

Отзыв

на автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

КОНОНОВА Александра Игоревича

«ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ *N*-АРИЛАМИДОВ И *N*-БЕНЗИЛАМИДОВ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ НИТРИЛОВ»

по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Интерес к химии ароматических и гетероароматических соединений, содержащих в своем составе амидные фрагменты, обусловлен их широким применением в органическом синтезе, медицинской химии, химии материалов, агрохимии, катализе. Традиционные способы получения соединений с амидными фрагментами представляют собой процессы, сопровождающиеся образованием побочных продуктов и отходов, что при их масштабировании до промышленного уровня крайне негативно сказывается на окружающей среде. Органический электросинтез имеет ряд преимуществ: мягкие условия реакции (комнатная температура, атмосферное давление), одностадийность, электрон выступает в качестве «бесследного» реагента, что позволяет исключить использование в реакции сильных химических окислителей или оснований, благодаря чему сокращается количество побочных продуктов и отходов, загрязняющих окружающую среду. Электрохимические методы образования амидных C-N связей преимущественно основаны на использовании амидов или аминов в качестве амидирующих реагентов, при этом примеров окислительной функционализации ароматических C(sp²)-H связей с образованием *N*-ариламидов известно крайне мало, более того, они ограничены лишь определенными субстратами и требуют жестких условий. Целью диссертационной работы Кононова Александра Игоревича является 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, установление механизма процесса комплексом физико-химических методов. Поставленная в работе задача успешно выполнена.

В ходе проведенного исследования Александром Игоревичем были разработаны новые электрохимические методы синтеза *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов с высокими выходами непосредственно из ароматических субстратов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями с использованием нитрилов и воды в качестве источника амидного фрагмента. Проведено исследование пути протекания процесса. С использованием данных препаративного электросинтеза, циклической вольтамперометрии, ЭПР в присутствии спиновой ловушки и квантово-химических расчетов обоснован процесс,

начинающийся с образования гидроксильных радикалов, которые реагируют с нитрилом, а затем присоединяются к ароматическим субстратам с образованием *N*-ариламидов. Найдено, что ароматические соединения, которые окисляются при анодных потенциалах меньших, чем +2 В (отн. Ag/AgCl), или имеют атомы брома или йода в ароматическом кольце, при анодном окислении в ацетонитриле вступают в реакцию гомосочетания с образованием биариллов. Показано, что аминокислоты являются подходящими прекурсорами для одnoreакторного получения различных *N*-бензиламидов путем электрохимического сочетания с ароматическими субстратами, содержащими в своем составе метильный заместитель. Обнаруженные реакции протекают при комнатной температуре, в отсутствие внешних окислителей, оснований и металлов-катализаторов.

Диссертационная работа Кононова Александра Игоревича является высококлассной работой, выполненной в области органической химии и органической электрохимии с привлечением современных инструментальных методов анализа сложных структур и путей протекания электрохимических процессов. Важнейшими результатами работы служат открытый одностадийный синтез *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов из ароматических соединений в мягких электрохимических условиях с использованием нитрилов и воды, разработанный синтез биариллов (димеров) путем прямого электроокисления ароматических субстратов, предложенный электрохимический одnoreакторный синтез *N*-бензиламидов с использованием аминокислот как источника амидного фрагмента. Выводы связаны с поставленной в работе задачей и с полученными результатами, они не вызывают сомнений. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых международных журналах высокого уровня, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в библиографических базах данных, и тезисы 24-ти докладов.

Стоит подчеркнуть высокий уровень и многоплановость выполненной работы: в ней решены актуальные задачи в области органической химии, выполнен ряд сложных физико-химических исследований, имеющих самостоятельную ценность, продемонстрирована масштабируемость нового атом-экономичного метода синтеза *N*-ариламидов, что было показано на примере ацетанилида и *N*-(2,5-бис(трифторметил)фенил)ацетамида. В целом работа заслуживает наивысшей оценки.

По тексту реферата можно сделать замечание, связанное с ошибочным изображением структур радикалов В и С на рисунке 3; эти структуры должны быть электронейтральны и парамагнитны, нитроксильная группа должна быть представлена в них следующим образом: $>N-O\cdot$. Кроме того, имеется вопрос. Автор считает ЭПР активной формой только структуры А (рис. 2), В и С (рис. 3)? Являются ли ЭПР активными соответствующие им резонансные структуры?

Заключение:

Представленные в автореферате материалы диссертационной работы «ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ N-АРИЛАМИДОВ И N-БЕНЗИЛАМИДОВ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ НИТРИЛОВ» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г. и Постановления Правительства Российской Федерации № 1786 от 26.10.2023 г. и № 62 от 25.01.2024), а ее автор, Кононов Александр Игоревич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.

e-mail: ikk@ioc.ac.ru

И. К. Коршевец

28 октября 2024 г.

