

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Яруллина Айдара Римовича «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксогекса-2,4-диен-нитрилоксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Ароматические нитрозооксиды (ArNOO) уже многие годы вызывают интерес исследователей. Изучением реакций с участием нитрозооксидов занимаются как зарубежные, так и отечественные химики-исследователи. Весьма активно с ArNOO работают сотрудники Уфимского Института химии УФИЦ РАН. Достаточно отметить, что с 2006 по 2021 годы в УФИХ УФИЦ РАН успешно защищены 4 кандидатские диссертации (работы Талипова М.Р., Хурсана В.С., Юсуповой А.Р., Шамукаева В.А.), связанные с изучением строения и свойств нитрозооксидов, разработкой нефотолитического метода для их генерации, исследованием внутримолекулярных превращений ArNOO и хемилюминесценции в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином.

Чем же интересны ароматические нитрозооксиды? Являясь ключевыми интермедиатами фотоокисления азидов, именно нитрозооксиды, их трансформации и взаимодействия с различными веществами позволяют получать крайне важные и полезные биологически активные соединения. Если к настоящему времени механизм внутримолекулярных превращений нитрозооксидов изучен сравнительно подробно, то о механизмах бимолекулярных трансформаций интермедиатов фотоокисления азидов (нитрозооксидов, нитрилоксидов) подобного сказать нельзя. Между тем основой для управления бимолекулярными трансформациями интермедиатов, приводящими к образованию целевых продуктов, являются именно кинетические закономерности и механизмы.

В этой связи диссертационная работа Яруллина А.Р., посвященная изучению кинетики и механизмов химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и нитрилоксидов, является безусловно актуальной и важной с учетом перспектив возможного применения получаемых продуктов.

Структура диссертации и ее содержание

Диссертационная работа Яруллина А.Р. изложена на 169 страницах, содержит 16 схем, 37 рисунков и 20 таблиц. Структура диссертации традиционная.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, указана степень ее проработки на данный момент времени, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены другие необходимые характеристики диссертационного исследования.

В Главе 1 (Литературный обзор) содержатся сведения о нитрозооксидах, их моно- и бимолекулярных трансформациях. Приведены данные о нитрилоксидах (продуктах внутримолекулярной *орто*-циклизации ArNOO), их химических свойствах, электронном строении и путях химических превращений. Отдельный раздел литературного обзора посвящен энтальпии образования как термодинамической характеристике реакционной способности ароматических нитрозооксидов.

Глава 2 (Методическая часть) посвящена описанию используемых в работе реагентов и продуктов, методик их синтеза, очистки и идентификации, изложению условий анализа и идентификации получаемых продуктов с помощью ВЭЖХ и ЯМР-спектроскопии, описанию методик проведения кинетических экспериментов. Следует особо отметить очень содержательное описание используемых в работе методик квантово-химических расчетов и математической обработки экспериментальных результатов.

Построение Главы 3 (Обсуждение результатов) выглядит вполне логичным. Сначала проведена оценка стандартных энтальпий образования *орто*- и *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов как характеристик их энергонасыщенности и химического потенциала. Далее исследуется реакционная способность ArNOO по отношению к непредельным соединениям с целью установления наиболее вероятного механизма изучаемого процесса, изучаются кинетические и спектральные характеристики *цис/транс*-изомеров *пара*-метокси-фенилнитрозооксида и ряда его замещенных, исследуется механизм трансформации нитрилоксидов (продуктов *орто*-циклизации ArNOO). Завершающий этап исследований посвящен выявлению закономерностей реакции непредельных нитрилоксидов с растворителем – ацетонитрилом и установлению взаимосвязи «структура-реакционная способность» в реакции (3+2)-циклоприсоединения.

Диссертацию завершают заключение, выводы и список литературы. Список цитируемой литературы насчитывает 132 наименования.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

Здесь, на мой взгляд, можно выделить следующие наиболее важные результаты:

1. Проведена оценка энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ *цис*- и *транс*-изомеров *орто*- и *мета*-замещенных ароматических нитрозооксидов, характеризующих, по сути, меру их химического потенциала. Значения $\Delta_f H^\circ$ ArNOO (ключевых интермедиатов фотоокисления азидов) получены **впервые** и будут полезны исследователям при решении как фундаментальных, так и практических задач.

Интерес представляет и уравнение, связывающее энтальпии образования *мета*-замещенных арилнитрозооксидов с их константами Гаммета. Данное уравнение можно использовать для экспресс-оценок $\Delta_f H^\circ$ других *мета*-замещенных ArNOO (не изученных в настоящей работе), используя энтальпии образования производных бензола и

константы Гаммета *мета*-заместителей.

2. На основе детального анализа реакционной способности ароматических нитрозооксидов при взаимодействии с непредельными соединениями предложен наиболее вероятный механизм процесса, который, в зависимости от строения олефина, включает в себя

- либо (3+2)-циклизацию реагентов,
- либо 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.

3. На основе анализа всей совокупности кинетических и спектральных данных, установленных для *пара*-метокси-фенилнитрозооксида, автором рецензируемой работы **впервые** предложено общее кинетическое описание всех возможных процессов образования и расходования ArNOO.

4. Детально исследована вторая стадия домино-превращений: арилазид → нитрозооксид → нитрилоксид. Для этого

- методом импульсного фотолиза изучена кинетика гибели нитрозооксидов (на примере трех замещенных);
- получены кинетические доказательства образования соответствующих нитрилоксидов;
- с помощью DFT-моделирования изучены возможные превращения нитрилоксидов;
- методом ВЭЖХ выделены, а методом ЯМР спектрально охарактеризованы основные продукты домино-трансформаций, подтверждая возможные механизмы превращений нитрилоксидов.

5. Методом DFT-моделирования изучен один из конкурентных каналов расходования нитрилоксидов – его (3+2)-циклоприсоединение к молекуле ацетонитрила. Показано, что продуктом (3+2)-циклизации отдельных нитрилоксидов является оксадиазол, обладающий потенциальной биологической активностью. Установлено, что образование оксадиазола определяется электронными свойствами заместителей, оказывающих влияние на энергетические параметры реакций.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Достоверность полученных в работе Яруллина А.Р. результатов базируется на широком использовании экспериментальных и теоретических методов исследования, органично дополняющих друг друга. Так, при изучении возможных превращений нитрилоксидов, генерируемых из ArNOO, были задействованы импульсный фотолиз, DFT моделиро-

вание, ВЭЖХ-разделение продуктов реакционной смеси и их идентификация с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР анализа двумерных корреляционных спектров $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ и $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY. Достоверность полученных результатов подтверждается и хорошей взаимной согласованностью экспериментальных и расчетных результатов.

Обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, находит подтверждение и в хорошем их соответствии известным экспериментальным (литературным) данным.

Публикации и автореферат

По теме диссертации Яруллина А.Р. опубликовано 7 статей в научных журналах, из которых 3 входят в перечень ВАК, 4 – в системы цитирования Scopus и Web of Science, а также 7 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня. Приведенные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы. Автореферат по своей структуре и по сути изложения полученных результатов соответствует диссертации.

Замечания по работе

1. Согласно полученным результатам (см. раздел 3.4.1 диссертации), расходование ArNOO в реакции *орто*-циклизации подчиняется кинетическому закону первого порядка. При этом автор отмечает (стр. 21 автореферата, стр. 150 диссертации), что «Низкая температура подавляет реакцию *орто*-циклизации. ... Были получены предварительные кинетические данные, что при понижении температуры кинетический порядок по концентрации ArNOO меняется, приближаясь ко второму. При этом проявляется редкий феномен отрицательной энергии активации». Возникает вопрос: Какие могут быть предположения у автора для объяснения наблюдаемых эффектов?
2. Согласно разделу 3.4.3, фотолиз арилазидов проводился при температуре 60°C . При этом суммарный выход продуктов реакции составлял около 70 %. Оставшаяся неидентифицированная часть, по предположению автора, представляет продукты смолообразования. А что, если фотолиз арилазидов провести при более низкой температуре (например, при 50°C). Не приведет ли данный шаг к повышению выхода продуктов и уменьшению образования смол?
3. В рецензируемой работе в качестве растворителя использован ацетонитрил. Чем обусловлен выбор данного растворителя? А может быть стоило попробовать другие полярные растворители, способные вступать в реакции с первичными и вторичными продуктами фотолиза ароматических азидов (нитрозооксидами, нитрилоксидами) с возможностью получения новых целевых продуктов.

4. В таблице 1 (стр. 9 автореферата) и аналогичной таблице 3.4 (стр. 58 диссертации) либо в шапке таблиц, либо в теле таблиц пропущены минусы в столбце энтальпий изомеризации нитрозооксидов в нитросоединения. Превращение активного интермедиата в стабильное соединение не может быть настолько эндотермичным (260 – 280 кДж/моль)!
5. Неудачен выбор автора точки отсчета энтальпий активации реакций ArNOO с олефинами – исходные реагенты, в результате большинство элементарных реакций имеют отрицательные величины $\Delta H^\ddagger$, что не имеет физического смысла. Химическому превращению предшествует образование прочного предреакционного комплекса, понижающего общую энергию системы. От энергии комплекса, который и является реальным исходным веществом в исследуемом превращении, и следовало рассчитывать энтальпию активации.
6. Энергетические диаграммы химических процессов (раздел 3.4 диссертации) корректнее строить в координатах свободной энергии Гиббса, а не энтальпии. Либо давать внятное объяснение, почему энтропийный фактор не существенен для исследуемого процесса.

Однако указанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Яруллина А.Р. «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача по формированию научно-обоснованных представлений о физико-химических свойствах и реакционной способности ароматических нитрозооксидов, имеющая существенное значение для развития физической органической химии. Предложенные механизмы реакций с участием ароматических нитрозооксидов и производных от них нитрилоксидов открывают практические возможности для регулирования изученных химических процессов с целью разработки и получения новых биологически активных соединений.

Представленная работа по своей актуальности и важности полученных научных результатов отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 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.

Официальный оппонент:

Зимин Юрий Степанович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 (1.4.4) – Физическая химия), профессор по кафедре физической химии и химической экологии, профессор кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ). E-mail: ZiminYuS@mail.ru; тел.: 8 9177319344.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»; 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: 8 (347) 272-63-70, факс: (347) 273-67-78, e-mail: rector@uust.ru, сайт: <https://uust.ru/>

Я, Зимин Юрий Степанович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«17» 10 2025 г.

 Зимин Ю.С.

Подпись Зимина Ю.С. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета УУНиТ

кандидат филологических наук, доцент

 Ефименко Н.В.

«21» 10 2025 г.