

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и
инновационной работе
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего
образования «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет»


«16 » октября 2025 г.



О Т З Ы В

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)

на диссертационную работу

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»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. «Физическая химия»

1. Актуальность темы выполненной работы

Ароматические нитрозооксиды (ArNOO) – высокореакционные промежуточные соединения, образующиеся при фотоокислении ароматических азидов и играющие ключевую роль в формировании разнообразных гетероциклических структур. Несмотря на значительные достижения в изучении их спектральных и кинетических характеристик, ряд фундаментальных вопросов остаётся недостаточно исследованным: отсутствуют систематические данные о термодинамике (в частности, энтальпиях образования) орто- и мета-замещённых ArNOO , не до конца выяснены механизмы их бимолекулярных реакций с олефинами, а также пути дальнейших превращений первичных продуктов орто-циклизации — нитрилоксидов, включая их взаимодействие с растворителем (ацетонитрилом).

Представленная диссертационная работа восполняет эти пробелы: впервые проведена комплексная оценка энергонасыщенности ArNOO через расчёт энтальпий образования, детально проанализирован механизм их взаимодействия с

олефинами с учётом электронного строения реагентов, выполнено кинетическое и спектральное моделирование процессов фотоокисления, а также выявлены закономерности «структура–реакционная способность» для нитрилоксидов в реакции с ацетонитрилом.

Актуальность работы обусловлена как фундаментальным значением полученных результатов для физической химии и теории 1,3-диполярных циклоприсоединений, так и их потенциальной применимостью в направленном синтезе биологически активных гетероциклических соединений.

2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований, полученных автором

В диссертационной работе впервые определены стандартные энтальпии образования *орто*- и *мета*-замещённых ароматических нитрозооксидов для *мета*-производных наблюдается линейная зависимость от гамметовских констант. Для *орто*-замещённых соединений выявлены конкурирующие стерические и электронные эффекты, влияющие на энтальпию образования.

Впервые установлен детальный механизм взаимодействия ArNOO с олефинами: в зависимости от электронного строения реагентов реакция протекает либо как синхронное (3+2)-циклоприсоединение, либо как одноцентровая нуклеофильная атака с образованием эпоксида и нитрозосоединения; показано, что ключевым фактором выбора пути является поляризация $\text{C}=\text{C}$ -связи, резко ускоряющая реакцию.

Проведён глобальный спектрально-кинетический анализ фотоокисления *пара*-метоксифенилазида, позволивший впервые определить абсолютные константы скоростей всех элементарных стадий — генерации, *цис/транс*-изомеризации и *орто*-циклизации нитрозооксида, а также коэффициенты экстинкции его изомеров.

Изучены кинетические закономерности расходования ArNOO , а также выделены и охарактеризованы конечные продукты процесса фотоокисления ароматических азидов общей формулы $4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ($\text{R} = -\text{Ph}, -\text{CH}_2\text{Ph}, -\text{OPh}$).

Впервые выявлены закономерности «структура–реакционная способность» для 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов в реакции с ацетонитрилом.

3. Теоретическая и практическая значимость

Работа вносит существенный вклад в химию ароматических нитрозооксидов, раскрывая термодинамические, кинетические и механизмы реакций арилнитрозооксидов и их первичных продуктов *орто*-циклизации — нитрилоксидов. Полученные данные углубляют понимание реакционной способности 1,3-пероксидиполей, уточняют механизмы (3+2)-циклоприсоединения и выявляют ключевые факторы, управляющие выбором реакционного пути. Установленные закономерности «структура–реакционная способность» создают основу для целенаправленного синтеза гетероциклических соединений — в том числе биологически активных оксадиазолов и изоксазолинов, — что определяет и практическую ценность исследования.

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов и диссертации

Полученные в работе данные могут быть использованы при разработке новых методов направленного синтеза гетероциклических соединений — в частности,

изоксазолинов и 1,2,4-оксадиазолов, обладающих потенциальной биологической активностью. Установленные закономерности «структура–реакционная способность» для ароматических нитрозооксидов и нитрилоксидов позволяют рационально подбирать структуру исходных азидов и условия фотоокисления для целенаправленного получения заданных продуктов. Результаты также рекомендуются к применению в учебном процессе при изучении физической химии, фотохимии и теории 1,3-диполярных циклоприсоединений.

5. Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Яруллина А.Р. изложена в 169 страницах машинописного текста, включает 16 схем, 37 рисунков, 20 таблиц. Список литературы состоит из 132 наименований.

Во *введении* представлены основные характеристики работы: актуальность, поставленные цели и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость и апробация.

Первая глава диссертации представляет собой обзор современного состояния исследований в области химии ароматических нитрозооксидов и их первичных продуктов *орто*-циклизации — нитрилоксидов. Рассмотрены ключевые аспекты: строение и изомеризация нитрозооксидов, механизмы моно- и бимолекулярных трансформаций, взаимодействие с олефинами и растворителем, а также термодинамические характеристики реакционной способности. Особое внимание уделено выявлению пробелов в знаниях — недостаточной изученности энтальпий образования *орто*- и *мета*-замещённых нитрозооксидов, неоднозначности механизма их реакций с олефинами и слабой проработке путей превращения нитрилоксидов. Обзор логично обосновывает актуальность и новизну поставленных в работе задач.

Вторая глава посвящена описанию методики исследования. Автор использовал комплексный подход, сочетающий современные экспериментальные и теоретические методы анализа. В частности, в экспериментальных исследованиях использовалась установка фотоокисления арилазидов: импульсный фотолиз в сочетании со спектрофотометрической регистрацией для быстрых реакций и стационарный фотолиз для накопления продуктов. Продукты трансформаций идентифицированы с помощью ЯМР-спектроскопии.

В теоретической части работы применены высокоточные квантово-химические методы: композитный метод G4 для расчёта энтальпий образования, функционал M06L/6-311+G(d,p) для анализа реакционных путей и переходных состояний, а также многоконфигурационный метод CASSCF/CIS(D) для моделирования электронных спектров. Обработка кинетических данных проведена с использованием нелинейного регрессионного анализа и решения обратной задачи химической кинетики, что позволило определить абсолютные константы скоростей элементарных стадий.

Таким образом, методическая часть работы выполнена на современном уровне и обеспечивает надёжность и воспроизводимость полученных результатов.

Третья глава представляет собой изложение результатов исследования: определение энтальпии образования *орто*- и *мета*-замещённых ароматических нитрозооксидов; установление детального механизма взаимодействия ArNOO с олефинами; спектрально-кинетический анализ фотоокисления *пара*-

метоксифенилазида, позволивший впервые определить абсолютные константы скоростей всех элементарных стадий и коэффициенты экстинкции изомеров нитрозооксида; получение и исследование конечных продуктов процесса фотоокисления ароматических азидов с арил заместителем в *пара*-положении; выявление закономерности «структура–реакционная способность» для нитрилоксидов в реакции с ацетонитрилом.

Автореферат диссертации хорошо оформлен и отражает основное содержание диссертации.

Закключение и выводы, сделанные на основании полученных результатов работы, соответствуют целям и задачам исследования, отражают защищаемые научные положения, а также отмечают дальнейшее развитие тематики.

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 4 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также тезисы 7 докладов на научных конференциях различного уровня.

По своему содержанию представленная А.Р. Яруллиным диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия» ВАК РФ: п.1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»; п. 8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции».

6. Замечания по диссертационной работе

1. Рекомендуются яснее определить научную новизну исследования, подчеркнув его масштаб и объем выполненной работы.

2. Влияние фотолиза на олефины не было учтено, что могло оказать влияние на точность полученных результатов.

3. Перспективы практического применения, в частности, в направленном синтезе биологически активных соединений, обозначены не очень конкретно, в целом. Можно ли уже сейчас говорить о конкретных классах целевых соединений? Почему предлагаете использовать именно металлокомплексный катализ?

4. В формулировке цели фразы "изучение", "анализ" не могут быть целью работы, это процесс, который осуществляется для достижения цели.

5. Насколько корректно применение континуальной модели учета растворителя, т.к. и растворитель, и участники исследуемых реакций являются полярными соединениями и, вероятно, растворитель способен влиять на структуру молекул реагентов, продуктов, интермедиатов и переходного состояния исследуемого процесса?

6. Что авторы понимают под выражением "глобальный кинетический анализ", может "подробный" или "глубокий" как вариант?

7. Заключение

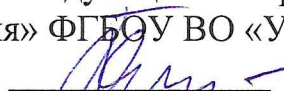
Несмотря на отмеченные замечания, диссертационная работа Яруллина Айдара Римовича «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их орто-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» является завершённой

научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая важное значение как для развития физической химии и теории 1,3-диполярных циклоприсоединений, так и их потенциальной применимостью в направленном синтезе биологически активных гетероциклических соединений. Основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы с применением современных экспериментальных и теоретических методов анализа, при этом продемонстрирована высокая корреляция и согласованность между экспериментальными и теоретическими данными. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. В опубликованных работах результаты диссертационного исследования отражены с достаточной полнотой.

Согласно актуальности выбранной темы, объему и содержанию проведенных теоретических и экспериментальных исследований, научной новизне и практической значимости, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, согласно п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор – Яруллин Айдар Римович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Диссертационная работа Яруллина Айдаара Римовича и отзыв на нее обсуждались на объединенном семинаре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (протокол от 17.09.2025 № 2).

Заместитель заведующего кафедрой по научной работе «Физическая и органическая химия» ФГБОУ ВО «УГНТУ», доктор химических наук, профессор

 Борисов Иван Михайлович

Доцент кафедры «Нефтехимия и химическая технология» ФГБОУ ВО «УГНТУ», кандидат химических наук

 Купова Ольга Юрьевна

Подписи И.М. Борисова, О.Ю. Куповой заверяю.

Начальник отдела по работе с персоналом УГНТУ

 Дадаян Ольга Анатольевна

16.10.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Краткое наименование ФГБОУ ВО «УГНТУ».

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, УГНТУ.

Веб-сайт: <https://rusoil.net>

E-mail: info@rusoil.net

Телефон: +7(347)242-03-70