

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 26 ноября 2021 г. № 70

О присуждении Шамукаеву Вадиму Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 22 сентября 2021 г. (протокол заседания № 66) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Шамукаев Вадим Анатольевич, «30» марта 1986 года рождения. В 2009 году соискатель окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет». В период подготовки диссертации соискатель Шамукаев Вадим Анатольевич обучался в очной аспирантуре (17.11.2009 – 16.11.2012) Института органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук.

С ноября 2019 года по настоящее время работает в должности старшего научного сотрудника 2-категории лаборатории катализаторов и адсорбентов дирекции Нефтехимия и катализ ООО «НИОСТ» группы компаний «СИБУР» в г. Томск.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Зимин Юрий Степанович – доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»,

Плисс Евгений Моисеевич – доктор химических наук, профессор, директор института фундаментальной и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Шамукаева Вадима Анатольевича «Хемиллюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований разработан метод определения констант скорости взаимодействия активных интермедиатов – триплетных арилнитренов с трифенилфосфином, нитрозосоединениями и другими органическими субстратами, основанный на явлении хемиллюминесценции в реакции ароматических нитрозосоединений с арилфосфинами.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (г. Черноголовка) (ИПХФ РАН) в своем положительном отзыве, подписанном Варламовым Владимиром Трофимовичем, д.х.н, профессором, заведующим лабораторией радикальных жидкофазных реакций ИПХФ РАН и Куликовым Александром Васильевичем, д.ф.м.н., главным научным сотрудником, заведующим группой ЭПР-спектроскопии макромолекул ИПХФ РАН, утвержденном Бадамшиной Эльмирой Рашатовной, заместителем директора ИПХФ РАН, д.х.н, указала, что диссертация Шамукаева Вадима Анатольевича «Хемиллюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином» посвящена описанию впервые обнаруженного явления хемиллюминесценции при взаимодействии арилнитрозосоединений с трифенилфосфином, что, несомненно, имеет высокую научную ценность. В работе предложен и апробирован новый и достаточно простой метод изучения реакционной способности триплетных арилнитренов. Данные объекты являются короткоживущими высокореакционными частицам, для изучения которых ранее применялись крайне сложные экспериментальные методики такие как матричная низкотемпературная изоляция в инертных газах, лазерный импульсный фотолиз и подобные им. Представленные в работе результаты вносят вклад в выяснение детальных механизмов реакций, базирующихся на химии нитренов и нитрооксидов. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Шамукаева Вадима Анатольевича «Хемиллюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по созданию нового метода изучения реакционной способности триплетных арилнитренов, основанного на явлении хемиллюминесценции в реакции трифенилфосфина с нитрозобензолом и его пара-производных, что является важным для развития современной физической химии.

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, из которых 3 статьи включены в базы данных Web of Science и Scopus, и тезисы 8 докладов на конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы:

представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Шамукаев, В.А.** Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином / **В.А. Шамукаев**, А.Н. Терегулова, С.С. Остахов, Р.Л. Сафиуллин // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47 – № 1. – С. 66-70.

2. Хурсан, В.С. Кинетика и механизм дезоксигенирования нитрозобензолов соединениями трехвалентного фосфора / В.С. Хурсан, **В.А. Шамукаев**, Е.М. Чайникова, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин // Известия АН. Серия Химическая. – 2013. – № 11. – С. 2477-2486.

3. **Шамукаев, В.А.** Хемилюминесцентный метод определения констант скорости реакций триплетных ароматических нитренов / **В.А. Шамукаев**, Е.М. Чайникова, А.М. Идрисова, Р.Л. Сафиуллин // Химия высоких энергий. – 2018. – Т. 52. – № 2. – С. 109-115.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва от:

д.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории радикальных жидкофазных реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук Покидовой Тамары Сергеевны; к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника отдела исследования катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» Лариной Татьяны Викторовны; д.х.н., проф., проф. кафедры генетики и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы» Борисова Ивана Михайловича.

В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Страница 18, подпись к рисунку 11 «Возожный механизм..», следовало бы написать «Возможный...»;

2. Страница 22, подпись к рисунку 13 «...с килордом от времени...», вероятно, автор имел в виду «...с кислородом от времени...»;

3. Страница 23, указанные уравнения (7) и (8), вероятно, следует считать уравнениями (13) и (14).

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а также то, что автор диссертационной работы, Шамукаев Вадим Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» **Зимин Юрий Степанович**, является ведущим специалистом в области химии и химической кинетики окислительных процессов, в том числе под воздействием озона. Доктор химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ, профессор по специальности 02.00.04 – Физическая химия, **Плисс Евгений Моисеевич**, директор института фундаментальной и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова» является ведущим специалистом в области кинетики жидкофазных радикальных реакций и автором монографий и учебных пособий в этой области.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем физической химии Российской академии наук (г. Черноголовка) на протяжении многих лет проводятся исследования по изучению кинетики и механизмов сложных химических реакций, развитию теории гомогенного и гетерогенного катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые разработан новый хемилюминесцентный метод изучения реакционной способности триплетных арилнитренов;

впервые установлено наличие хемилюминесценции в видимой области в реакции дезоксигенирования нитрозобензола и ряда его пара-производных с трифенилфосфином;

предложен механизм образования эмиттера излучения хемилюминесценции в реакциях ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином;

показано, что эмиттером излучения в реакциях ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином является триплет N-(трифенилфосфоранилиден)анилина, образующийся при взаимодействии триплетного фенилнитрена и трифенилфосфина;

изучена кинетика взаимодействия триплетного арилнитрена с соответствующим ему исходным нитрозосоединением и трифенилфосфином с помощью разработанного хемилюминесцентного метода.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что на основе обнаруженной хемилюминесценции в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином были разработаны теоретические основы метода изучения реакционной способности нитрозобензолов и соответствующих триплетных фенилнитренов. Рассчитаны константы скорости реакций взаимодействия триплетных арилнитренов с нитрозосоединениями и трифенилфосфином.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны новые хемилюминесцентные методики изучения кинетики взаимодействия триплетных арилнитренов с нитрозосоединениями и триарилфосфинами.

Дополнительно разработан хемилюминесцентный метод изучения кинетики реакций нитрозобензолов с замещенными триарилфосфинами;

определены константы скорости и активационные параметры взаимодействия триплетного фенилнитрена с нитрозобензолом, а также триплетного параметоксифенилнитрена с пара-метоксинитрозобензолом;

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ результаты получены с помощью современных экспериментальных и теоретических методов физической химии: кинетической спектрофотометрии, хемилюминесценции и флюоресцентного анализа. **Теоретическая часть работы** выполнена на высоком методическом уровне с применением современных квантово-химических методов моделирования и исследования структур. Полученные результаты соответствуют известным экспериментальным данным о реакционной способности триплетных ароматических нитренов;

идея работы базируется на открытом соискателем явлении хемилюминесценции в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином, эмиттером которой является продукт взаимодействия триплетного фенилнитрена и трифенилфосфина – N-(трифенилфосфоранилиден)анилин;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Thomson Reuters)).

Личный вклад соискателя состоит в изучении литературы по теме диссертации, проведении экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов, в интерпретации и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке научных публикаций.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания:**

1. выносить закономерности в «Основные положения, выносимые на защиту» не стоило, тем более что в пункте 3 защищается само кинетическое уравнение;

2. в литературном обзоре соискатель упоминает цепной процесс окисления в реакции взаимодействия арилнитрозосоединений и трифенилфосфина, который описывает словесно. Было бы нагляднее изобразить данный процесс в виде схемы;

3. в разделе 3.3 на стр. 48 приводятся данные об экспериментах с добавлением тетраметилэтилена. В работе никак не комментируется добавление этого вещества. Не понятно какую цель преследовал соискатель, проводя данные эксперименты;

4. в разделе 3.7 приведены данные о скорости расщепления транс-изомеры *n*-метоксифенилнитрозооксида, однако в работе никак не описаны детали эксперимента: длина волны поглощения, температура и т.д.;

5. в целом работа имеет несколько сжатый объем (98 страниц). Многие факты изложены кратко и тезисно. По содержанию диссертации складывается впечатление, что была проделана большая и комплексная экспериментальная работа, с привлечением

различных инструментов исследования. Соискатель мог, за счет увеличения объема диссертации, более детально описать различные аспекты своей работы;

6. в работе говорится о достижении постоянного уровня максимальной начальной интенсивности хемилюминесценции при увеличении концентрации нитрозосоединения, однако, данный эффект наблюдается только в случае пара-нитронитрозобензола и только для двух экспериментальных значений. При формулировании заключений автору следовало бы опираться на экспериментальные зависимости с большим количеством точек;

7. в работе указывается, что явление хемилюминесценции обнаружено и исследовано впервые, какие существуют доказательства, чтобы это утверждать;

8. константа скорости реакции триплетного пара-метоксиарилнитрена и пара-метоксинитрозобензола не зависит от температуры, однако, не приводится объяснение этого явления;

9. соискатель применяет два понятия «максимальная интенсивность хемилюминесценции» и «максимальная начальная интенсивность хемилюминесценции», если подразумевается одно понятие, то следует придерживаться одного названия и выводах следовало конкретно указать, какие именно зависимости максимальной интенсивности хемилюминесценции были получены.

Соискатель согласился с замечаниями 1, 2, 5 и 9 на остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 3, 4, 6, 7 и 8):

- следовало более подробно осветить причины добавления тетраметилэтилена в реакционную среду. Известно, что соединения, содержащие двойную углеродную связь, с высокой скоростью взаимодействуют с нитренами. Факт снижения максимальной интенсивности хемилюминесценции при добавлении тетраметилэтилена косвенно свидетельствует о том, что образующийся в результате реакции ароматического нитрозосоединения с трифенилфосфином арилнитрен приводит к образованию эмиттера излучения;

- эксперименты проводились в ацетонитриле при 298 К и длине волны поглощения 440 нм;

- в выведенном уравнении зависимости максимальной интенсивности хемилюминесценции от концентрации реагирующих веществ показано, что при низкой концентрации нитрозосоединения максимальная интенсивность хемилюминесценции должна линейно зависеть от концентрации нитрозосоединения, что и было обнаружено для всех трех изученных нитрозосоединений. Однако, возможный выход максимальной интенсивности на постоянный уровень возможен только при определенном соотношении констант в уравнении, которые являются различными для разных нитрозосоединений. Безусловно, факт наличия постоянной максимальной интенсивности хемилюминесценции был проверен дважды в случае с пара-нитронитрозобензолом, данные точки не приведены на графике во избежание дублирования информации;

- в литературе не было обнаружено никаких упоминаний о хемилюминесценции в реакциях ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином, это позволило заявить о приоритете в открытии данного явления;

- возможно, сильное влияние погрешности метода не позволило точно измерить энергии активации.

Диссертационная работа Шамукаева Вадима Анатольевича «Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином» полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.).

На заседании 26 ноября 2021 г. диссертационный совет принял решение: за решение задачи по созданию нового метода изучения реакционной способности триплетных арилнитренов, основанного на явлении хемилюминесценции в реакции трифенилфосфина с нитрозобензолом и его пара-производными, важного для развития современной физической химии, присудить Шамукаеву Вадиму Анатольевичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человека, из них 7 докторов наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия) участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 22, против – нет, воздержавшихся – нет.

Председатель диссертационного совета

24.1.218.02, д.х.н., проф.



 / Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.218.02, к.х.н.

 / Цыпышева Инна Петровна

26 ноября 2021 г.