

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 ноября 2025 г. № 152

О присуждении Яруллину Айдару Римовичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 27 августа 2025 г. (протокол заседания № 147) диссертационным советом 24.1.218.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 г.).

Соискатель – Яруллин Айдар Римович, 31 марта 1994 года рождения. В 2019 году окончил магистратуру технологического факультета Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». В период подготовки диссертации с 01.09.2019 по 01.11.2023 г. соискатель Яруллин Айдар Римович обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук. В 2020 году работал инженером в лаборатории химической физики Уфимского института химии УФИЦ РАН, в период с 2020 г. по 2023 г. работал в должности инженера-исследователя в лаборатории химической кинетики Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, с октября 2023 года по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химической кинетики Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии

наук, в лабораториях химической физики и химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – Хурсан Сергей Леонидович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической физики, главный научный сотрудник Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Барташевич Екатерина Владимировна – доктор химических наук (02.00.04 — Физическая химия), профессор, заведующая НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (г. Челябинск);

Зимин Юрий Степанович – доктор химических наук (02.00.04 — Физическая химия), 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» (г. Уфа)

дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах оппонентов указано, что диссертация Яруллина Айдар Римовича «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» представляет собой законченное научное исследование, в котором на основании выполненных автором исследований решена научная задача по формированию научно обоснованных представлений о механизмах реакции, физико-химических свойствах и реакционной способности 1,3-пероксидиполей – ароматических нитрозооксидов, позволяющая регулировать оптимальные условия их химических превращений с целью получения новых биологически активных соединений. Представленная работа по своей актуальности тематики, научной новизне, значению для науки и практики, объему и уровню соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Яруллин Айдар Римович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ) (г. Уфа) в своем положительном отзыве, подписанном Борисовым Иваном Михайловичем, доктором химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессором, заместителем

заведующего кафедрой по научной работе «Физическая и органическая химия» технологического факультета ФГБОУ ВО УГНТУ и Куповой Ольгой Юрьевной, кандидатом химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцентом кафедры «Нефтехимия и химическая технология» технологического факультета ФГБОУ ВО УГНТУ, утвержденном проректором по научной и инновационной работе ФГБОУ ВО УГНТУ, доктором технических наук, профессором Ибрагимовым Ильдусом Гамировичем, указала, что диссертационная работа Яруллина Айдар Римовича «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия и представляет собой актуальную, логически завершенную научно-квалификационную работу, творческую и содержательную, вносит существенный вклад в химию природных соединений. В заключении отмечается, что диссертация соискателя Яруллина Айдар Римовича «Кинетические закономерности и механизм химических трансформаций ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – 6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксидов» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Яруллин Айдар Римович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет **14** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **7** статей в научных рецензируемых изданиях, индексируемых Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), тезисы **7** докладов на международных и российских конференциях. В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационной работы, представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных и теоретических исследований. Все результаты, выносимые на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Teregulova A.N., **Yarullin A.R.**, Chainikova E.M., Lobov A.N., Safiullin R.L., Khursan S.L. Transformations of 4-R-6-oxohexa-2,4-diene nitrile oxides – Intermediates of photooxidation of para-R-C₆H₄N₃, R = Ph, CH₂Ph, OPh // Tetrahedron. – 2024. – Т. 153. – 133849.
2. **Yarullin A.R.**, Khursan S.L. 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. – Т. 127, № 20. – С. 4415-4428.
3. Khursan S.L., Ovchinnikov M.Y., **Yarullin A.R.**, Teregulova A.N., Safiullin R.L. Global Kinetics and Spectral Modeling of p-Methoxyphenyl Azide Photooxidation // Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Т. 126, № 44. – С. 8188-8195.
4. Сафиуллин Р.Л., Терегулова А.Н., **Яруллин А.Р.**, Овчинников М.Ю., Хурсан С.Л. Влияние природы *пара*-заместителя на кинетические закономерности

расхождения изомерных форм ароматических нитрозооксидов // Кинетика и Катализ – 2022. – Т. 63, № 2. – С. 193-201.

5. **Yarullin A.R.**, Ovchinnikov M.Y., Khursan S.L., Chainikova E.M., Safiullin R.L. 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. – Т. 95. – 107491.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва от:

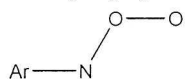
доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия, 05.17.04 – Технология органических веществ), профессора, профессора кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Перкеля Александра Львовича и доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева Ворониной Светланы Геннадьевны; доктора физико-математических наук (1.4.4 – Физическая химия), доцента, заведующего кафедрой медицинской биофизики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Тверского государственного медицинского университета Министерства здравоохранения Российской Федерации Туровцева Владимира Владимировича; доктора химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессора, главного научного сотрудника отдела исследований электрофильных реакций Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» Митченко Сергея Анатольевича; доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессора кафедры «Физика» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Кузнецова Валерия Владимировича.

В положительных отзывах имеются следующие вопросы, замечания и пожелания:

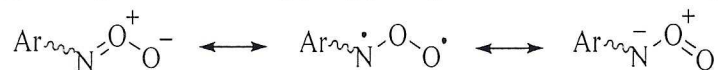
1. Рекомендуются яснее определить научную новизну исследования, подчеркнув его масштаб и объем выполненной работы.
2. Влияние фотолиза на олефины не было учтено, что могло оказать влияние на точность полученных результатов.
3. Перспективы практического применения, в частности, в направленном синтезе 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. Диссертант справедливо утверждает, что «нитрозооксиды являются представителями 1,3-перокси-диполей». Однако, исключительно используемая им в автореферате структура с двухвалентным азотом и одновалентным кислородом типа:



это положение не иллюстрирует. Правда, в диссертации на с. 13 приведены граничные структуры ароматического нитрозооксида:



но из них недостаточно ясна возможность участия электронов бензольного кольца.

8. В автореферате отсутствует единообразие в начертании бензольного кольца по сравнению с альтернативными подходами и методами.
9. В разных местах есть упоминания химического потенциала. Из текста понятно, что это термодинамический (парциальная свободная энергия Гиббса), а не электронный химический потенциал. Но нигде не сказано, как он был получен теоретически? Как была определена энтропия и вклады смешения, концентрация конформеров, их мольные доли?
10. На странице 8 пункт 1.1 изложен плохо. Видимо, что-то из пояснений пропущено.
11. Непонятно, почему корреляции привязаны к константам Гаммета. Никаких пояснений и доказательств в пользу их использования нет. Это эмпирические величины, в свою очередь найденные из корреляций, что при параметризации позволяет проводить подгонку данных под результат и не позволяет оценить погрешности полученных чисел.
12. В работе много термодинамических величин, при этом для большинства из них не указана температура. (Термодинамические величины при разных температурах разные).
13. На Рисунке 4 по осям ординат не приведены величины и единицы измерения.
14. Нужно пояснить, почему в тексте на страницах 16-18 ход и направление реакций характеризуются (определяются) энтальпиями, а не свободными энергиями? Может быть, с этим связаны противоречия, относящиеся к Рисунку 10?
15. 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 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$), с двумя *пара*-замещенными арилнитрозооксидами (**4a,b**). Во-первых, название таблицы содержит такое выражение «...энтальпия активации реакции **7i** + **4a,b** $\rightarrow$ ($\Delta\text{H}^\ddagger$)...». Эта запись некорректна, по двум причинам: 1) продуктом реакции не является энтальпия активации ($\Delta\text{H}^\ddagger$), и 2) соединение **7i** – это всего один из субстратов, $\text{H}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Me}$,

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 ArNOO 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.

16. 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 энтальпии и свободной энергии Гиббса. Что помешало поступить так же и для взаимодействия ArNOO с олефинами в Табл. 2?
17. Следовало бы воспользоваться тем обстоятельством, что, согласно расчетам (Табл. 2), некоторые олефины довольно прочно связываются с ArNOO 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?
18. Как ни странно, удачно написанный раздел «Заключение» (сс. 20-21) дал куда более отчетливое представление о степени разработанности темы, нежели одноименный пункт на сс. 3-4 [слова «Ряд вопросов (молекулярная энергетика, спектральные свойства)... *изучены недостаточно* (с. 4, выделение мое)] всегда вызывают отторжение. Тем не менее фраза «Для кинетического описания процесса гибели ArNOO сложный механизм, состоящий из мономолекулярных реакций, *очень удобен*, поскольку позволяет получить аналитическое решение системы кинетических уравнений» (с. 20, выделение мое) вызывает дополнительные вопросы. У соискателя есть альтернативные толкования механизма: сложный и простой? Если так, в чем состоит суть более простого? И чего конкретно оно объяснить не может? Либо соискатель имел в виду совсем другое: предложенный сложный механизм *адекватно* описывает изучаемые процессы и, следовательно, никакой альтернативы нет? Тогда следует более аккуратно подбирать слова в ключевых фразах: «*удобен*» здесь не самый лучший вариант.
19. В табл. 3 (с. 13) и табл. 6 (с. 19) отсутствуют данные по энтропии; не ясно, почему соискатель игнорирует роль энтропийного фактора и обсуждение его влияния на описываемые процессы.
20. В последней графе табл. 4 (с. 15) содержится непонятная сноска b (MAD^b). Если это не опечатка, что она означает? И где тогда сноска а?

Соискатель Яруллин Айдар Римович ответил на все замечания, указанные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат диссертации. При ответе соискатель согласился с замечаниями 1, 4, 15-16. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 2-3, 5-14, 17-20):

Ответ на вопрос 2: Не согласны. Олефины практически не поглощают свет на длинах волн (~280-300 нм), в диапазоне которых мы фотолизуем азиды. В этой области коэффициент экстинкции азидов велик – более 10 000 л/моль·см, поэтому вся световая энергия расходуется только на фотолиз арилазидов.

Ответ на вопрос 3: В заключении мы описали наше видение перспективы развития работы и предположили, что стабильные продукты фотоокисления арилазидов (а это оксадиазолы, изоксазолины, пирролы, включая 2,5-дигидропирролы и т.д.) возможно рассматривать в качестве основы для модификации и получения биологически активных соединений, поскольку биоактивность соединений этих классов хорошо известна. При фотолизе арилазидов мы выделяем миллиграммовые количества продуктов, но, если рассматривать перспективы развития работы в сторону органического синтеза, то необходимо найти альтернативные способы генерации нитрозооксидов и нитрилоксидов с целью получения приемлемых количеств целевых продуктов. Мы предположили, что возможным подходом может быть металлокомплексный катализ при разложении арилазидов. Мы не исключаем и других вариантов решения этой научной задачи.

Ответ на вопрос 5: Мы считаем, что применение континуальной модели учета растворителя вполне достаточно для оценки его влияния на реакционную систему. Результаты наших расчетов согласуются с этими соображениями, а также с экспериментальными результатами, что подтверждает корректность наших модельных ограничений. Там, где растворитель непосредственно участвует в химических превращениях (например, в реакции с нитрилоксидами), он учтен в квантовохимической модели и явно, и континуально.

Ответ на вопрос 6: Под выражением «глобальный кинетический анализ» мы имеем в виду, что мы обрабатывали весь массив экспериментальных данных (а это несколько десятков кинетических кривых, снятых при различных начальных концентрациях арилазида и для всего диапазона длин волн) одновременно с получением единого результата. Это позволяет получить исчерпывающую и надежную кинетическую и спектральную информацию об исследуемом процессе и его участниках.

Ответ на вопрос 7: На стр. 13 диссертации приведены структурные формулы замещенных ArNOO и основные резонансы электронной плотности, объясняющие невозможность описания электронного строения нитрозооксидов какой-либо «классической» (т.е. основанной на теории двухэлектронной химической связи) валентной схемой. Поскольку любая «классическая» структурная формула будет неверной по сути. Мы считаем правильным изображать нитрозооксидный фрагмент просто как систему химически связанных атомов без указания порядков связи. Система 6π -электронов бензольного кольца стабилизирует трехцентровую 4π -систему электронов нитрозооксидного фрагмента посредством сопряжения π -орбиталей.

Ответ на вопрос 8: В реакциях, где не идет атака на кратную связь в бензольном кольце, мы изображали его с делокализованными связями. Когда разрушается бензольная π -электронная система, мы изображали кольцо по Кекуле с явным указанием двойной связи, на которую идет атака.

Ответ на вопрос 9: В большинстве случаев термин «химический потенциал» мы использовали как синоним терминов «реакционная способность» и «энергонасыщенность». С замечанием согласны, следует корректнее использовать научную терминологию. Свободную энергию Гиббса и энтропию находили для одного, наиболее стабильного конформера исследуемого соединения с помощью рутинного термодинамического анализа, реализованного во всех квантовохимических программах. Вклады смешения и мольные доли конформеров не определяли.

Ответ на вопрос 10: К сожалению, замечание не конкретно, при внимательном чтении этого раздела мы не обнаружили смысловых пропусков.

Ответ на вопрос 11: Результаты расчета и здравый смысл свидетельствуют, что заместители влияют на свойства замещенных ароматических нитрозооксидов и по индукционному, и по резонансному механизму. Известно, что набор констант заместителей, предложенный Гамметом для оценки ρ Ка замещенных бензойных кислот, эмпирически учитывает оба этих эффекта. Константы заместителей брали из критического обзора классика теоретической органической химии Р.Тафта (Chem. Rev., 1991, 91, 165), в котором определены «лучшие» значения констант Гаммета. С нашей стороны никакой подгонки констант не проводилось. Правильность нашего выбора иллюстрирует линейность корреляций для мета-замещенных ArNOO .

Ответ на вопрос 12: Согласны с замечанием, в диссертация эта информация есть. Все вычисления были осуществлены для стандартных условий и 298.15 К

Ответ на вопрос 13: На рисунке 4 мы акцентируем внимание на механизме реакции, который определяется профилем (кривизной) поверхности потенциальной энергии. Энергетические величины приведены ранее в Таблице 2.

Ответ на вопрос 14: С замечанием согласны, корректнее использовать свободные энергии Гиббса. Все же отметим, что диаграммы в шкале ΔG имеют такой же вид. Энтропия мало влияет на механизм реакции.

Ответ на вопрос 17: Арилнитрозооксиды – высокоактивные интермедиаты с временем жизни от долей до десятков секунд. Кроме того, начальная концентрация этих частиц ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} моль/л) слишком мала для детектирования ArNOO или их комплексов методами ЯМР-спектроскопии.

Ответ на вопрос 18: Первая часть замечания, с которой следует согласиться, не требует ответа. Со второй частью (о сложном механизме) мы не согласны. В химической кинетике есть понятия «**сложная** реакция» или «сложный процесс», т.е. состоящий из минимум двух **элементарных** реакций (это химические превращения с обязательно целочисленными порядками реакции по концентрациям реагентов (1 или 2), проходящие по минимальному реакционному пути от долины реагентов в долину продуктов через единственное переходное состояние). Во многих случаях система дифференциальных уравнений, описывающая сложный механизм, не имеет аналитического решения,

поэтому для кинетического описания сложного процесса требуется численное решение системы уравнений, что времязатратно и сопряжено с рядом математических проблем. Система реакций, состоящая только из элементарных мономолекулярных реакций, имеет аналитическое решение, что создает именно удобство при кинетическом описании, поскольку вместо численных методов решения возможно использование гораздо более быстрых и эффективных методов нелинейного регрессионного анализа, что и было использовано в нашей работе.

Ответ на вопрос 19: Не согласны. В обеих таблицах приведена свободная энергия Гиббса, которая равна $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Таким образом, данные об энтропии наличествуют в таблицах. Как видно из табл. 3, величины ΔG и ΔH близки друг к другу, что указывает на малый вклад энтропии на конкурирующие направления трансформации цвиттер-иона. В реакции (3+2)-циклизации нитрилоксида с ацетонитрилом (табл. 6) ожидаемо наблюдается существенная потеря энтропии при образовании циклического переходного состояния, но эта величина более-менее постоянна во всем ряду изученных реакций ($\Delta G^\ddagger - \Delta H^\ddagger = 15\text{-}20$ кДж/моль, что соответствует $\Delta S = 50\text{-}65$ Дж/моль·К).

Ответ на вопрос 20: Согласны. Это опечатка, должна быть сноска «а» с ее расшифровкой в конце таблицы «среднее абсолютное отклонение» - «mean absolute deviation» – распространенная аббревиатура в научных текстах.

Во всех отзывах отмечается актуальность, научная новизна, достоверность сделанных выводов, практическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а также то, что автор диссертационной работы, Яруллин Айдар Римович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор, заведующая НИЛ Многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» **Барташевич Екатерина Владимировна** является ведущим специалистом в области теоретической химии, исследования природы химических связей и нековалентных взаимодействий в молекулярных кристаллах, автор более 200 научных работ, среди которых заметное место занимают работы, связанные с изучением электронного строения веществ.

Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, 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» **Зимин Юрий Степанович** является ведущим специалистом в области

химической кинетики окислительных процессов, в том числе под воздействием озона. Автор более 100 научных публикаций и нескольких учебных пособий и монографий.

Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ» г. Уфа) на высоком уровне проводятся исследования кинетики и механизма химических органических реакций.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые с использованием квантово-химического метода G4 **оценены** стандартные энтальпии образования ряда *мета*- и *орто*-замещенных ароматических нитрозооксидов.

Предложено уравнение для экспресс-оценки стандартной энтальпии образования *мета*-замещённых арилнитрозооксидов;

детализирован механизм взаимодействия ароматических нитрозооксидов с олефинами, который в зависимости от строения реагентов представляет собой (3+2)-циклоприсоединение или моноцентровую нуклеофильную атаку арилнитрозооксида на электрон-дефицитный олефин, **выявлены** факторы смены механизма. **Впервые показано**, что поляризация C=C связи олефина значительно снижает энергию активации реакции ArNOO с непредельными соединениями;

выполнен комплексный спектрально-кинетический анализ реакций образования и *орто*-циклизации *пара*-метоксифенилнитрозооксида, в ходе которого методом нелинейного регрессионного анализа **определены** константы скорости образования, конформационного превращения и необратимого расходования нитрозооксида, а также молярные коэффициенты поглощения его *цис*- и *транс*-изомеров;

изучены кинетические закономерности превращения *пара*-арилзамещённых арилнитрозооксидов в соответствующие 4-арил-6-оксо-гекса-2,4-диен-нитрилоксиды, **выделены** и спектрально **идентифицированы** стабильные продукты трансформации нитрилоксидов, образующихся при фотоокислении ароматических азидов общей формулы 4-R-C₆H₄N₃: продукты внутримолекулярной трансформации – 2-(*E/Z*)-(5*H*-нафто[1,8-*cd*]изоксазол-5-илиден)-ацетальдегид (для R = -Ph) и 2-(*E/Z*)-4а*H*-дibenzo[*c,d*]изоксазол-9(10*H*)-илиден)-ацетальдегид (для R = -CH₂Ph), а также оксадиазолы, образующиеся при (3+2)-циклизации нитрилоксидов с растворителем – ацетонитрилом (для R = -CH₂Ph, -OPh);

установлены структурные факторы, определяющие реакционную способность нитрилоксидов – продуктов *орто*-циклизации ароматических нитрозооксидов, в реакции (3+2)-циклоприсоединения к ацетонитрилу: электронодонорные заместители в *пара*-положении, электроноакцепторные – в *мета*-положении ароматического кольца нитрозооксида снижают активационный барьер (3+2)-циклизации.

Теоретическая значимость исследования заключается в систематическом исследовании реакционной способности 1,3-пероксидиполей на примере ароматических нитрозооксидов, вносящем заметный вклад в развитие физической органической химии. Впервые количественно охарактеризована реакционная способность ароматических

нитрозооксидов через их энтальпии образования, установлен детальный механизм взаимодействия ArNOO с олефинами и выявлены условия, влияющие на направление реакции. С помощью комплексного спектрально-кинетического анализа определены константы скорости элементарных стадий образования и гибели *пара*-метоксифенилнитрозооксида и коэффициенты экстинкции его изомеров. Изучен механизм трансформации арилзамещенных ароматических нитрозооксидов. Выявлены закономерности «структура–реакционная способность» для нитрилоксидов в реакции (3+2)-циклоприсоединения к ацетонитрилу. Полученные данные развивают теорию 1,3-диполярных циклоприсоединений и создают основу для прогнозирования реакционного поведения высокоактивных интермедиатов в сложных каскадных превращениях.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

установленные закономерности «структура–реакционная способность» и выявленные факторы, определяющие выбор пути превращений ароматических нитрозооксидов и нитрилоксидов, создают основу для разработки новых методов направленного фотохимического синтеза гетероциклических соединений (оксадиазолов, изоксазолинов, производных пиррола и т.д.), востребованных в синтезе лекарственных средств и химии материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

полученные данные отличаются высокой надёжностью, что обусловлено применением современных экспериментальных и теоретических методов, а также их взаимной согласованностью. Достоверность подтверждается использованием апробированных физико-химических методов: импульсного фотолиза со спектрофотометрической детекцией интермедиатов, ЯМР, ВЭЖХ и масс-спектрометрии для надёжной идентификации стабильных продуктов химических трансформаций, а также применением современных *ab initio* и DFT квантово-химических методов. Использование надежных методик математической обработки результатов экспериментальных и теоретических исследований – QTAIM, DIA, нелинейный регрессионный анализ с решением обратной кинетической задачи, показавших хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных, – обеспечивает внутреннюю непротиворечивость выводов, а их согласованность с известными литературными данными подтверждают достоверность всех представленных положений;

идея работы базируется на исследовании кинетических закономерностей и установлении механизмов би- и мономолекулярных реакций с участием ароматических нитрозооксидов и первичных продуктов их *орто*-циклизации – нитрилоксидов с выявлением закономерностей «структура–реакционная способность» с целью направленного влияния на пути превращений ArNOO и получение целевых продуктов;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, в том числе с применением современных систем сбора и обработки информации (электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Clarivate Analytics)).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении квантово-химических расчетов, выполнении экспериментальных исследований и интерпретации полученных результатов; подготовке материалов к публикации в научных журналах; представлении результатов работы на конференциях.

В ходе защиты и обсуждения диссертации официальными оппонентами и членами диссертационного совета были высказаны следующие **критические замечания и вопросы**:

1. Химический потенциал изучаемых соединений – ароматических нитрозооксидов и продуктов их трансформации – это довольно часто встречающийся оборот речи, используемый автором диссертации. Поскольку «химический потенциал» это многозначное словосочетание, и кроме того, это величина, для количественной оценки которой существуют разные приближения, хотелось бы услышать от автора точное определение и смысл, вкладываемый им в это понятие.
2. В автореферате недостает конкретики при описании практической значимости работы. Указывается, что теоретические разработки полезны в рекомендациях для синтеза лекарств. В связи с этим, немаловажно было бы уточнить, для получения каких именно препаратов могли бы быть полезны полученные результаты.
3. В литературном обзоре основное внимание уделено проблемам синтезов и классификации соединений изучаемого класса (нитрозооксиды), также рассказано про их свойства и электронную структуру, но ничего не указывается про накопленный опыт в отношении методов моделирования реакций для этого класса соединений. Хотелось бы услышать уточнения про ограничения и пределы применимости подходов на основе DFT, которые, видимо, существуют в отношении изучаемого класса реакций или моделирования возможных механизмов их трансформаций.
4. Автор пишет (стр. 59), что «...влияние Me_2N -заместителя проявляется в частичной *орто*-хиноидизации ароматического кольца с заметным альтернированием C-C связей». Здесь стоит пояснить некоторое противоречие или уточнить формулировку. Хиноидизация снимает классическое альтернирование связей в шестичленном цикле. Если установлено, что альтернирование сохраняется, то можно ли судить о хиноидизации? Какие электронные характеристики могли бы подтвердить суждения автора?
5. При моделировании структуры *орто*-замещенных арилнитрозооксидов (подглава 3.1.3) автор объясняет стабилизирующие O...N взаимодействия, указывая дефицит электронной плотности на атоме N из-за значительного вклада ортохиноидного резонанса. При этом отмечено наличие критически точек связей (BCP) в электронной плотности, но дается почему-то вероятностная трактовка принадлежности этой точки именно O...N взаимодействиям. В связи с этим важно уточнить, что показывают связевые пути, которые должны снимать все сомнения о принадлежности BCP паре атомных бассейнов. Кроме того, для взаимодействий в *цис*-**2b** сообщается о том, что

взаимодействие можно отнести к связи «ионного типа». Высокая делокализация зарядов в таких сопряженных системах позволяет в этом усомниться. Отдельно хотелось бы уточнить, есть ли свидетельства в пользу того, что нековалентная связь O...N может быть отнесена к пниктогенным нековалентным связям (PnB), согласно *G. Resnati, D. Bryce, G. Desiraju, A. Frontera, I. Krossing, A. Legon, P. Metrangolo, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, Definition of the pnictogen bond (IUPAC Recommendations 2023). Pure Appl. Chem. 96 (2024) 135-145. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-1002>*

6. Складывается ощущение, что автор избегал перекрестных ссылок, поскольку в последнем параграфе главы «Литературный обзор» полностью отсутствуют ссылки на литературные источники там, где они крайне желательны! Список источников оформлен неунифицированным способом. Это не формат ГОСТ, иногда ссылка на статью в научном журнале начинается с фамилии автора, иногда с заголовка статьи.
7. Заголовки подглав «3.4.3.1 Трансформация 4l → 8l →» и «3.4.3.2 Трансформация 4m → 8m →» считаю крайне неудачными. Важно было обозначить название соединений, систематическое или хотя бы рациональное, для превращений, о которых повествуется в этих разделах.
8. На Рисунке 3.1 – «Изомерные формы изученных ароматических нитрозооксидов» нет двойных связей, что затрудняет классическое химическое восприятие, для которого предназначены структурные формулы.
9. Рисунок 1.5 – «Механистические представления», Рисунок 3.8 – «Корреляции рассчитанных энтальпий активации». Использованы обозначения единиц, отличающиеся от принятых в тексте работы.
10. В Таблице 3.2 – «Энтальпии реакции изомеризации» использованы неноменклатурные сокращения «ц-3, т-3».
11. Обозначение атомных единиц по-русски требует окончания на согласную: «ат. ед.»
12. Не понятно, чем обоснован знаменатель 42 в формуле (2.23).
13. Опечатки: 2.4-диен-нитрилоксид; г/омодесмотический метод; электроно-насыщенных и др.
14. 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?
15. Согласно разделу 3.4.3, фотолиз арилазидов проводился при температуре 60 °С. 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?
16. 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.
 17. 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)!
 18. Неудачен выбор автора точки отсчета энтальпий активации реакции 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.
 19. Энергетические диаграммы химических превращений (раздел 3.4 диссертации) корректнее строить в координатах свободной энергии Гиббса, а не энтальпии. Либо давать внятное объяснение, почему энтропийный фактор не осуществлен для исследуемого процесса.
 20. В чем карбонилороды и нитрозооксиды отличаются по своим свойствам и что в них общее? Нитрозооксиды ближе к озону или к карбонилороду?
 21. Во всех ваших работах в качестве растворителя вы использовали ацетонитрил. Почему не заменить растворитель, например, на циклогексан?
 22. В реакции арилнитрозооксида и олефина константа скорости в зависимости от строения изменяется на несколько порядков. Это связано с различием в энергии активации? Или есть другие факторы, влияющие на данную реакцию?
 23. Что вы вкладываете в понятие «глобальный спектрально-кинетический анализ»? Слово «глобальный» здесь не очень уместно употреблять, так как при смене субстрата все может поменяться.
 24. Чем вы можете объяснить различия в продуктах с образованием трициклических соединений? В одном случае образуется трианнелированный цикл, в другом случае трициклическое соединение со спиро-атомом углерода.
 25. Где конкретно вы использовали ЯМР- и масс-спектроскопию?
 26. Учитывали ли вы полярность растворителя в расчетах? Изменится ли механизм реакции, если проводить её в неполярном растворителе?
 27. Почему вы изображаете распад диоксазолидина через образование нитрона, а не через оксазирин?

28. Какие практические следствия идут из вашей работы? Какие рекомендации могут быть предложены химикам?

Соискатель согласился с замечаниями 7, 10-11, 13, 17-19. На остальные ответил и привел собственную аргументацию (вопросы 1-6, 8-9, 12, 14-16, 20-27):

Ответ на вопрос 1: Если по контексту изложения результатов мы не использовали данные о свободной энергии Гиббса, которая представляет собой мольный химический потенциал соединения, то термин «химический потенциал» мы использовали как синоним терминов «реакционная способность» и «энергонасыщенность» для избегания повторов в тексте. С замечанием согласны, следует корректнее использовать научную терминологию.

Ответ на вопрос 2: К сожалению, объем автореферата ограничен. Позволим себе процитировать фрагмент диссертации из раздела Заключение, который не вошел в автореферат: «...стабильные карбо- и гетероциклические продукты трансформации ArN_3 (оксадиазолы, изоксазолины, производные пиррола и т.д.) обладают потенциальной биологической активностью. Так, оксадиазолы демонстрируют широкий спектр противоинфекционных свойств с антибактериальной, противовирусной и противолейшманиозной (при укусах комаров) активностью. Отмечена также противотуберкулезная, противомаларийная, противовоспалительная, противораковая, противовирусная и противогепатитная активность производных оксидиазола. На основе производных изоксазолина получены различные эктопаразитицидные препараты. Производные пиррола широко используются в качестве маркеров окислительного стресса, фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии рака, в качестве биоактивных соединений против ~70 различных биологических мишеней, включая конденсированные пирролы, которые обладают противоопухолевой, противомикробной, противовоспалительной, противодиабетической, антигистаминной, противомаларийной, противопаркинсонической, антиоксидантной и противовирусной активностью...».

Ответ на вопрос 3: С замечанием согласны. Необходимо было уделить внимание плюсам и минусам различных квантово-химических методов, используемых при изучении арилнитрозооксидов. Действительно, принимая во внимание особенности электронного распределения в ароматических нитрозооксидах, выбор метода для моделирования реакций имеет чрезвычайно важное значение. Этот вопрос был ранее подробно рассмотрен в кандидатской диссертации А.Р. Юсуповой. Из нескольких десятков функционалов плотности было выбрано 4 лучших, среди которых функционал M06L в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления 6-311+G(d,p) позволяет описывать строение, спектральные и энергетические параметры с точностью, сопоставимой с таковой для расчетов на уровне CCSD(T)/cc-pVTZ. Выбор функционала подробно описан в разделе 2.3.2 диссертации. Большая часть квантово-химических расчетов проведена в нашей работе на DFT уровне. Однако, применение миннесотовского функционала для расчета спектров поглощения приводит к большой ошибке при расчете энергии электронного перехода (т.е. длины волны на максимуме оптического поглощения), вероятнее всего, из-за выраженного многоконфигурационного

характера волновой функции ArNOO. Поэтому оптимизацию геометрических параметров фенилнитрозооксида и 4-метоксифенилнитрозооксида осуществляли методом CASSCF(14,13) в сочетании с минимально дополненным базисным набором тройного валентного расщепления Карлсруэ (ma-def2 TZVPP) и вспомогательным базисным набором (def2-TZVPP auxiliary correlation fitting basis), с последующим моделированием спектров методом CIS(D)/aug-cc-pVTZ (см. раздел 2.3.3 диссертации).

Ответ на вопрос 4: Термин «альтернирование» (альтернация) мы понимаем как чередование одинарных и двойных связей (*alternno*, лат. –«чередовать»), поэтому в бензоле с одинаковым типом С-С связей нет альтернации, которая структурно проявляется в удлинении одних и укорочении других, соседних С=Х связей. В хинонах альтернирование проявляется максимально отчетливо. Во многих ArNOO длины С-С связей в ароматическом кольце отличаются не очень сильно. Это не так для орто-изомера Me₂N-замещенного ArNOO. Кроме того, хиноидизация должна проявляться в увеличении вклада цвиттер-ионного резонанса в волновую функцию молекулы, что подтверждается анализом электронной плотности: в орто-изомере +0.382 ат.ед. на Me₂N-фрагменте и -0.559 ат.ед. на NOO-фрагменте по сравнению с мета-изомером, где хиноидизация невозможна: +0.194 ат.ед. на Me₂N-фрагменте и -0.494 ат.ед. на NOO-фрагменте.

Ответ на вопрос 5: Для всех орто-замещенных ArNOO мы проводили QTAИМ анализ и выявили стабилизирующие О...N взаимодействия (для заместителей NMe₂, NO₂, NO) с соответствующей критической связевой точкой, – стр. 60 («QTAИМ анализ электронной плотности цис-**2b** свидетельствует о наличии между атомами О и N связевой критической точки [3; -1] типа с параметрами, характерными для ионного типа связи»), стр. 62-63 диссертации («QTAИМ анализ волновой функции соединений набора цис 2 свидетельствует, что, во-первых, во всех случаях локализуются критические точки типа [3; -1] между терминальным атомом кислорода нитрозооксидной группы и одним из атомов заместителя R. Во-вторых, электронная плотность в BCP (bond critical point) меньше 0.1 а.е., а лапласиан электронной плотности больше нуля, что соответствует взаимодействию закрытых электронных оболочек близко расположенных фрагментов ArNOO»). Эти цитаты, на наш взгляд, не оставляют сомнений о центрах стабилизирующих взаимодействий. Мы благодарим уважаемого оппонента за указание о возможности интерпретации стабилизирующего взаимодействия в орто-замещенных ArNOO как пниктогенного нековалентного связывания.

Ответ на вопрос 6: С первой частью замечания согласны. Список источников оформляли в соответствии с ГОСТ Р 7.0.100-2018: согласно ГОСТ Р 7.0.100 2018 «Библиографическая запись. Библиографическое описание» статьи с 4 и более авторами описываются по заглавию. Далее приводят фамилии первых трех авторов и в квадратных скобках указывают [и др.] или et al.

Ответ на вопрос 8: На стр. 13 диссертации приведены структурные формулы замещенных ArNOO и основные резонансы электронной плотности, объясняющие невозможность описания электронного строения нитрозооксидов какой-либо «классической» (т.е. основанной на теории двухэлектронной химической связи)

валентной схемой. Поскольку любая «классическая» структурная формула будет неверна по сути, мы считаем правильным изображать нитрозооксидный фрагмент просто как систему химически связанных атомов без указания порядков связи. Наконец, заметим, что теория резонанса Лайнуса Полинга является такой же классической, как теория октетов и двухэлектронной связи Льюиса-Лэнгмюра.

Ответ на вопрос 9: Рисунок 1.5, смысл замечания непонятен. Рисунок 3.8. Если оппонент имеет в виду англоязычное написание единиц энергии (вместо русского), то мы с замечанием согласны. Все же, для потенциалов ионизации общепринятой является единица измерения в эВ, а для энергий орбиталей, как правило, используют атомную систему единиц. Мы использовали эти единицы на рисунке.

Ответ на вопрос 12: Это число независимых экспериментов (кинетических кривых) при глобальном спектрально-кинетическом анализе. Каждая кривая записана на 21 длине волны в диапазоне от 300 до 500 нм, проведены две серии экспериментов.

Ответ на вопрос 14: Вероятнее всего при понижении температуры и подавлении реакции орто-циклизации арилнитрозооксидов реализуется бимолекулярный канал их расходования – рекомбинация, первой стадией которого является экзотермическое образование димера ArNOO – шестичленного гетероцикла. Последний с небольшой энергией активации распадается в дальнейшем на нитрозо- и/или нитросоединения. Энергетический профиль реакции в этом случае напоминает профиль на диаграмме а рисунка 3 автореферата, что позволяет объяснить отрицательную энергию активации, регистрируемую экспериментально.

Ответ на вопрос 15: Скорее всего, нет. Орто-циклизация, а также реакция нитрилоксида с ацетонитрилом – активационные темновые процессы, чтобы повысить вклад этих реакций – нужно повышать температуру, верхний предел которой ограничен температурой кипения растворителя. Понижение температуры и более интенсивный фотолиз приводят к увеличению выхода побочных продуктов: нитрозо- и нитросоединений и смолы.

Ответ на вопрос 16: Требования к растворителю: инертный по отношению к продуктам фотолиза арилазидов – нитренам и нитрозооксидам, оптически прозрачный в области поглощения азида и нитрозооксида. Таким свойствам удовлетворяет ацетонитрил. Попытки найти другой инертный растворитель были, однако они не увенчались успехом: критично уменьшалась скорость фотолиза и увеличивался выход побочных продуктов. Реакция ацетонитрила и нитрилоксида с образованием оксадиазолов – это неожиданный (и хороший) для нас результат. Мы согласны с уважаемым оппонентом, что поиск других растворителей, удовлетворяющих вышеуказанным условиям, и способным к взаимодействию с нитрилоксидами, может дать новый импульс этому направлению наших лабораторных исследований.

Ответ на вопрос 20: В зависимости от электронной природы заместителя нитрозооксиды могут быть ближе по химической природе и к карбонилксиду, и к озону, проявляя цвиттер-ионные, более характерные для карбонилксидов, или бирадикальные свойства, более типичные для озона.

Ответ на вопрос 21: Были попытки смены растворителя. Выбор растворителя ограничен рядом требований. Во-первых, отсутствие поглощения в изучаемом диапазоне длин волн. Во-вторых, растворитель должен быть инертен по отношению к нитрозооксиду. Этим свойствам удовлетворяет ацетонитрил, но, как оказалось, он реагирует с нитрилоксидом. В-третьих, при замене ацетонитрила на другие растворители увеличивается количество побочных продуктов: нитро-соединений и смол. Работы с другими растворителями имеются в литературе, например, изучение спектральных характеристик арилнитрозооксидов в гексане. Также стоит учитывать растворимость азидов и продуктов их трансформации в различных растворителях. Поиск других растворителей ведется. На данный момент самый лучший растворитель для нашей системы – ацетонитрил.

Ответ на вопрос 22: Мы наблюдали два типичных профиля, первый, когда экспериментально наблюдаемая константа скорости высокая, это соответствует образованию стабильного предреакционного комплекса, который снижает энергию системы. Необратимый распад комплекса идет с низкой энергией активации. В этом случае реакция будет лимитироваться диффузией реагентов. Во втором случае, энергия переходного состояния выше суммарной энергии реагентов. В диссертации было показано, что результаты расчетов энтальпии и энергии Гиббса хорошо соответствуют экспериментальной константе скорости и энергии активации, найденной по уравнению Аррениуса.

Ответ на вопрос 23: Понятие «глобальный кинетический анализ» мы использовали при описании накопления/гибели изомеров арилнитрозооксидов. Под этим понятием мы подразумеваем, что весь экспериментальный массив (21 кинетическая кривая, 2 серии опытов) обрабатывали единым массивом с получением единого результата. Мы считаем, что данный подход можно использовать и для других подобных систем.

Ответ на вопрос 24: Различие в структуре трициклических соединений связано с метиловым мостиком, поэтому нитрилоксид атакует разные двойные С-С-связи в бензольном кольце. Для *пара*-фенилзамещенного арилазида – это взаимодействие по *орто-мета*- С-С-связи с образованием трианнелированного цикла. Для *пара*-бензилзамещенного арилазида атака идет по *инсо-орто*- С-С-связи с образованием трицикла со спиро-атомом.

Ответ на вопрос 25: ЯМР- и масс-спектроскопию использовали при идентификации продуктов трансформации нитрилоксидов, полученных при фотолизе арил-замещенных арилазидов.

Ответ на вопрос 26: В расчетах использовали континуальную модель растворителя. По нашему мнению, этого достаточно для учета влияния растворителя, что подтверждается хорошим соответствием эксперимента и расчета. Полярность растворителя влияет на механизм реакции взаимодействия арилнитрозооксидов с олефинами. Было установлено, что в расчетах для условий газовой среды, интермедиат, образующийся в реакции присоединении терминального кислорода нитрозооксида к одному из атомов углерода в олефине, в большинстве случаев дальше циклизуется с образованием диоксазолидина. Поэтому мы показали, что для образования эпоксида и

нитрозо-соединения одним из обязательных условий является использование полярного растворителя.

Ответ на вопрос 27: Ранее в нашей лаборатории был проведен эксперимент, где было доказано, что диоксазолидин распадается с образованием нитрона и карбонильного соединения. Образование оксазаридина невыгодно термодинамически.

Ответ на вопрос 28: В ходе работы были синтезированы гетероциклические соединения — 1,2,4-оксадиазолы и трициклические изоксазолидины, которые возможно рассматривать как основу для получения биологически активных веществ. Определены энергетические параметры арилнитрозооксидов, характеризующие их энергонасыщенность, что возможно использовать для оценки реакционной способности данных соединений. Также учитывая, что нитрозооксиды относятся к 1,3-диполям, полученные результаты имеют фундаментальное значение для изучения соединений данного класса.

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» полностью соответствует критериям, содержащимся в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции.

На заседании 19 ноября 2025 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение задачи по формированию научно обоснованных представлений о физико-химических свойствах и реакционной способности ароматических нитрозооксидов, имеющей важное научное и практическое значение для развития физической органической химии, присудить Яруллину Айдару Римовичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 4 доктора наук по профилю защищаемой специальности (1.4.4. Физическая химия), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 16, против – нет, воздержавшихся – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председательствующий на заседании

диссертационного совета 24.1.218.02

зам. председателя, д-р хим. наук, доцент

/ Парфенова Людмила Вячеславовна

Ученый секретарь диссертационного совета

24.1.218.02, д-р хим. наук, доцент

/ Травкина Ольга Сергеевна

19.11.2025