

О Т З Ы В
на автореферат диссертационной работы
Кузьмина Антона Васильевича
на тему:

«Теоретическое и экспериментальное изучение генерации
сульфонилнитренов и их взаимодействия с олефинами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Несмотря на более чем вековую историю химии нитренов, они изучены недостаточно полно по сравнению с их аналогами. Монография «Nitrenes and Nitrenium Ions», охватывающая широкий круг публикаций в указанной области исследований, вышла совсем недавно, в 2013 году.

Нитрены – соединения одновалентного атома азота (15 группа), которые формально относятся к азотистым аналогам карбенов - соединений двухвалентного атома углерода (14 группа). Оба класса соединений являются интермедиатами с крайне высокой реакционной способностью. Если соединения низковалентного углерода хорошо изучены и в последние десятилетия благодаря удивительным успехам в поисках изощрённых методов синтеза удалось продлить время жизни молекул за счет термодинамических и кинетических факторов и даже получить устойчивые при обычных условиях двухкоординированные карбены, то относительно нитренов подобных успехов нет. Это связано с тем, что для нитренов первый способ стабилизации основного состояния – *кинетический* (стерически перегруженный заместитель) невозможен из-за наличия только одного заместителя у атома азота, а второй – *термодинамический*, основанный на эффектах сопряжения или на использовании различных дополнительных координационных взаимодействий, является недостаточным. Поэтому нитрены являются значительно более неустойчивыми интермедиатами, чем карбены, и изучение их физико-химическими методами возможно только в условиях или матричной изоляции (при температуре жидкого гелия) или очень короткого времени регистрации (от 10^{-9} до 10^{-12} секунды).

Для исследования короткоживущих частиц с такими временами жизни имеются специальные экспериментальные методы. Исторически появление очередной возможности наблюдения более короткоживущего интермедиата зависело от усовершенствования физических методов регистрации, которые развиваются скачкообразно и в настоящее время достигли интервала наблюдения: пикосекунды (10^{-12}).

Успех автора и актуальность его работы предопределили два обстоятельства:

1. Выполнены достаточно сложные спектроскопические исследования интермедиатов на современном оборудовании с пико-секундным разрешением и применением лазерной техники.
2. Изученные соединения – сульфонилнитрены – отличаются от других нитренов тем, что сульфонильная группа обладает одновременно двумя ярко выраженными свойствами – высокой электроотрицательностью и большой поляризуемостью. Прежде всего, эти параметры определяют энергию синглет-триплетного расщепления и, следовательно, степень устойчивости и реакционную способность интермедиатов.

Таким образом, буквально на пределе возможного получены абсолютно новые спектроскопические и кинетические данные как для интермедиатов при синтезе сульфонилнитренов, так и их реакций с олефинами. Установлены экспериментальные параметры для синглетных и триплетных состояний, а также для динамических процессов их превращений. Эти количественные характеристики нитренов сопоставлены с данными квантово-химических

расчетов. В данной работе получены недоступные ранее результаты, которые расширяют понимание электронного строения нестабильных нитренов и заслуживают самой высокой оценки.

В качестве замечания следует отметить следующее. В разделе «основное содержание работы» обсуждается влияние заместителей на основное и возбужденное состояния карбенов. Эта тема широко и достаточно подробно изучена в литературе как экспериментально, так и теоретически с применением самых точных расчетов. Поэтому полученные автором результаты по карбенам не представляют интереса для специалистов. Эта часть текста искусственно включена в обсуждение только как изоэлектронные аналоги нитренов. Однако механизмы влияния заместителей на мультиплетность карбенов и нитренов совершенно различны и не сопоставимы. По этой причине в тексте автореферата (возможно, и в диссертации) нет даже упоминания ни об одной сравнительной характеристике для двух классов соединений. Поэтому включение карбенов в выводы работы под №3 не является обоснованным. Карбены можно было бы убрать из автореферата без какой-либо потери высокой значимости работы.

Основные результаты исследований достаточно полно отражены в 5 печатных работах в престижных зарубежных журналах, а также в 2 докладах на всероссийских конференциях.

Автореферат диссертации и опубликованные статьи полностью отражают содержание диссертации. диссертационная работа выполнена на высоком современном экспериментальном уровне, и её автор является высококвалифицированным специалистом в избранной области. В целом, на основании вышеизложенного считаю, что диссертация Кузьмина Антона Васильевича несомненно является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области химии сульфонилнитренов и полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Кузьмин Антон Васильевич заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - «Органическая химия»

Ведущий научный сотрудник лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов ИОХ РАН,
доктор химических наук


Е. Н. Тантура

10 октября 2016 г.

Ленинский проспект, д. 47, Москва, 119991
(499)135-87-84
tandura@yandex.ru

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

Подпись д.х.н. С. Н. Тантуры заверяю
Ученый секретарь к.х.н.

И.К. Корнивец

