

Отзыв

официального оппонента доктора химических наук, профессора Грицан Нины Павловны на диссертационную работу **КУЗЬМИНА АНТОНА ВАСИЛЬЕВИЧА** «Теоретическое и экспериментальное изучение генерации сульфонилнитренов и их взаимодействия с олефинами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа Антона Васильевича Кузьмина посвящена экспериментальному исследованию механизма первичных процессов в фотохимии сульфонилазидов и теоретическому анализу процессов генерации и реакционной способности большой серии сульфонилнитренов. Для исследования первичных процессов с участием сульфонилазидов и соответствующих сульфонилнитренов автором использована сверхбыстрая время-разрешенная ИК спектроскопия (время разрешения около 100 фс или 10^{-13} с). Привлечение для анализа экспериментальных данных результатов квантово-химических расчетов позволило автору предложить и обосновать адекватную схему первичных процессов. Кроме того, автором проведены теоретические исследования возможности термической генерации серии сульфонилнитренов ($\text{RSO}_2\text{-N}$) с использованием различных классов предшественников, а также изучить влияние заместителей (R) на реакционную способность данного класса нитренов.

Исследование путей генерации и реакционной способности интермедиатов химических реакций является одним из важнейших направлений современной физической и органической химии. Это связано, как с необходимостью понимания механизмов химических процессов, что важно для их эффективного использования, так и с колоссальным развитием современных спектроскопических методов с высоким временным разрешением вплоть до аттосекунд (10^{-18} с). Существенный прогресс в детальном понимании механизмов химических реакций произошел в

последние два десятилетия также благодаря впечатляющему развитию расчетной квантовой химии, что непосредственно связано с бурным развитием микроэлектроники и вычислительной техники. Поэтому диссертационная работа А.В. Кузьмина, в которой установлен механизм фотогенерации сульфонилнитренов из сульфонилазидов, проанализированы процессы термической генерации и реакционная способность серии сульфонилнитренов, выполнена на современном уровне, вносит заметный вклад в развитие данной области и, несомненно, является актуальной.

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, в котором сформулированы основные результаты и выводы, и списка цитируемой литературы, включающего 217 наименований. Работа изложена на 141 странице, содержит 56 рисунков и 10 таблиц.

В первой главе (литературном обзоре) рассмотрены имеющиеся литературные данные по электронной структуре, спектроскопии и реакционной способности сульфонилнитренов, являющихся основным объектом исследований данной диссертации. Отдельно рассмотрены известные способы генерации сульфонилнитренов, а именно, термолиз и фотолиз различных классов соединений (соответствующих азидов, сульфилиминов и т.д.). В данной главе адекватно представлены история и современное состояние проблемы, процитированы основные работы, относящиеся к данной области. Квалифицированный анализ литературы позволил автору сформулировать задачи диссертационной работы. Имеющиеся по данной главе замечания касаются только некорректного использования терминов, например, «мономолекулярные кристаллы», «пиролиз в низкотемпературных матрицах», а на самом деле импульсный вакуумный пиролиз с матричной изоляцией продуктов.

Во второй главе представлены и обсуждены все полученные А.В. Кузьминым экспериментальные и теоретические результаты. Данная диссертация, несомненно, является комплексным исследованием, в котором

получен и проанализирован большой объем, как экспериментальных, так и теоретических результатов. Автор неплохо продумал подачу своего достаточно обширного материала. В первом разделе второй главы приведены результаты расчетов синглет-триплетных расщеплений (в основном гибридным методом теории функционала плотности) очень большого числа карбенов и нитренов и, в частности, серии сульфонилнитренов. Этот параграф является очень кратким изложением обзора, соавтором которого является А.В. Кузьмин. По моему мнению, диссертационная работа только бы выиграла, если бы данные по карбенам и нитренам, не принадлежащим к классу сульфонилнитренов, были исключены из рассмотрения.

Во втором разделе автор проанализировал результаты расчетов путей распада ряда предшественников (сульфонилазиды, производные сульфониламида, сульфониламидоброманы и иоданы) сульфонилнитренов на триплетной и синглетной (S_0) поверхности потенциальной энергии с образованием триплетных и синглетных нитренов, а также продуктов перегруппировки Курциуса. Установлено, что сульфониламидоброманы и иоданы являются перспективными источниками сульфонилнитренов.

Анализу проведенных автором расчетов методом ВЗЛҮР посвящены также два последних раздела (4-ый и 5-ый) диссертации А.В. Кузьмина. Автор рассмотрел присоединение ряда сульфонилнитренов (RSO_2N , $R = CH_3$, CF_3 , толил) в синглетном и триплетном состоянии к этилену (раздел 4), а также синглетного и триплетного трифторметилсульфонилнитрена к 1,3-бутадиену. Автором проанализированы различные типы реакций присоединения, а также отрыв атома водорода триплетными нитренами, проведены расчеты термодинамики и оценены сечения поверхностей потенциальной энергии рассмотренных реакций, обнаружены вторичные реакции первичных продуктов.

Наиболее важные и интересные результаты приведены в третьем разделе, посвященном экспериментальному исследованию первичных процессов при фотолизе п-бромфенил-, п-толил- и метилсульфонилазидов.

А.В. Кузьмину с соавторами удалось зарегистрировать нижнее возбужденное состояние п-бромфенилсульфонилазида, время жизни которого ~20 пикосекунд, и показать, что распад этого состояния приводит к образованию двух первичных частиц – синглетного нитрена и продукта перегруппировки Курциуса. Синглетный нитрен ($\tau \sim 1$ нс) также был зарегистрирован при фотовозбуждении п-толилсульфонилазида. Очень быстрое образование триплетного нитрена (~30 пс) обнаружено в случае метилсульфонилазида.

В третье главе (методическая часть) очень кратко, всего на четырех страницах, приведены основные экспериментальные и теоретические методики, используемые автором. По моему мнению, эта глава написана слишком кратко, не помешало бы привести некоторые детали, например, связанные с расчетом сечений бимолекулярных реакций сульфонилнитренов.

По теме диссертации опубликовано 5 статей в международных журналах, индексируемых в базах данных SCOPUS и Web of Science, и рекомендованных ВАК РФ, а также 2 тезиса докладов на всероссийских конференциях.

К наиболее важным результатам, определяющим научную новизну диссертации, относятся следующие результаты:

1. Установлены первичные фотофизические и фотохимические процессы при фотолизе п-бромфенил-, п-толил- и метилсульфонилазидов. Благодаря результатам исследований А.В. Кузьмина с соавторами и Я. Кубицки и М. Плаца (для 2-нафтилсульфонил азида, JACS, 2012, 134, 7036), механизм фотогенерации и дальнейших реакций первичных интермедиатов – продуктов перегруппировки Курциуса и синглетных нитренов, можно считать полностью установленным. Предложенный и обоснованный А.В. Кузьминым с соавторами механизм фотолиза сульфонилазидов имеет очень много общего с установленным недавно механизмом фотолиза карбонилазидов (JACS, 2011, 133, 9741; JPOC, 2012, 25, 693).

2. Расчетным путем проанализированы возможности термической генерации сульфонилнитренов из различных предшественников и показана

перспективность использования соответствующих сульфониламидоброманов и иоданов.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обусловлена грамотным использованием современных экспериментальных методик и программных пакетов, взаимной согласованностью экспериментальных данных и результатов теоретических расчётов, а также согласием полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Практическая значимость результатов состоит в установлении закономерностей влияния заместителей на генерацию и реакционную способность сульфонилнитренов, что способствует направленному синтезу новых соединений с заданными свойствами и совершенствованию процессов полимеризации и модификации свойств полимерных материалов.

Личный вклад автора диссертации состоит в участии в постановке всех задач и получении экспериментальных результатов, проведении всех квантово-химических расчетов, анализе полученных результатов, обсуждении результатов и формулировке выводов, написании и оформлении статей. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия. Основные выводы диссертации обоснованы.

Полученные А.В. Кузьминым результаты могут быть использованы при чтении соответствующих курсов лекций студентам химических факультетов ИГУ, МГУ, СПбГУ, НГУ, и др., а также в научных исследованиях, проводимых в институтах химического профиля: ИОХ РАН, НИОХ СО РАН, ИХКГ СО РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова РАН и др.

Диссертационная работа А.В. Кузьмина представляет собой цельное и законченное научное исследование, выполненное в рамках важного научного направления. В целом диссертационная работа ясно изложена, неплохо оформлена, но имеется ряд замечаний, а также пожеланий для дальнейшего развития данного направления:

1. Как уже было отмечено ранее в литературном обзоре иногда встречаются некорректные термины, которые являются неправильными переводами с английского.
2. Основные претензии связаны с первым разделом второй главы диссертации, который посвящен расчету синглет-триплетного (СТ) расщепления для карбенов и нитренов. Автор сразу сообщил, что все расчеты проведены с использованием теории функционала плотности (ТФП) в варианте гибридного метода B3LYP. Использование единого подхода по его мнению позволит проследить влияние заместителей на СТ расщепление. Однако для правильного описания электронной структуры синглетных нитренов использовать одно-детерминантные методы расчета, в том числе ТФП, не всегда корректно. В случае сульфонилнитренов, также как и карбонилнитренов, такие расчеты правомерны, так как данные синглетные нитрены имеют в структуре трехчленный цикл со слабой NO связью, и, следовательно, имеют закрытую электронную конфигурацию (closed-shell). В случае арил- и винилнитренов нижнее синглетное состояние имеет открытую электронную конфигурацию (open-shell) и не описывается одно-детерминантной функцией. Грубо оценить СТ расщепление можно при использовании ТФП и подхода нарушенной симметрии. В случае алкилнитренов два нижних электронных состояния описываются суммой и разностью двух конфигураций, однако простой ТФП расчет дает в этом случае разумную оценку расщепления при неверной волновой функции. Кроме того, этот раздел написан слишком кратко, даже по сравнению с соответствующей статьей автора. Понять происхождение ряда отрицательных значений СТ расщепления, а также выпадающих из общего ряда значений, удалось только прочитав оригинальную статью.
3. Аналогичное замечание относится также к расчету синглет-триплетных расщеплений для бирадикальных продуктов и радикальных пар, приведенных на рисунках 46 и 55, а также в Таблице 9.

Отмеченные замечания и недостатки не влияют на высокую и положительную оценку диссертационной работы и ни в коей мере не снижают научную и практическую значимость проведенных исследований. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация А.В. Кузьмина соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи установления механизма фотогенерации сульфонилнитренов из соответствующих азидов и предсказания их реакционной способности, что имеет значение для развития химии важного класса реакционных интермедиатов – нитренов, и для разработки методов направленного синтеза практически важных соединений. Автор диссертации Кузьмин Антон Васильевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заведующая лабораторией механизмов реакции
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химической
кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН
доктор химических наук,
профессор



Грицан Н.П.

Почтовый адрес: 630090 Новосибирск, Институтская, 3
Телефон: +7(383) 333-30-53
E-mail: gritsan@kinetics.nsc.ru

Подпись Н.П. Грицан удостоверяю:
Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химической
кинетики и горения им. В.В.Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

Д.ф.-м.н.
24 октября 2016



Какуткина Н.А.