

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель Федерального
государственного бюджетного
научного учреждения
Уфимского федерального
исследовательского центра РАН
д-р биол. наук

В.Б. Мартыненко

«17»

2025 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

Диссертация «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН) в лабораториях химической физики и химической кинетики.

В период подготовки диссертации с 01.10.2019 по 30.09.2023 соискатель Яруллин Айдар Римович обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИЦ РАН). В 2020 году работал инженером в лаборатории химической физики УФИХ УФИЦ РАН, в период с 2020 г. по 2023 г. работал в лаборатории химической кинетики УФИХ УФИЦ РАН в должности инженера-исследователя, с 2023 года – работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химической кинетики УФИХ УФИЦ РАН.

В 2019 году Яруллин Айдар Римович окончил технологический факультет Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология с присвоением квалификации «магистр», после чего поступил в очную аспирантуру УФИЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) образовательной программы: Физическая химия, которую окончил в 2023 году с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Справка 16-25 о сдаче кандидатских экзаменов по дисциплинам: история и философия науки (химические науки), иностранный язык (английский язык) выдана 15 апреля 2025 года Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы.

Справка № 53/652.3 о сдаче кандидатского экзамена по специальности 1.4.4. Физическая химия выдана 08 апреля 2025 года Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Хурсан Сергей Леонидович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор, заведующий лабораторией химической физики Уфимского института химии УФИЦ РАН

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Яруллина А.Р. является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

Личный вклад автора заключается в изучении и обобщении литературы по теме диссертации, выполнении научных экспериментов, проведении квантово-химических расчетов, анализе полученных результатов, подготовке публикаций и формулировке выводов по теме диссертационного исследования. В ходе выполнения диссертационной работы лично автором получены следующие результаты:

- композитным методом G4 впервые оценены энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ ряда *мета*- и *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов ArNOO. Установлены корреляционные соотношения гамметовского типа, связывающие энтальпии образования *мета*-изомеров ArNOO с их строением. Высокая реакционная способность *мета*- и *орто*-замещенных арилнитрозооксидов охарактеризована через энтальпию изомеризации ArNOO в соответствующее нитросоединение ArNO₂;

- проведен исчерпывающий анализ механизма взаимодействия ароматических нитрозооксидов с непредельными соединениями. Установлено, что реакция может идти по двум механизмам: (1) одноцентровое присоединение ArNOO с образованием аддукта, который далее либо (а) циклизуется до диоксазолидинового интермедиата, либо (б) распадается на эпоксид и нитрозоосоединение; (2) образование диоксазолидина в одну стадию с различной степенью асинхронности переходного состояния. Впервые показано, что поляризация C=C связи олефина значительно снижает энергию активации реакции ArNOO с непредельным соединениями;

- получено исчерпывающее кинетическое описание процесса образования и расходования *пара*-метоксифенилнитрозооксида и определены абсолютные константы скорости всех стадий процесса. Определены коэффициенты экстинкции изомеров ArNOO: 12300 л/моль·см (*цис*, $\lambda_{\max} = 421$ нм) и 15700 л/моль·см (*транс*, $\lambda_{\max} = 462$ нм);

- изучены кинетические закономерности расщепления ArNOO, образующегося при фотоокислении ароматических азидов общей формулы 4-R-C₆H₄N₃ (R = -Ph, -CH₂Ph, -OPh) и определен состав продуктов фотоокисления арилазидов, зависящий от строения исходного арилазида. Показано соответствие результатов DFT-расчетов механизма реакции и экспериментальной идентификации стабильных продуктов реакции;

- в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM охарактеризована реакционная способность нитрилоксида, генерируемого из ArNOO, в реакции (3+2)-циклоприсоединения к молекуле ацетонитрила. Установлен характер влияния электронодонорных и акцепторных заместителей на энтальпию активации циклизации, а также аддитивность совместного эффекта двух заместителей.

Достоверность полученных результатов

Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы и основана на использовании современного физико-химического оборудования (установка импульсного фотолиза, УФ-, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопия, масс-спектрометрия), апробированных методик анализа экспериментальных зависимостей (стационарный фотолиз и ВЭЖХ разделение продуктов реакции, кинетический анализ с решением обратной кинетической задачи, нелинейный регрессионный анализ), значительном объеме расчетных данных, полученных с использованием высокоточных квантово-химических методов (M06L, G4, CASSCF, CIS(D)), прекрасном согласии и взаимодополнении расчетных и экспериментальных данных.

Научная новизна полученных результатов

Изучен химический потенциал ароматических нитрозооксидов через оценку энтальпий образования *мета*- и *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов. Получено соотношение для экспресс-оценки энтальпии образования *мета*-замещенных арилнитрозооксидов с использованием гамметовских констант заместителей. Для *орто*-замещенных арилнитрозооксидов выявлены факторы заместителя влияющие на энтальпию образования.

Проведен глобальный спектрально-кинетический анализ фотоокисления 4-метоксифенилнитрозооксида. Получены количественные данные о константах скоростей реакций образования, конформационного перехода и необратимого расщепления *пара*-метоксифенилнитрозооксида, а также спектральные свойства его изомеров с использованием нелинейного регрессионного анализа.

Установлен детальный механизм реакции ароматических нитрозооксидов с олефинами, который в зависимости от строения олефина и, в меньшей степени, арилнитрозооксида представляет собой (3+2)-циклизацию реагентов или моноцентровую нуклеофильную атаку терминального атома кислорода арилнитрозооксида на электрон-дефицитный олефин. Выявлены факторы смены механизма, впервые обнаружено, что поляризация C=C связи олефина резко ускоряет его реакцию с ArNOO.

Выделены и спектрально охарактеризованы продукты фотоокисления арилазидов 4-R-C₆H₄N₃, где R = -Ph, -CH₂Ph, -OPh, в ацетонитрильных растворах.

Выявлены факторы, влияющие на реакционную способность нитрилоксидов, генерируемых из ароматических нитрозооксидов, в реакции с ацетонитрилом. Определен активационный барьер этой реакции, испытывающий значительный мезомерный эффект заместителя в зависимости от его положения в нитрилоксиде.

Практическая значимость и ценность результатов

Подробно и непротиворечиво охарактеризованы физико-химические свойства и реакционная способность представителей 1,3-пероксидиполей – ароматических нитрозооксидов. Количественно описана их энергонасыщенность, спектральные свойства, кинетика гибели и конформационных превращений, установлены механизмы реакций с их участием, а также с участием продуктов из *орто*-циклизации – нитрилоксидов с ненасыщенной углеродной цепью. Комплекс знаний, полученных в диссертационной работе, позволяет осознанно выбирать оптимальные условия химических процессов с участием ArNOO для получения разнообразных гетероциклических структур с целью разработки новых биологически активных соединений. Результаты работы имеют фундаментальное значение для понимания

закономерностей 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием 1,3-пероксидиполей.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам диссертационного исследования опубликованы 7 статей, из которых 4 статьи входят в систему цитирования Scopus и Web of Science, 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и тезисы 7 докладов на научных конференциях различного уровня.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **А.Р. Яруллин**, М.Ю. Овчинников, С.Л. Хурсан. Роль энергии граничных молекулярных орбиталей в реакции [3+2]-циклизации нитрилоксида и ацетонитрила. // Известия Уфимского научного центра РАН -2019. - № 4 - С. 121-124.
2. **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.
3. 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.
4. Р.Л. Сафиуллин, А.Н. Терегулова, **А.Р. Яруллин**, М.Ю. Овчинников, С.Л. Хурсан. Влияние природы *пара*-заместителя на кинетические закономерности расщепления изомерных форм ароматических нитрозооксидов // Кинетика и Катализ – 2022. – Т. 63 № 2 – С. 193-201.
5. **А.Р. Яруллин**, С.Л. Хурсан, Р.Л. Сафиуллин. Стандартные энтальпии образования *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов. // Вестник ТГУ. Химия – 2023. – № 31 – С. 73-83.
6. **A.R. Yarullin**, S.L. Khursan Comprehensive study of the mechanism of the “Aromatic nitroso oxide–Olefin” interaction as a function of the reagents’ Structure. // Journal of Physical Chemistry A -2023. - V. 127. № 20. - С. 4415-4428.
7. 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.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

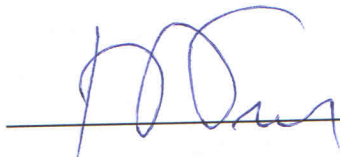
Диссертационная работа Яруллина А.Р. соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки), а именно пунктам: 1 - Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных 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.

Диссертация «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» Яруллина Айдары Римовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, отрасль науки – Химические науки.

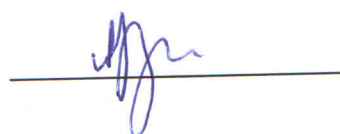
Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 35 человек. Результаты голосования: «за» – 35 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 8 от 09 июня 2025 г.

Председатель объединенного
семинара УФИХ УФИЦ РАН,
д.х.н.


Колосницын В. С.

Секретарь объединенного
семинара УФИХ УФИЦ РАН,
к.х.н.


Нурiauxметова З.Ф.