

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Юсуповой Альфии Равилевны
«Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 - физическая химия

Нитрозооксиды – это лабильные соединения, играющие ключевую роль в процессах окисления некоторых азотсодержащих соединений. Они обладают рядом необычных химических свойств. Например, ароматические нитрозооксиды внутримолекулярно изомеризуются с разрушением ароматического фрагмента молекулы. Превращения этих соединений во многом связаны с конформационными переходами, определяемыми вращением относительно связей группы NOO. Вполне понятно, что экспериментальное изучение энергетических характеристик таких превращений затруднено, в первую очередь в связи с тем, что реакция может развиваться по различным направлениям в зависимости от строения исходного вещества, а промежуточные состояния похожи по строению и энергетическим состояниям.

С другой стороны в настоящее время квантовохимические подходы являются надежным методом изучения многих аспектов химических превращений, и в первую очередь, - построения поверхностей потенциальной энергии, выявления и описания механизма реакции с анализом элементарных стадий, поиска связи строения с реакционной способностью.

Поэтому диссертационная работа Альфии Равилевны Юсуповой, в которой с помощью современных квантовохимических методов исследованы внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов, представляется актуальной и важной с позиций расширения представлений о химии лабильных соединений.

В процессе выполнения диссертационной работе автором впервые проведено систематическое теоретическое исследование внутримолекулярных трансформаций ароматических нитрозооксидов методами теории функционала плотности. Автор уделяет значительное внимание поиску оптимальных методов расчёта, поскольку электронное строение нитрозооксидов не вполне традиционно, и для их достаточно точного описания требуются высокзатратные многоконфигурационные методы. В частности, установлено, что рассчитанные времена переходов между изомерными состояниями ArNOO и экспериментальные времена жизни ArNOO сопоставимы, изучено влияние заместителя на величину активационного барьера внутримолекулярной реакции орто-циклизации моно-замещенных арилнитрозооксидов; исследованы процессы дальнейших химических трансформаций нитрозооксидов.

В целом, методология исследования, полученные результаты и их интерпретация вполне соответствуют современным требованиям.

Замечания относятся в большей степени к некоторым неудачным выражениям.

С.9: «сводит величину ΔH практически к нулю», «практически незаметный рост», «сильное падение ΔH^\ddagger », «энтальпии активации различаются кардинально».

В Табл.3: Тепловой эффект реакции ΔH^\ddagger (опечатка в обозначении)

Рис. 2, подпись: «Эффект заместителя на тепловой эффект реакции...»

С.10: «Влияние растворителя сопровождается сближением энтальпии *цис-транс-форм...*».

С.11: «Изучение конформационного потенциала...имеет **явный научный интерес...**», «**Логично**, что такой же эффект...», «**Диаметрально противоположная картина...**».

С.21: «Нитрозооксиды претерпевают конформационный **поворот** в плоское состояние...» (возможно: переход?).

На мой взгляд, результаты работы будут востребованы при анализе фотохимических трансформаций азотсодержащих органических соединений в природной среде (химическая экология/химия атмосферы).

Считаю, диссертационная работа Юсуповой Альфии Равиловны, выполненная в русле современных направлений развития физической химии, по актуальности, новизне и полезности полученных результатов диссертационная работа 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 Равиловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Профессор по кафедре общей и аналитической химии, доктор химических наук по специальности 02.00.13 – Химия нефти и нефтехимический синтез, профессор кафедры «Физика» Уфимского государственного нефтяного технического университета, тел.: +7 (347) (347) 242-07-18 e-mail: evgkantor@mail.ru

Кантор Евгений Абрамович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ), 450064, г.Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, тел.: +7 (347) 242-03-70, e-mail: info@rusoil.net http://rusoil.net/

Я, Кантор Евгений Абрамович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02 и их дальнейшую обработку.

Подпись профессора Кантора Е.А. удостоверяю:
начальник отдела по работе с персоналом



16.09.2020

О.А. Дадаян