

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 20 ноября 2024 г., протокол № 34

о присуждении **Кононову Александру Игоревичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электросинтез *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов в условиях анодного окисления с участием нитрилов» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 19 сентября 2024 года, протокол № 29, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, Кононов Александр Игоревич, 22.09.1997 года рождения, в 2020 г. окончил специалитет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по направлению 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия; с 2020 по 2024 год обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ

ВО КНИТУ) по научной специальности 1.4.3. Органическая химия. С 2017 по 2020 год соискатель Кононов А.И. работал в должности старшего лаборанта, а с 2020 года и по настоящее время является младшим научным сотрудником лаборатории электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

Диссертация выполнена на кафедре органической химии ФГБОУ ВО КНИТУ и в лаборатории электрохимического синтеза ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Будникова Юлия Германовна**, главный научный сотрудник лаборатории электрохимического синтеза ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО КНИТУ.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Бурилов Владимир Александрович**, профессор кафедры органической и медицинской химии ФГАОУ ВО КФУ,

кандидат химических наук, **Крылов Игорь Борисович**, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах официальных оппонентов имеются следующие замечания:

Бурилов В.А.: *1) Имеются замечания по представлению спектров ЯМР; 2) В экспериментальной части указываются условия для эксперимента по определению кинетического изотопного эффекта, однако в обсуждении результатов эти данные нигде не используются.*

Крылов И.Б.: *1) Фраза «Традиционные способы получения ариламидов представляют собой длительные процессы, протекающие при высокой температуре, а также подразумевают использование аминов или амидов в*

качестве амидирующих реагентов» не совсем точна, т.к. получение ариламинов не обязательно подразумевает создание связи C-N на стадии образования амидного фрагмента; 2) При сопоставлении спектров ЭПР на стр. 51 (рис. 2.4.1) и стр. 52 (рис. 2.4.2) возникает вопрос, чем именно обусловлено наблюдение разных аддуктов.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования **Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова** – в своем положительном заключении, подписанном доктором химических наук, профессором Магдесиевой Татьяной Владимировной, отметила в качестве замечаний 1) *Отсутствие обсуждения влияния количества пропущенного электричества на выходы целевых соединений в первых двух разделах Обсуждения результатов;* 2) *Использование электродов различной природы при регистрации ЦВА-грамм и препаративного электролиза;* 3) *Отсутствие в экспериментальной части информации о получении кристаллов соединений для рентгеноструктурного анализа.* Сделанные замечания являются частными и не снижают общей ценности работы. В отзыве также указано, что «синтетические подходы к новым N-арил и N-бензиламидам, предложенные в работе, достаточно универсальны и перспективны; они могут быть использованы для широкого круга субстратов. Это важный результат, подчеркивающий научную и практическую значимость диссертационной работы». «При исследовании реакций анодного амидирования ароматических соединений автором был обнаружен побочный процесс димеризации с образованием биариллов. Автор «не отмахнулся» от этого нежелательного процесса, а провел дополнительное исследование, которое позволило ему очертить круг субстратов, для которых димеризация становится практически значимым электросинтетическим процессом».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в области синтетической органической химии, обосновывался их публикационной активностью в рамках данной

тематики и способностью предоставить профессиональную оценку новизны, практической и теоретической значимости рассматриваемой диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 12 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

1) д.х.н., профессора Левина О.В. (Санкт-Петербургский государственный университет), в качестве замечаний отмечено: 1) отсутствие в таблицах потенциалов окисления для некоторых соединений, что снижает полное представление о редокс-процессах, протекающих при синтезе; 2) в обсуждении механизма окисления воды и других известных соединений (стр. 12) не учтены многочисленные литературные данные по этим процессам, что может вызвать вопросы у читателей;

2) д.х.н. Третьякова Е.В. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), отзыв содержит 1) замечание об ошибочном изображении структур радикалов В и С на рис. 3, эти структуры должны быть электронейтральны и парамагнитны, и 2) вопрос о том, являются ли ЭПР-активными соответствующие интермедиамам А (рис. 2), В и С (рис. 3) резонансные структуры;

3) д.х.н., доцента Вараксина М.В. и к.х.н. Хасанова А.Ф. (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина), отзыв без замечаний;

4) д.х.н., профессора Берберовой Н.Т. и к.х.н. Бурмистровой Д.А. (Астраханский государственный технический университет), отзыв содержит вопрос, имеет ли принципиальное значение величина эквивалентной концентрации электролита относительно субстрата;

5) к.х.н. Виль В.А. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), в качестве замечаний отмечено: 1) не указан метод разделения образующихся орто-, мета-, пара- изомеров соединения 2b-a; 2) добавление бензола к системе ацетонитрил/вода/спиновая ловушка приводит к значительному изменению характера сигнала ЭПР, однако, на схемах 2 и 3

влияние бензола не отражено; 3) использование электродов различной природы при регистрации ЦВА-грамм и препаративного электролиза;

6) к.т.н. Кашпаровой В.П. (Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова); *в качестве замечаний отмечено, что в качестве одного из основных регулируемых параметров электролиза автор указывает силу тока, в то время как общепринятой характеристикой скорости электрохимического процесса выступает плотность тока;*

7) д.т.н., профессора Жуковой И.Ю. (Донской государственный технический университет), *в качестве замечаний отмечено 1) для электрохимического синтеза технологический параметр, определяющий скорость электрохимической реакции, - это плотность тока, но автор в условиях синтеза приводит только значения силы тока в мА (стр. 7, 18, 19); 2) отсутствует объяснение, почему увеличение тока снижает выход продукта (табл. 1, стр. 7); 3) не описана роль катода в предлагаемых электроорганических превращениях без разделения катодного и анодного пространств*

8) д.х.н., член-корр. РАН Дильмана А.Д. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), *отзыв без замечаний.*

9) к.х.н. Никерова Д.С. (Самарский государственный технический университет), *отзыв содержит вопросы: 1) наблюдалось ли образование других продуктов без содержания воды в стандартных условиях проведения реакции? 2) С чем связан низкий выход продукта 2a при использовании электролитов Et_4NBr и Et_4NCl ?*

10) д.х.н. профессора Верещагиной Я.А. (Казанский (Приволжский) федеральный университет), *отзыв содержит замечание о том, что методы квантовохимических расчетов не следует относить к физическим методам исследования;*

11) д.х.н., профессора РАН Чернышева В.М. (Сколковский институт науки и технологий), *отзыв содержит замечание об отсутствии в*

автореферате информации о выходах по току полученных продуктов и общей оценки эффективности разработанных процессов с учетом затрачиваемой электроэнергии;

12) д.х.н. Золотухиной Е.В. (Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук), *отзыв содержит замечание об отсутствии обсуждения возможного каталитического влияния платиновых электродов, используемых при синтезе, т.е. сохранится ли выход и найденные закономерности синтезов при замене платины на иной инертный электрод.*

Соискатель является соавтором 11 статей, из них по теме диссертации – 4 статьи, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, в анализе литературных данных и обобщении полученных результатов. Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Strekalova, S. Acetonitrile and benzonitrile as versatile amino sources in copper-catalyzed mild electrochemical C–H amidation reactions / S. Strekalova, **A. Kononov**, I. Rizvanov, Y. Budnikova // RSC Adv. – 2021. – Vol. 11. – №. 59. – P. 37540-37543.

2. Strekalova, S. Amino acids in electrochemical metal-free benzylic CH amidation / S. Strekalova, **A. Kononov**, Y. Budnikova // Tetrahedron Lett. – 2022. – Vol. 102. – Art. 153917.

3. Strekalova, S. Electrochemical Approach to Amide Bond Formation / S. Strekalova, **A. Kononov**, V. Morozov, O. Babaeva, E. Gavrilova, Y. Budnikova // Adv. Synth. Catal. – 2023. – Vol. 365. – №. 19. – P. 3375-3381.

4. **Kononov, A.** C–C and C–N bond formation in electro-oxidation reactions of aromatic compounds / A. Kononov, S. Strekalova, E. Kobeleva, G. Savelyev, A.

Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- 1. Разработан новый** одностадийный электрохимический метод синтеза *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов, основанный на функционализации с участием $C(sp^2)$ -H и $Ar-C(sp^3)$ -H связей широкого спектра ароматических производных нитрилами RCN (R = Me, Et, Ph), используемых в качестве источника амидного фрагмента. Преимуществами метода являются мягкие условия (комнатная температура, нормальное давление), проведение процесса в отсутствие металлокатализаторов, кислот и дополнительных реагентов (окислителей, восстановителей).
- 2. На основании данных** препаративного электросинтеза, циклической вольтамперометрии, ЭПР в присутствии спиновой ловушки и квантово-химических расчетов **предложена** схема процесса, начинающегося с образования гидроксильных радикалов, которые реагируют с нитрилом с образованием реакционноспособного интермедиата, который далее взаимодействует с ароматическим субстратом с образованием продукта *N*-ариламида.
- 3. Впервые продемонстрировано**, что ароматические субстраты, которые окисляются при анодных потенциалах менее чем +2 В (метоксибензол, 1,3,5-триметоксибензол, нафталин, 2,6-диметилнафталин, антрацен, *N,N*-диметиланилин), или имеют атомы брома или йода в ароматическом кольце (бромбензол, йодбензол, 1,3-дибромбензол, 1,4-дибромбензол) в ходе анодного окисления образуют продукты C-C сочетания – биарилы.

4. **Показано**, что аминокислоты являются подходящими прекурсорами для однореакторного получения различных *N*-бензиламидов путем электрохимического сочетания с ароматическими субстратами, содержащими в своем составе метильный заместитель.

Теоретическая значимость исследования. Получены данные о редокс-свойствах, потенциалах окисления широкого ряда замещенных ароматических субстратов. На основании данных препаративного электросинтеза, физико-химических методов (циклическая вольтамперометрия, ЭПР в присутствии спиновой ловушки) и квантово-химических расчетов установлено, что процесс амидирования начинается с образования гидроксильных радикалов на аноде, которые реагируют с нитрилом с образованием реакционноспособного интермедиата, который далее взаимодействует с ароматическим субстратом с образованием продукта *N*-ариламида.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработан новый электрохимический метод синтеза *N*-ариламидов и *N*-бензиламидов непосредственно из ароматических субстратов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями с использованием нитрилов в качестве источника амидного фрагмента без использования металлов, окислителей и кислотных добавок. Предложенный в работе метод позволяет получать практически значимые соединения: ацетанилид (пластификатор, ингибитор коррозии, добавка в топливо), парацетамол (фармпрепарат), пропанил (гербицид). Продемонстрирована масштабируемость нового атом-экономичного метода синтеза *N*-ариламидов, что было показано на примере ацетанилида, *N*-(2,5-бис(трифторметил)фенил)ацетамида.

Продемонстрировано, что ароматические соединения, которые окисляются при анодных потенциалах менее, чем +2 В (отн. Ag/AgCl), либо

имеют атомы брома или йода в ароматическом кольце, в ходе анодного окисления в ацетонитриле вступают в реакцию гомосочетания с образованием биариллов.

С использованием разработанного метода синтезировано и охарактеризовано *49 новых соединений*. Всего синтезировано 124 соединения, в том числе такие, которые ранее не удавалось получать напрямую из ароматических прекурсоров замещением водорода ароматических С-Н связями.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Достоверность результатов проведённых исследований обеспечена использованием большого набора физических методов исследования: ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР-спектроскопии, двумерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, циклической вольтамперометрии, электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа, и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя заключается в изучении и обобщении литературы по теме диссертации, участии в постановке задач, планировании и проведении экспериментов, анализе полученных данных и формулировании выводов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы и представлении докладов на конференциях различного уровня. Вся экспериментальная часть работы выполнена лично автором или при его непосредственном участии.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 20 ноября 2024 года диссертационный совет принял решение присудить **Кононову Александру Игоревичу** ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия за решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития органической химии, а именно: разработку нового подхода к

синтезу *N*-арилмидов и *N*-бензиламидов напрямую из ароматических субстратов в мягких условиях электрохимического синтеза с использованием нитрилов в качестве источника амидного фрагмента.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель совета

д.х.н., академик РАН

Олег Герольдович Синяшин

Ученый секретарь совета

к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

20.11.2024