

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Яруллина Айдара Римовича «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 химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения является одним из удобных, доступных и эффективных способов получения разнообразных гетероциклических веществ, содержащих малые циклы в своём составе. Этот приём широко используется в органическом синтезе и применяется для препаративного и промышленного получения практически значимых соединений в фарминдустрии, материаловедении, сельском хозяйстве, текстильной промышленности и других областях. В этой связи диссертационная работа А.Р. Яруллина, посвященная изучению реакционной способности ярких представителей 1,3-диполярных соединений, арилнитрозооксидов, несомненно, является **актуальным** исследованием.

Как известно, экспериментальные исследования дают *k*-представление о механизмах реакций, т.е. в терминах констант скоростей, лимитирующей стадии и т.п. Квантово-химические исследования в отличие от экспериментальных дают *E*-представление о механизмах химических превращений – в терминах свободной энергии, энтальпии и энтропии. Настоящая диссертационная работа, содержащая комбинированное экспериментальное и квантово-химическое масштабное исследование каскада превращений арилнитрозооксид → нитрилоксид → продукты реакции, представляет собой блестящий пример объединения обоих подходов. Благодаря такому сочетанию соискателем установлены механизмы взаимодействия ароматических нитрозооксидов с олефинами. Показано, что в зависимости от природы заместителей, преимущественно в олефине и в меньшей мере в арилнитрозооксиде, реакция протекает либо как (3+2)-циклизация, либо путем моноцентровой нуклеофильной атаки концевого атома кислорода нитрозооксида на олефин с электроноакцепторными заместителями. В работе выявлены факторы, приводящие к смене механизма, и впервые обнаружено, что поляризация двойной связи олефина существенно ускоряет его реакции с ArNOO и определяет общую хемоселективность процесса. Полученные результаты имеют важное фундаментальное значение, расширяя понимание закономерностей 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием 1,3-пероксидиполей. Соискателем сформирована база знаний, позволяющая целенаправленно подбирать оптимальные условия для химических процессов с участием ароматических нитрозооксидов (ArNOO). Это дает возможность оптимизировать синтез разнообразных гетероциклических соединений, которые могут быть использованы в фарминдустрии, сельском хозяйстве и других областях экономики. В совокупности все перечисленное составляет **научную новизну, а также теоретическую и практическую значимость работы.**

Достоверность результатов обеспечивается квалифицированным использованием:

- современных экспериментальных физико-химических методов исследования (импульсный фотолиз в сочетании с время-разрешенной спектроскопией в УФ- и видимом диапазоне, хромато-масс-спектрометрия, ¹H- и ¹³C-ЯМР спектроскопия, ВЭЖХ, и др.),
- апробированных методик получения и обработки кинетических данных (кинетический анализ с решением обратной кинетической задачи, нелинейный регрессионный анализ и пр.) и
- квантово-химического моделирования изучаемых процессов с помощью высокоуровневого композитного метода G4 и теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p).

Приведенные в работе результаты были неоднократно представлены на различных престижных конференциях, а также опубликованы в профильных журналах.

В качестве **замечаний к автореферату** и пожеланий соискателю можно отметить:

1. Текст автореферата довольно сложен для восприятия из-за, полагаю, не вполне удачного представления полученных результатов.

Для примера можно привести Таблицу 2, суммирующую результаты расчетов энергетических параметров реакции ряда замещенных этиленов, обозначенных в тексте **7a-k** (литеры отвечают разным заместителям в $R_1R_2C=CR_3R_4$), с двумя пара-замещенными арилнитрозооксидами (**4a,b**). Во-первых, название таблицы содержит такое выражение «...энтальпия активации реакции **7i** + **4a,b** $\rightarrow$ ($\Delta H^\ddagger$)...». Эта запись некорректна, по двум причинам: 1) продуктом реакции не является энтальпия активации ($\Delta H^\ddagger$), и 2) соединение **7i** – это всего один из субстратов, $H(Me)C=C(H)Me$, и он расположен в этой же таблице на третьей строке снизу. Затем, остается неясным, зачем соискателю понадобилось представлять энтальпию активации относительно исходных соединений. Дело в том, что вначале олефин с $AgNOO$ дают аддукт со столь высокой экзотермичностью, что для многих субстратов барьер дальнейшего превращения аддукта (в терминах $\Delta H^\ddagger$) лежит ниже суммы энтальпий образования субстратов, т.е. формально отрицательный. Известно, что для многостадийных реакций экспериментально определяемая эффективная энергия активации иногда может принимать отрицательные значения, что объясняется особой комбинацией констант скорости отдельных стадий. Но в рамках данной работы, где речь идет о расчете энергетического профиля двухстадийной реакции (Рис. 3), можно было бы без потери смысла отсчитывать барьер от дна, т.е. от энтальпии образования аддукта, что имеет больше физического смысла.

2. Любопытно, почему соискатель энергетические параметры реакции в Табл. 2 приводит только в терминах энтальпии, тогда как для дальнейших превращений (Табл. 3 и 6) – в терминах и энтальпии, и свободной энергии Гиббса. Что помешало поступить так же и для взаимодействия $AgNOO$ с олефинами в Табл. 2?

3. Следовало бы воспользоваться тем обстоятельством, что, согласно расчетам (Табл. 2), некоторые олефины довольно прочно связываются с $AgNOO$ и при этом барьер дальнейших превращений образовавшихся аддуктов довольно высок. Это дает возможность их детектирования (напр., в реакциях **7f-k** + **4b**) методами ЯМР-спектроскопии, что украсило бы работу. Делались ли такие попытки?

Сделанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку работы, не ставят под сомнение научную новизну и практическую значимость результатов исследований. Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия ВАК РФ, а именно пунктам:

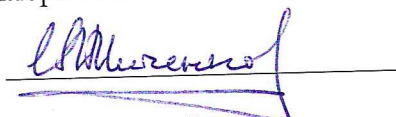
1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик;
8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц;
9. Связь реакционной способности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

Диссертационная работа Яруллина А.Р. на тему «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных

продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по актуальности задач, уровню выполнения, научной новизне, практической значимости, а также личному вкладу автора соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, А.Р. Яруллин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Дата составления отзыва: 20 октября 2025 г.

Митченко Сергей Анатольевич



доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор, главный научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

Почтовый адрес: 283114, Донецкая Народная Республика, г.о. Донецк, г. Донецк,
ул. Р. Люксембург, 70
Тел. +7 856 311 68 30
e-mail: ipocc.dn@yandex.ru

Подпись д.х.н., проф. С.А. Митченко удостоверяю:

Начальник отдела кадров ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» О.А. Коваль

