

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.479.04, СОЗДАННОГО  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 19 сентября 2024 г. № 32

О присуждении Саттаровой Алине Фанилевне, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетика [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к фуллерену C<sub>60</sub> в условиях реакции Бингеля» по научной специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 4 июля 2024 года (протокол № 30) диссертационным советом 24.2.479.04, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32), приказ № 519/нк от 24.03.2023 г.

Соискатель, Саттарова Алина Фанилевна, 17 мая 1995 года рождения. В 2019 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» по направлению подготовки 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, с присвоением квалификации «Химик, преподаватель химии». В 2023 г. окончила аспирантуру по очной форме обучения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по направлению подготовки

04.06.01 Химические науки с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь». Диплом об окончании аспирантуры выдан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» в 2023 г. Справка об обучении со сведениями о сданных кандидатских экзаменах выдана Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» в 2024 г.

Работает в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» в должности ассистента 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» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии и химической экологии института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Мустафин Ахат Газизьянович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органических функциональных материалов Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Уфимский институт химии» - обособленного структурного подразделения Уфимского Федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Терещенко Константин Алексеевич, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент, Федеральное государственное

бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, кафедра общей химической технологии, профессор;

2. Краевая Ольга Александровна, кандидат химических наук (1.4.3. Органическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, лаборатория перспективных электродных материалов для химических источников тока, заведующий лабораторией  
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Горюнковым Алексеем Анатольевичем – доктором химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессором, заведующим кафедрой физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; Засурской Ларисой Александровной – кандидатом химических наук (02.00.04 – Физическая химия), ученым секретарем кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, старшим научным сотрудником, Зверевой Марией Эмильевной – доктором химических наук (02.00.10 – Биоорганическая химия, 03.01.03 – Молекулярная биология), заместителем декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе, указала, что по актуальности, научному уровню проведенных исследований, новизне и значимости полученных результатов, личному вкладу автора, достоверности и обоснованности выводов диссертационная работа Саттаровой А.Ф. «Кинетика [2+1]-циклоприсоединения объемных галогенметилкетонов к

фуллерену  $C_{60}$  в условиях реакции Бингеля» соответствует требованиям п.п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 25 научных работ, из которых 5 научных статей, из них 2 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, 3 включены в базу данных Web of Science и Scopus, 20 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Общий объём публикаций по теме диссертации 8,4 п.л, авторский вклад – 4,1 п.л. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Саттарова А.Ф., Мустафин А.Г. Квантово-химическое исследование изомеризации аддукта бис-циклоприсоединения галогенметилкетонов к фуллерену по методике Бингеля // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25, №. 2. – С. 278-284.

2. Саттарова А.Ф., Биглова Ю.Н., Корнилов Д.А., Мустафин А.Г. DFT-исследование механизма реакции Бингеля на примере получения производного фуллерена, содержащего дитерпеновый фрагмент // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75, №. 8. – С. 9-17.

3. Sattarova A.F., Biglova Y.N., Mustafin A.G. Quantum-chemical approaches in the study of fullerene and its derivatives by the example of the most typical cycloaddition reactions: A review // International Journal of Quantum Chemistry. – 2022. – Т. 122, №. 7. – e26863.

4. Sattarova A.F., Biglova Y.N., Mustafin I.A., Mustafin A.G. A quantum chemical study of the electrochemical properties of a series of methanofullerenes // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2023. – Т. 59,

№. 5. – С. 963-966.

5. Sattarova A.F., Gordeev D.N., Ubaidzoda S.N., Saxhautdinov I.M., Ovchinnikov M.Yu., Biglova Yu.N., Mustafin I.A., Akhmetov A.F. Kinetic study of the synthesis of a fullerene derivative containing a diterpene fragment // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2024. – Т. 60, №. 1. – С. 7-13.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». Отзыв положительный.

Имеются замечания: 1) В экспериментальной части не приведены масс – спектральные характеристики синтезированных веществ. 2) Некоторые детали кинетического эксперимента, в частности способы остановки реакции на ранних ее стадиях и хроматограммы, не приведены в диссертации. 3) Для величин констант скоростей и аррениусовских параметров не даны интервалы достоверности. 4) Был ли зафиксирован анионный интермедиат в реакции  $C_{60}$  с  $\alpha$  – фторкетонем, который является ожидаемым продуктом, согласно квантово – химического моделирования (стр. 87, Рис. 22)? 5) В чем причины большей на 4 ккал/моль энергии активации реакции нуклеофильного циклопропанирования для линейных  $\alpha$  – галогенкетонов по сравнению с разветвленными?

2. Официального оппонента, доктора химических наук, доцента, профессора кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Терещенко Константина Алексеевича. Отзыв положительный.

Имеются замечания: 1) Ось ординат на многих рисунках в диссертации (например, рис. 24) имеет название «Конверсия», но для продуктов реакции правильнее называть эту ось «Выход». Название оси выбрано неудачно. 2) Константы скоростей реакций на стр. 60 диссертации имеют размерность,

соответствующую тримолекулярным реакциям, что не соответствует схеме 1 диссертации, где данные реакции – бимолекулярные. 3) Непонятно, к каким атомам углерода фуллерена  $C_{60}$  идет присоединение адденда в соединении bis-MF на схеме 4 диссертации. 4) В подписях к рис. 22 и 23 диссертации не указана размерность температуры. Предположительно здесь она приведена в градусах Цельсия, что вызывает путаницу, так как дальше температура приводится в градусах Кельвина. 5) На рис. 22-29 диссертации целесообразно было бы привести концентрацию полиаддуктов (согласно экспериментальной части, эта концентрация детектировалась методом высокоэффективной жидкостной хроматографии). Это позволило бы наглядно продемонстрировать выполнение материального баланса процесса. 6) На рис. 26 и 29 диссертации наблюдается независимость от температуры пропорции концентраций моно- и бис-аддуктов при выходе кинетических кривых на плато. Означает ли это, что энергии активации моно- и бис-присоединения одинаковые, а различные значения констант скоростей моно- и бис-присоединения в табл. 5 диссертации объясняются только различными предэкспоненциальными множителями соответствующих констант скоростей (то есть фактически влиянием стерических затруднений)? 7) В таблице 1 диссертации сумма выходов (mono-MF, a) и (bis-MF, a) или сумма выходов (mono-MF, b) и (bis-MF, b) превышает 100% (например, при  $T = 298 \text{ K}$  и  $C_{60}:S\text{-Hal}:DBU = 1:2:3.5$ ), что противоречит физическому смыслу выхода. 8) Кинетические схемы циклопропанирования  $C_{60}$  галогенметилкетонами, а именно варианты 2-4 в таблице 3 диссертации, выглядят довольно абстрактно (непонятен механизм отдельных их стадий, например стадии 2, варианта 2). Но даже если это не учитывать, при помощи данных кинетических схем априори нельзя было построить адекватную эксперименту кинетическую модель, так как варианты 2-4 не подчиняются закону сохранения массы. Чтобы это исправить, необходимо было учитывать стехиометрию, то есть, например, вместо реакции

$C_{60} + Hal-S^- \rightarrow mono-MF + bis-MF + Hal^-$  писать реакцию  
 $2C_{60} + 3Hal-S^- \rightarrow mono-MF + bis-MF + 3Hal^-$ . 9) Согласно таблице 4 диссертации, реакции (1) и (5) не учитывались при кинетическом моделировании. Означает ли это, что начальная концентрация  $Hal-S^-$  просто принималась равной  $Hal-S$ ? Потому что с учетом быстрого установления равновесия между  $Hal-S^-$  и  $Hal-S$  начальная концентрация  $Hal-S^-$  должна составлять часть от начальной концентрации  $Hal-S$ . Причем, какую именно часть определяет природа галогена. Учитывалось ли такое влияние природы галогена на кинетику процесса? 10) В значениях констант скоростей, приведенных на стр. 82 диссертации допущена опечатка. Если судить по рис. 30, должно быть не  $2.0, 3.6, 5.1 \times 10^6 \text{ л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$ , а  $2.0, 3.6, 5.1 \times 10^5 \text{ л} \times (\text{моль} \times \text{с})^{-1}$ . 11) На стр. 82 влияние природы галогена на энергию активации, определенную по температурной зависимости константы скорости  $k_1$ , объясняется тем, что при использовании хлорсодержащего аналога реакция имеет более быстрое течение, поскольку стадия депротонирования субстрата осуществляется легче. Но эта стадия в кинетической модели не учитывается, а  $k_1$  отвечает за реакцию моноприсоединения. Фактически природа галогена влияет не на константу скорости стадии (1), а на эффективную концентрацию  $Hal-S^-$  на этой стадии. 12) В пункте 4 заключения к диссертации утверждается, что «наиболее термодинамически стабильными и, соответственно, преимущественно образующимися в ходе реакции... являются экваториальные ( $e'$ ,  $e''$ ) и  $trans$ -3 изомеры бис-присоединения.» Но, во-первых, свободная энергия Гиббса не эквивалентна энергии активации, которая определяет скорость реакции, а во-вторых, количество двойных связей в фуллерене  $C_{60}$ , подходящих для образования различных цис, транс и экваториальных изомеров аддуктов различно, то есть пункт 4 заключения не учитывает кинетический фактор — концентрацию реагентов.

3. Официального оппонента, кандидата химических наук, заведующей лабораторией перспективных электродных материалов для химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Краевой Ольги Александровны. Отзыв положительный.

Имеются замечания и вопросы: 1) В некоторых случаях не до конца оправдано использование в тексте небольших отрывков и слов на английском языке: «Бингля – Hirsch» вместо «Бингеля – Хирша» (стр. 44, 46, 49), «malonate» (стр. 47), «due to steric and thermodynamic effects» (стр. 32). 2) В структуре некоторых изображенных продуктов функциональзации присутствуют пятивалентный и шестивалентный углерод (стр. 17, рис. 1). 3) Автор упоминает ИК – спектры, МАЛДИ масс – спектры и элементный анализ в разделе «Приборы и оборудование», однако ни в обсуждении, ни в экспериментальной части не приводятся эти данные и не обсуждаются результаты. 4) Автор упоминает, что структуры, включающие малеопимаримидный фрагмент, отличает физиологическая активность широкого спектра, и что вариант конструирования молекул, в которых присутствуют дитерпиеновые фрагменты в сочетании с фуллереном представляется весьма перспективным направлением органической химии. Однако биологическая доступность таких соединений весьма ограничена, поскольку они нерастворимы в воде. По мнению автора, какие существуют варианты решения данной проблемы? 5) По мнению автора, какие побочные процессы могут протекать в реакциях со фторсодержащим функционализирующим субстратом (стр. 67)? 6) Чем обусловлено изменение мольных соотношений S-Cl:DBU в кинетических экспериментах с мольными соотношениями C<sub>60</sub>:S-Cl:DBU – 1:0.5:0.75; 1:1:1.5; 1:2:3.5; 1:4:6.5?

4. Кандидата химических наук, доцента кафедры технологии мясных, молочных продуктов и химии Федерального государственного бюджетного



образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный аграрный университет» Зарипова Рамиля Равиловича. Отзыв положительный. Имеются замечания: в тексте присутствуют опечатки, неточные формулировки, значения температуры приведены в разных шкалах.

5. Доктора химических наук, профессора, профессора кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Раскильдиной Гульнары Зинуровны. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) В тексте встречаются единичные стилистические ошибки; 2) По тексту встречается использование температуры как в Кельвинах, так и в Цельсиях, что затрудняет понимание при первом прочтении.

6. Доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента Академии наук Республики Башкортостан, Академика-секретаря отделения химических технологий и новых материалов ГБНУ «Академия наук Республики Башкортостан» Докичева Владимира Анатольевича. Отзыв положительный. Имеются замечания: 1) в тексте присутствуют опечатки и неточные формулировки; отсутствует единообразие в используемых терминах и обозначениях, например: 2) температурные значения в различных участках работы представлены в разных шкалах, в одном случае используются Кельвины, а в другом – градусы Цельсия, 3) на рисунке 5 ось ординат обозначена как «конверсия», в то время как в таблице, соответствующие данные обозначены как «выход».

7. Доктора химических наук, профессора кафедры «Физическая и органическая химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Борисова Ивана Михайловича. Отзыв положительный. Имеются замечания рекомендательного характера: В качестве недостатков можно выделить присутствующие в тексте опечатки и стилистически неудачные формулировки, которые не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенциями в вопросах, имеющих отношение к теме работы. Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований к наиболее значимым результатам необходимо отнести следующее:

- впервые проведено детальное исследование кинетики реакции Бингеля на примере [2+1]-циклоприсоединения объёмных галогенметилкетонов к  $C_{60}$ , выявившее влияние природы галогена и разветвлённости субстрата на скорость реакции и конверсию. Установлено, что дитерпеновые галогенметилкетоны, а также использование хлорсодержащего функционализирующего субстрата, способствуют повышению конверсии целевого продукта;

- методами математического моделирования установлены экспериментально наблюдаемые кинетически значимые стадии процесса, константы скорости и энергии активации реакции циклопропанирования  $C_{60}$  объёмными галогенметилкетонами;

- квантово-химическим моделированием установлены геометрические параметры всех участников процесса на ключевых стадиях реакции Бингеля, включая переходные комплексы и интермедиаты, что дало возможность описать механизм функционализации фуллерена и установить энергию активации реакции при варьировании строения галогенметилкетона.

Практическая значимость и ценность результатов обусловлена тем, что:

- полученные результаты экспериментального исследования и математического моделирования ключевых стадий реакции циклопропанирования  $C_{60}$  объёмными дитерпеновыми

галогенметилкетонами позволяют установить важные особенности механизма функционализации фуллерена, что расширяет научные представления в данной области;

- разработанная кинетическая модель может быть применена для контроля и оптимизации селективного синтеза метанофуллеренов с высоким выходом;

- примененный комплекс методов и подходов к исследованию реакции может быть также использован в образовательных и исследовательских программах, посвящённых изучению кинетики сложных многостадийных реакций.

Достоверность представленных результатов подтверждается высоким уровнем экспериментальной проработки, использованием современных физико-химических методов и корректных подходов к квантово-химическому и математическому моделированию. Полученные данные и выводы органично вписываются в общую научную картину и согласуются с результатами, полученными в других исследованиях, что свидетельствует о высокой степени надёжности и корректности проведённых экспериментов и расчетов.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех стадиях научно-исследовательского процесса: от постановки задач до проведения экспериментальных работ и подготовки публикаций. Все выводы основаны на данных, полученных автором.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы: 1) На сколько оправдано использование конверсии в мольных процентах, в качестве оси ординат при описании кинетических кривых? Почему не использовали концентрацию, учитывая, что константы скорости приведены л/(моль×с)? 2) В чем причина отличий экспериментально наблюдаемых и теоретически рассчитанных энергий

активации для процесса с использованием функционализирующих субстратов, с разной природой галогена?

Соискатель Саттарова А.Ф. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию: 1) Изначально, методом ВЭЖХ, были получены концентрационные зависимости, однако для приведения кинетических кривых к единообразию все концентрации реагентов и продуктов намеренно переводились в конверсию, это было сделано для удобства восприятия и возможности корректного сравнения кинетических кривых. При математическом моделировании кинетики процесса работали с концентрационными зависимостями. 2) В этой реакции содержится несколько элементарных актов, к которым, помимо прочих относят: отщепление протона в первой стадии депротонирования и отщепление галогена при преобразовании карбаниона в продукт. Различие в энергиях активации, полученных из экспериментальных данных и рассчитанных теоретическими методами, возникает по причине того, что в квантово-химическом расчете изолированно рассматривается стадия превращения карбаниона в продукт, без учета первой стадии депротонирования субстрата, которая присутствует в кинетическом эксперименте и оказывает влияние на протекание процесса.

На заседании 19.09.2024 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, заключающейся в комплексном исследовании кинетики и механизма нуклеофильного [2+1]- циклопропанирования фуллерена  $C_{60}$  с использованием дитерпеновых галогенметилкетонов, расширяющей представление о физико-химических закономерностях реакции Бингеля и имеющей существенное значение для физической органической химии, присудить Саттаровой Алине Фанилевне ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении первого тайного голосования диссертационный совет, время 18 ч. 05 мин., в количестве 13 человек, из них 7 докторов химических наук по профилю защищаемой диссертации, участвовавших в заседании; из 17 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 12, против – 0. В связи с техническими неполадками (с неисправностью компьютера у одного из членов диссертационного совета) было решено провести повторное голосование.

При проведении второго тайного голосования диссертационный совет, время 18 ч. 35 мин., в количестве 13 человек, из них 7 докторов химических наук по профилю защищаемой диссертации, участвовавших в заседании; из 17 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 13, против – 0.

Заместитель председателя  
диссертационного совета



Мустафина Светлана Анатольевна

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Исмагилова Альбина Сабирьяновна

19 сентября 2024 г.