации Юсуповой А.Р. опубликовано 6 статей, из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в сборниках трудов конференций и тезисы 5 докладов на конференциях. Приведенные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы. Автореферат по своей структуре и по сути изложения полученных результатов соответствует диссертации.

### Замечания по работе

1. В Таблице Б. 1 Приложения Б (стр. 137) приведены данные о влиянии природы и положения заместителя в ароматическом кольце *цис*-изомера фенилнитрозооксида на энтальпию активации  $\Delta H^\ddagger$  и свободную энергию Гиббса активации  $\Delta G^\ddagger$  реакции *орто*-циклизации. В результате у автора появилась возможность рассчитать и проанализировать изменение энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  в ряду рассмотренных заместителей. К сожалению, этого не сделано.
2. На стр. 97-98 диссертации автор, анализируя результаты TD-DFT моделирования электронных спектров *транс*-изомеров **2a** нитрозооксидов, отмечает: «TD-DFT расчеты для **2a-1** (*транс/анти*) и **2a-2** (*транс/син*) завышают энергию электронного перехода и, соответственно, занижают расчетную величину  $\lambda_{\max}$ ». При этом занижение  $\lambda_{\max}$ , по данным табл. 27, составило 57-66 нм для функционала плотности mPWPW91 и 103-104 нм – для функционала плотности M06-L. Автор далее пишет: «Причина наблюдаемого отклонения на настоящий момент неясна, отметим только, что использование других функционалов плотности и усложнение базисного набора, явный учет эффекта сольватации методом супермолекулы не улучшают ситуацию значимым образом». Может быть у автора есть предположения по поводу таких значительных занижений расчетных величин  $\lambda_{\max}$  для функционалов плотности, широко используемых в рецен-

зируемой работе.

3. В табл. 28 диссертации и табл. 7 автореферата следовало бы указать температуру, при которой были получены количественные данные. Дело в том, что для нитрозооксида **2b** автор сравнивает выходы продуктов трансформаций, отмечая хорошее соответствие расчета с экспериментом (стр. 103, ссылка на Приложение Е). При этом в Приложении Е выходы продуктов трансформаций нитрозооксида **2b** в условиях импульсного фотоллиза азида **1b** в ацетонитриле приведены при пяти различных температурах.
4. В рецензируемой работе использован достаточно большой набор количественных параметров (тепловых эффектов  $\Delta H^0$ , энтальпий активации  $\Delta H^\ddagger$  и свободных энергий Гиббса активации  $\Delta G^\ddagger$  конформационных переходов, геометрических параметров и частот валентных колебаний разных соединений, времен релаксации  $\tau$  конформационных переходов и времен жизни  $t$  различных изомеров и т. д.), который позволил автору проанализировать полученные результаты и сформулировать основные выводы работы. В то же время погрешности большинства определяемых параметров не приведены.
5. В тексте диссертации встречаются отдельные недочеты. Так, у ссылки 116 отсутствует название публикации. Опечатки и неточности обнаружены на стр. 45, 75 (табл. 23), 105 диссертации.

Однако указанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации.

### Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Юсуповой Альфии Равилевны «Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой с помощью современных методов квантовой химии исследованы внутримолекулярные трансформации ароматических нитрозооксидов, что существенным образом расширяет базу существующих представлений о свойствах 1,3-диполярных пероксидных соединений. Выводы рецензируемой работы достаточно обоснованы. Основные положения диссертационной работы в полной мере отражены в опубликованных автором работах. Содержа-

ние автореферата соответствует диссертации.

Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Юсупова Альфия Равиловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

**Официальный оппонент:**

**Зимин Юрий Степанович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор по кафедре физической химии и химической экологии, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии. E-mail: ZiminYuS@mail.ru; тел.: 8 9177319344.**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»; 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: 8 (347) 272-63-70; e-mail: rector@bsunet.ru; адрес официального сайта: www.bashedu.ru**



1 июня 2020 г.

Подпись Зимина Ю. С. заверяю:

Начальник Отдела кадров

  
Койда Ляйля Адильгереевна

