

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

Амидная группа содержится во многих ароматических и гетероароматических соединениях, которые широко используются в качестве субстратов в органическом синтезе и органокатализаторов, а также активно используются в медицинской химии и агрохимии. Разработка эффективных методов проведения реакций прямой C-N функционализации (не только с точки зрения высоких выходов продуктов, а также в соответствии с требованиями экологической приемлемости, атом-экономии и малоотходности) является перспективным направлением «зеленой» химии. Традиционные способы получения амидов представляют собой многостадийные и длительные процессы, которые сопровождаются образованием большого количества побочных продуктов. В электрохимических методах образования C-N связи амидной группы в основном применяются амиды или амины в качестве амидирующих реагентов. Применение нитрилов в качестве данных реагентов малоизучено. Автор в настоящей работе предлагает эффективные электрохимические методы синтеза *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов путем одностадийного сочетания ароматических субстратов с нитрилами в мягких условиях, которые также являются атом-экономными и экологически приемлемыми процессами, что соответствует критериям «зеленой» химии. Это обуславливает актуальность диссертационной работы Кононова Александра Игоревича.

Целью данной работы стала разработка электрохимического метода синтеза *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов путем окислительной функционализации ароматических C(sp²)-H и бензильных C(sp³)-H связей нитрилами в мягких условиях, без использования металлокатализаторов и окислителей.

Поставленная в работе **проблема** потребовала решения ряда экспериментальных задач, которые были связаны как с подбором и оптимизацией условий электрохимического синтеза, так и с экспериментальной оценкой возможности использования различных амидирующих реагентов (нитрилы, аминокислоты), селективности процессов и выходов продуктов. Автор успешно решил эти задачи.

Научная новизна и теоретическая значимость работы заключается в разработке нового одностадийного электрохимического метода синтеза *N*-ариламидов и *N*-

бензиламидами, основанного на функционализации C(sp²)-H и C(sp³)-H связей широкого спектра ароматических производных нитрилами RCN (R = Me, Et, Ph). На основании данных препаративного электросинтеза, циклической вольтамперометрии, исследований ЭПР в присутствии спиновой ловушки и квантово-химических расчетов диссертантом установлено, что электроокисление ароматических субстратов в ацето- и пропионитриле до анилидов протекает через образование гидроксильных радикалов на аноде, которые в свою очередь реагируют с нитрилом с образованием реакционноспособного неустойчивого интермедиата, который далее взаимодействует с ароматическим субстратом.

Практическая значимость работы связана, прежде всего, с тем, что проведенные исследования позволили разработать новый эффективный метод электрохимического синтеза различных *N*-ариламидами и *N*-бензиламидами, в том числе промышленно значимые ацетанилид (пластификатор, ингибитор коррозии, добавка в топливо), парацетамол (фармпрепарат), пропанил (гербицид) в одну стадию при комнатной температуре, без использования дорогостоящих катализаторов, окислителей и кислот.

Достоверность всех экспериментальных данных не вызывает сомнения, так как они получены на базе современных теоретических представлений органической химии, а также с использованием комплекса инструментальных методов синтеза и исследования органических соединений, выполненных на приборах и оборудовании мирового уровня.

Достоинством работы, на мой взгляд, является серьезная теоретическая и экспериментальная проработка возможных путей реакции комплексом физико-химических методов (ЭПР, циклическая вольтамперометрия, квантовохимические расчеты).

По содержанию автореферата у меня появились следующие вопросы:

– В таблице 1 (опыт 5) указано, что без содержания H₂O в стандартных условиях проведения реакции не образуется продукт **2a**. Наблюдали образование других продуктов в данных условиях?

– Автор указывает, что замена RuHBF₄ на Et₄NBF₄ или Bu₄NBF₄ не сильно влияет на выход **2a** (Таблица 1, опыт 7-8), тогда как электролиты Et₄NBr и Et₄NCl оказались менее эффективными для данной реакции (Таблица 1, опыт 9-10), что привело к существенному снижению выхода **2a**. В этом случае низкий выход продукта **2a** наблюдается из-за побочных процессов или низкой скорости реакции, которая не прошла в течение указанных 6 часов?

– В результате окисления метилсалицилата **1x** и этилсалицилата **1y** как в MeCN, так и в EtCN происходит образование соответствующих продуктов двух типов: анилидов

и бензоксазолов (Схема 2). При пропускании большего количества электричества (4.8 Ф) преимущественно образуются бензоксазолы. Остается непонятным, увеличили силу тока и за более короткое время провели реакцию или сохранили стандартную силу тока (35 мА) и увеличили время выдержки реакционной массы?

В целом, автореферат диссертации производит благоприятное впечатление. Полученные результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области электрохимического органического синтеза. По диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК.

Диссертация отвечает требованиям, п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 №335, от 02.08.2016 №748), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Кононов Александр Игоревич, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Кандидат химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия»,
доцент кафедры «Органическая химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Никеров Дмитрий Сергеевич

«11» ноября 2024 г.

Д.С. Никеров

Контактные данные:

Телефон: 8(846) 332-21-22

Адрес электронной почты: d.nikerov@mail.ru

Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244