

Заместителю председателя диссертационного
совета 24.1.218.02 при УФИЦ РАН
д-ру хим. наук, проф. Ишмуратову Г.Ю.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «20» августа 2025 года по ознакомлению с диссертационной работой
Яруллина Айдара Римовича, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Мустафин Ахат Газизьянович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Шарипов ГлюсЛябибович

д-р хим. наук, доц. Гуськов Владимир Юрьевич

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой младшего научного сотрудника лаборатории химической кинетики Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Яруллина Айдара Римовича на тему «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Исследование реакционной способности ароматических нитрозооксидов (ArNOO) и их производных имеет важное научное и практическое значение для современной органической химии. Ароматические нитрозооксиды представляют собой

высокореакционноспособные промежуточные соединения, образующиеся при фотоокислении ароматических азидов. Их уникальное электронное строение как 1,3-пероксидиполей обуславливает разнообразие путей превращений, включая внутримолекулярную циклизацию и реакции с непредельными соединениями. Однако механизмы этих процессов остаются недостаточно изученными. Проведенное комплексное исследование кинетики и термодинамики реакций ArNOO позволяет углубить понимание закономерностей 1,3-диполярного циклоприсоединения и расширить представления о реакционной способности пероксидных соединений.

С практической стороны, работа открывает новые возможности для направленного синтеза гетероциклических структур. Установленные закономерности трансформации ArNOO и нитрилоксидов позволяют прогнозировать состав продуктов и разрабатывать эффективные методы получения соединений с заданными свойствами. Особый интерес представляют потенциально биологически активные продукты, такие как оксадиазолы и изоксазолины, которые могут найти применение в фармацевтике. Кроме того, выявленные зависимости реакционной способности от строения реагентов и условий реакции важны для оптимизации синтетических процессов.

Таким образом, проведенное исследование вносит существенный вклад как в развитие теоретических основ химии промежуточных соединений, так и в решение прикладных задач органического синтеза. Полученные результаты создают основу для дальнейших исследований в области каталитических превращений ArNOO и разработки новых синтетических методик.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Яруллина А.Р. состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении кинетических экспериментов и ВЭЖХ анализа; выполнении квантово-химических расчетов; анализе данных и формулировке выводов; подготовке публикаций по теме диссертационной работы; представлении результатов работы на конференциях.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексным подходом, сочетающим современные экспериментальные методики и высокоточные теоретические расчеты. В экспериментальной работе были использованы надежные физико-химические методы, такие как ВЭЖХ анализ, УФ-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия, масс-спектрометрия. Кинетические данные получены методом импульсного фотолиза. Проведена статистическая обработка результатов с оценкой погрешностей измерений. Квантово-химические расчеты проведены с использованием надежного программного обеспечения и

современных методов вычислительной химии – DFT, ab initio (композиционные методики, метод связанных кластеров, CASSCF). Сочетание надежных вычислительных приемов с апробированными экспериментальными методиками обеспечило высокую достоверность полученных данных, а также их воспроизводимость в серийных экспериментах. Результаты хорошо согласуются с литературными данными. Высокое качество результатов диссертационной работы подтверждается их публикацией в ведущих мировых рецензируемых научных журналах.

4. Научная новизна и практическая значимость

Проведенное исследование вносит существенный вклад в развитие химии ароматических нитрозооксидов (ArNOO), сочетая фундаментальные открытия с важными практическими приложениями. Научная новизна работы проявляется в нескольких ключевых аспектах:

Впервые установлены термодинамические характеристики мета- и орто-замещенных ArNOO с использованием высокоточного композиционного метода G4, что позволило выявить количественные закономерности влияния заместителей на их стабильность. Детальное изучение механизмов бимолекулярных реакций ArNOO с непредельными соединениями раскрыло ранее неизвестный дуализм их реакционного поведения, зависящий от электронной структуры реагентов. Разработанный оригинальный подход глобального спектрально-кинетического анализа обеспечил беспрецедентно точное описание сложных каскадных превращений этих соединений.

Особую научную ценность представляют впервые обнаруженные пути трансформации нитрилоксидов, а также установленные количественные закономерности их реакционной способности в процессах (3+2)-циклоприсоединения. Эти фундаментальные открытия создают основу для важных практических применений в области органического синтеза. Разработанные подходы могут быть адаптированы для получения широкого спектра азот- и кислородсодержащих гетероциклов.

Таким образом, диссертационная работа Яруллина А.Р. расширяет фундаментальные представления о химии ароматических нитрозооксидов и демонстрирует возможность создания новых органических гетероциклов с потенциальной биоактивностью.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные научные результаты диссертации изложены в 7 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. **A.R. Yarullin**, M.Yu. Ovchinnikov, S.L. Khursan, E.M. Chainikova, R.L. Safiullin. The substituent effects on the [3+2] cycloaddition of nitrile oxides generated by photooxidation of arylazides to acetonitrile. // Journal of Molecular Graphics and Modelling -2020. - V. 95. – 107491.
2. S.L. Khursan, M.Yu. Ovchinnikov, **A.R. Yarullin**, A.N. Teregulova, R.L. Safiullin. Global Kinetics and Spectral Modeling of p-Methoxyphenyl Azide Photooxidation // Journal of Physical Chemistry A – 2020. V. 126. № 44 – С. 8188-8195.
3. Р.Л. Сафиуллин, А.Н. Терегулова, **А.Р. Яруллин**, М.Ю. Овчинников, С.Л. Хурсан. Влияние природы *para*-заместителя на кинетические закономерности расщепления изомерных форм ароматических нитрозооксидов // Кинетика и Катализ – 2022. – Т. 63 № 2 – С. 193-201.
4. **A.R. Yarullin**, S.L. Khursan Comprehensive study of the mechanism of the “Aromatic nitroso oxide–Olefin” interaction as a function of the reagent’s structure. // Journal of Physical Chemistry A -2023. - V. 127. № 20. - С. 4415-4428.
5. A.N. Teregulova, **A.R. Yarullin**, E.M. Chainikova, A.N. Lobov, R.L. Safiullin, S.L. Khursan. Transformations of 4-R-6-oxohexa-2,4-diene nitrile oxides – Intermediates of photooxidation of *para*-R-C₆H₄N₃, R = Ph, CH₂Ph, OPh. // Tetrahedron – 2024. – V. 153. – 133849.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно пунктам:

- 1 - Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;
- 8 - Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц;
- 9 - Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

7. Ценность научных работ соискателя

Исследования, сочетающие квантово-химическое моделирование с экспериментальными данными, вносят значимый вклад в химию ароматических нитрозооксидов. Ключевые достижения включают установление новых закономерностей реакционной способности этих соединений и детальное изучение механизмов их превращений. Практическая значимость проявляется в разработке эффективных методов синтеза биологически активных соединений и функциональных материалов.

8. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 84,94 %, что включает самоцитирование (24,05 %) (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Яруллина Айдара Римовича на тему «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация Яруллина Айдара Римовича на тему «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» может быть

принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Экспертная комиссия рекомендует:

в качестве официальных оппонентов следующих специалистов:

Зими́на Ю́рия Степа́новича – доктора химических наук, профессора кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО УУНиТ); 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.; тел.: +7 (347) 229-96-94; сайт: <https://uust.ru/>; e-mail: ZiminYuS@mail.ru; ректор ФГБОУ ВО УУНиТ: д-р хим. наук, профессор Захаров Вадим Петрович.

Барташевич Екатерину Владимировну – доктора химических наук, профессора, заведующую НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных соединений Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»; 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, д.76; тел.: +7 (351) 267-95-70; сайт: <https://www.susu.ru/ru/>; e-mail: bartashevichev@susu.ru; ректор ФГАОУ ВО "ЮУрГУ (НИУ)": канд. физ.-мат. наук, Вагнер Александр Рудольфович.

ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ); 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; тел.: +7 (347) 242-03-70; сайт: <https://ugntu.ru/>; e-mail: info@rusoil.net; ректор ФГБОУ ВО УГНТУ: канд. техн. наук, Баулин Олег Александрович.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Мустафин Ахат Газизьянович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Шарипов Глюс Лябибович

д-р хим. наук, доц. Гуськов Владимир Юрьевич



« 20 » августа 2025 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы по диссертации Яруллина Айдара Римовича, выполненной на тему: «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации — 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Экспертная комиссия в составе

председателя комиссии — д-р хим. наук, проф. Мустафина Ахата Газизьяновича,

членов комиссии — д-р хим. наук, проф. Шарипова Глоса Лябибовича,

д-р хим. наук, доц. Гуськова Владимира Юрьевича

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 15,06 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них. Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 15,06 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Яруллина Айдара Римовича, выполненная на тему: «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации — 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» и представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (системаантиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 01, 04, 05, 14-16, 18-21, 23-33, 35, 37-40 содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

Председатель комиссии:

д-р хим. наук, проф. Мустафин Ахат Газизьянович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Шарипов ГлюсЛябибович

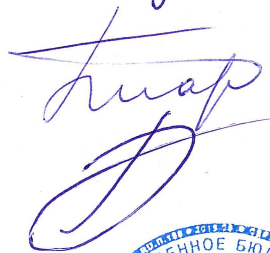
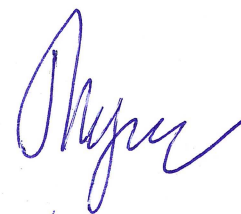
д-р хим. наук, доц. Гуськов Владимир Юрьевич

Заместитель председателя диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, доц.



Ишмуратов Г.Ю.



Травкина О.С.

«20» августа 2025 г.