

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кононова Александра Игоревича
«Электросинтез N-ариламидов и N-бензиламидов в условиях анодного окисления с
участием нитрилов» представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Кононова А.И. посвящена электрохимическому синтезу важных химических соединений, содержащих в своем составе амидный фрагмент и являющихся структурными блоками различных фармацевтических препаратов, агрохимикатов и других биологически активных соединений. Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска и разработки одностадийных, малоотходных, экономически приемлемых способов получения востребованных соединений, содержащих амидные группы, и также подтверждается поддержкой грантами РФ № 19-13-00016, № 22-13-00017 и МК-1453.2021.1.3. Ценность работы, состоит в том, что автором - органиком-синтетиком использован мощный инструмент – электросинтез, который относят к «зеленым» атом-экономным и экологичным методам синтеза сложных органических структур.

Для достижения поставленной цели – разработка метода электрохимического синтеза N-ариламидов и N-бензиламидов путем анодной функционализации различных ароматических соединений нитрилами – автором было проведено исследование электрохимических свойств исходных ароматических субстратов; оптимизация условий электросинтеза; изучение влияния природы амидирующего агента (нитрил, аминокислота) на селективность и выход целевого продукта; осуществлены препаративные электросинтезы; проведен анализ возможных интермедиатов с помощью ЭПР-спектроскопии, циклической вольтамперометрии и квантовохимических расчетов; предложен механизм реакции.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации, изложенные в автореферате, несомненно, имеют научную новизну, в полной мере обоснованы и подтверждены результатами теоретического анализа и большим объемом экспериментальных данных, полученных при помощи современных физико-химических методов исследования (ЦВА, ЭПР, РСА, ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения). Научная новизна в области органической химии, прежде всего, заключается в разработке нового метода C-N-функционализации широкого спектра ароматических соединений с получением амидов в присутствии нитрилов. Автором также предложен механизм реакции через образование гидроксильных радикалов на аноде, которые в свою очередь реагируют с нитрилом с образованием неустойчивого интермедиата, далее взаимодействующего с ароматическим субстратом с образованием амида.

Результаты диссертационной работы имеют практическую ценность: разработанный электрохимический метод позволяет получать различные N-ариламиды и N-бензиламиды, в том числе практически значимые (ацетанилид, парацетамол, пропанил) в одну стадию в мягких условиях, без использования дорогостоящих катализаторов, окислителей и кислот. На примере ацетанилида и N-(2,5-бис(трифторметил)фенил)ацетамида продемонстрирована масштабируемость разработанного нового электрохимического метода.

Основные научные результаты диссертационной работы представлены в 4 печатных работах в рецензируемых научных журналах, входящих в рекомендованный перечень Минобрнауки России и международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Scienc, а также прошли апробацию и доложены на 24 всероссийских и международных конференциях.

Текст автореферата изложен логично, понятным научным языком. Автореферат диссертации оформлен в соответствии с требованиями, предъявляемыми к научным

текстовым документам. Но к тексту автореферата имеются следующие вопросы и замечания:

1. В качестве одного из основных регулируемых параметров электролиза автор указывает силу тока, в то время как общепринятой характеристикой скорости электрохимического процесса выступает плотность тока.

2. Какова роль катода в электрохимическом синтезе нитрилов? Автором установлено, что в разделенной электрохимической ячейке при использовании аминокислоты в качестве субстрата и бромида калия в качестве источника медиатора не происходит образование соответствующего нитрила (Табл.3, оп. 10), в то время как в неразделённой ячейке продукт (в частности, бензонитрил) образуется с высоким выходом – 94-98 % (Табл.3, оп. 5, 7).

3. В автореферате также имеются некоторые опечатки: таблица 1 – «подбор условий электроокисление»; рисунок 1 – «рабочий углерод - СУ», количество пропущенного электричества обозначено буквой Ф вместо F.

В заключение необходимо отметить, что возникшие вопросы и замечания не носят критический характер и не снижают общую положительную оценку работы.

Диссертация Кононова А.И. «Электросинтез N-ариламидов и N-бензиламидов в условиях анодного окисления с участием нитрилов» соответствует пунктам 1-3 и 7 паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия. Диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором на высоком научном уровне, отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, в том числе п. 9, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Кононов Александр Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Кандидат технических наук
(05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии)
доцент, к.т.н., доцент кафедры
«Химические технологии»
Южно-Российского государственного
политехнического университета (НПИ)
им. М.И. Платова

_____ Кашпарова Вера Павловна

28.10.2024

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова» (ЮРГПУ (НПИ))

Адрес: 346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132.

Тел.: 8(863)5255339.

E-mail: dekanat.htf@mail.ru

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с работой диссертационного совета

_____ Кашпарова В.П.

28 октября 2024 г.

Подпись Кашпаровой В.П. заверяю:
Учёный секретарь ученого совета ЮРГПУ (НПИ)

_____ Холодкова Н.Н.