

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

Ароматические и гетероароматические соединения, содержащие амидные фрагменты, широко применяются в органическом синтезе, медицинской химии, химии материалов, агрохимии, катализе. Амидная группа – одна из наиболее важных в структуре белков, пептидов и многих других биологически значимых соединений. Значимость соединений, содержащих амидные фрагменты (анилиды, *N*-бензиламиды) очевидна, а поиск новых малостадийных и малоотходных селективных способов их получения в мягких условиях остается актуальной задачей для химиков-синтетиков.

Диссертационная работа Кононова А.И., посвященная разработке электрохимического метода синтеза *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов путем окислительной функционализации ароматических $C(sp^2)-N$ и бензильных $C(sp^3)-N$ связей нитрилами в мягких условиях, без использования металлокатализаторов и окислителей и установлению механизма процесса комплексом методов, выполнена именно в этой актуальной области.

Диссертационная работа обладает **научной новизной, теоретической и практической значимостью.**

Кононов А.И. разработал новый одностадийный электрохимический метод синтеза *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов, основанный на функционализации $C(sp^2)-N$ и $C(sp^3)-N$ связей широкого спектра ароматических производных нитрилами RCN ($R = Me, Et, Ph$) и водой, используемых в качестве источника амидного фрагмента. Метод отличают проведение в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление, отсутствие металлокатализаторов, кислот и дополнительных реагентов). Ацетанилид и пропанил ранее получить в подобных условиях не удавалось. Автор на основании данных препаративного электросинтеза, циклической вольтамперометрии, исследований ЭПР в присутствии спиновой ловушки и квантово-химических расчетов предположил, 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. Кононов А.И. продемонстрировал, что процесс анодного окисления ряда ароматических субстратов, которые окисляются легче, чем +2 В, либо имеют объемные атомы брома или иода в ароматическом кольце (бромбензол, иодбензол, 1,3-дибромбензол, 1,4-дибромбензол), приводит к образованию продуктов С-С сочетания – биариллов; и показал, что аминокислоты являются подходящими прекурсорами для получения различных *N*-бензиламидов путем электрохимического сочетания с ароматическими субстратами, содержащими метильный заместитель. Соискатель впервые синтезировал и охарактеризовал 49 новых соединений; всего синтезировано 124 соединения, в том числе те, которые ранее не удавалось получать напрямую из ароматических прекурсоров замещением водорода ароматических С-Н связей.

Кононовым А.И. выполнен значительный объем экспериментальной работы с использованием современных физических и физико-химических методов исследования структуры и свойств веществ: спектроскопия ЯМР и ЭПР, РСА, ЦВА, масс-спектрометрия.

К достоинствам работы следует отнести использование квантово-химических расчетов, что позволило детально изучить механизм электроокислительного амидирования. Результаты исследований широко представлены в печати (4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ) и прекрасно апробированы на конференциях различного уровня (24 тезиса докладов). О значимости выполненных исследований свидетельствует поддержка грантами РФ.

По автореферату диссертации имеются замечания, в целом не влияющие на общую положительную оценку работы. i) Автор пишет: «Целью настоящей работы является ... комплексом физико-химических методов (ЭПР, циклическая вольтамперометрия, квантово-химические расчеты). Однако, теоретические расчеты не являются физическим методом. ii) В химической литературе принято писать «иод», а не «йод».

Считаю, что по актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Кононов Александр Игоревич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Профессор кафедры физической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»,
доктор химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия),
профессор

Верещагина Яна Александровна
06.11.2024 г.

КФУ, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008. Тел. (843)2337606; e-mail: jveresch@kpfu.ru

