

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 022.004.02,
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
(Министерства науки и высшего образования Российской Федерации)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 3 февраля 2021 года, протокол № 2

о присуждении Аникину Олегу Викторовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Особенности кинетического и термодинамического поведения соединений с C=C и N=N связями в ряде реакций [4+2]-, [2+2]-, [2+2+2]-циклоприсоединения и енового синтеза. Влияние высокого давления, температуры и растворителя»** по специальности 02.00.04 – Физическая химия, принята к защите 3 декабря 2020 года, протокол № 37, диссертационным советом Д 022.004.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Аникин Олег Викторович**, 1993 года рождения, в 2015 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по специальности «Технология электрохимических производств»; в период с 2015 по 2019 г. являлся аспирантом кафедры физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель - доктор химических наук Киселев Владимир Дмитриевич, профессор Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Официальные оппоненты:

Самуилов Яков Дмитриевич, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

Егоров Геннадий Ильич, гражданин Российской Федерации, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории структуры и динамики молекулярных и ион-молекулярных растворов ФГБУН Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (г. Уфа), в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией химической физики Хурсаном Сергеем Леонидовичем, указала, что «диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой установлены кинетические и термодинамические закономерности протекания реакций Дильса-Альдера и енового синтеза, в том числе в условиях внешнего давления. В диссертации решена научная задача изучения механизма этих реакций, имеющая существенное значение для развития физической органической химии. По своей научной новизне, объему полученных результатов диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – О.В. Аникин, заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики исследования диссертационной работы и областью научных интересов, как ведущей организации, так и официальных оппонентов, являющихся ведущими специалистами в области химической кинетики, термохимии, свойств растворов и реакций циклоприсоединения.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

➤ д.х.н. Белоусовой З.П. и к.х.н. Варфоломеевой В.В. (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева), *отзыв содержит вопрос о механизме ускорения реакции за счет водородной связи;*

➤ к.х.н. Ли В.М. (Институт проблем химической физики РАН), *в отзыве высказано замечание редакционного свойства;*

➤ д.х.н. Сухорукова А.Ю. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), *в отзыве обсуждается причина большей реакционной способности 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диона по сравнению с диэтилазодикарбоксилатом;*

➤ д.ф.-м.н. Товбина Ю.К. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), *отзыв содержит вопрос об энтальпиях реакций [2+2]-циклоприсоединения 3,4-дигидро-2H-пирана с 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-дионом и тетрацианоэтиленом;*

➤ к.х.н. Ульянова А.В. (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), *отзыв содержит рекомендацию об использовании хроматографических методов анализа при исследовании сложных смесей.*

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Scopus и WoS и рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об

опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Kiselev, V.D. Kinetics and thermochemistry of the unusual $[2\pi+2\sigma+2\sigma]$ -cycloaddition of quadricyclane with some dienophiles / V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, **O.V. Anikin**, I.A. Sedov, A.I. Konovalov // J. Phys. Org. Chem. – 2018. – V. 31. – P. e3737.

2. **Аникин, О.В.** Переменная активность реагентов со связями C=C и N=N в реакциях циклоприсоединения / О.В. Аникин, Д.А. Корнилов, Т.В. Никитина, В.Д. Киселев // Хим. физика. – 2018. – Т. 37. – С. 3–6.

3. Kiselev, V.D. Kinetics of the ene reactions of 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione with β -pinene and 2-carene: Temperature, high pressure, and solvent effects / V.D. Kiselev, D.A. Kornilov, **O.V. Anikin**, A.A. Shulyatiev, A.O. Kolesnikova, A.I. Konovalov // Int. J. Chem. Kinet. – 2018. – V. 50. – P. 651–658.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

обнаружено, что реакции циклоприсоединения и енового синтеза с участием 4-фенил-1,2,4-триазиолин-3,5-диона являются более экзотермичными по сравнению с реакциями с участием других диено- и енофилов, что приводит к образованию термодинамически устойчивых продуктов в мягких условиях и с достаточно высокими скоростями;

установлено, что участие квадрициклана в гомо-реакции Дильса-Альдера сопровождается наиболее высокими энтальпиями реакций, что приводит к термодинамически более стабильным циклическим продуктам, чем с другими 1,3-диенами;

показано, что реакции $[2+2]$ -циклоприсоединения, в отличие от реакций $[2+2+2]$ -, $[4+2]$ -циклоприсоединения и еновых реакций, имеют повышенные отрицательные значения объема активации и энтропии активации, как с соединениями с C=C, так и с N=N связью. Это указывает на повышенные стерические трудности при формировании циклобутановых аддуктов;

показано, что реакции [2+2]-циклоприсоединения с диадамантилиденом и енового синтеза с β -пиненом и 2-кареном протекают легко и необратимо лишь с 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионом, тогда как с сильным π -акцептором, тетрацианоэтиленом, эти реакции не протекают;

показано, что для изученных реакций [2+2+2]-, [2+2]-, [4+2]- и енового присоединения с участием 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона всегда наблюдается слабое влияние полярности растворителя.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

обнаружено, что электроноакцепторные свойства 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона с N=N связью и его структурного аналога, N-фенилмалеинимида с C=C связью, очень близки. Поэтому различие в скорости реакций на 6 порядков можно объяснить большим различием в энергии этих связей;

установлено, что снятие высокой структурной напряженности квадрициклана при раскрытии двух циклопропановых колец в гомо-реакции Дильса-Альдера приводит к образованию наиболее устойчивых к распаду циклических продуктов. Обнаружены довольно близкие значения энтропии и объема активации в реакциях [2+2+2]- и [4+2]-циклоприсоединения, что соответствует идентичному механизму протекания этих реакций.

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

обнаружено, что на основе полученных данных о кинетике и термохимии изученных реакций наиболее оптимальным диенофилом следует считать 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион. Среди 1,3-диенов подобным преимуществом обладает гомо-диен, квадрициклан;

показано, что цепь сопряжения в канцерогенных 1,2-бенз- и 1,2,5,6-добензантраценах можно разрушить, применяя 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион в качестве диенофила.

Оценка результатов исследования выявила: достоверность результатов проведенных исследований подтверждается применением

большого комплекса высокоточных современных приборов и установок для изучения реакций в широком интервале температур, при обычном и высоком гидростатическом давлении.

Личный вклад соискателя заключается в изучении и обобщении литературы по теме исследования, участии в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп.9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842.

На заседании 3 февраля 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Аникину О.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 20, против – нет.

Заместитель председателя совета

д.х.н., профессор

Захарова Люция Ярулловна

Ученый секретарь совета,

к.х.н.

Торопчина Асия Васильевна

03.02.2021