

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
о диссертации КУЗЬМИНА Антона Васильевича
**«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.

Диссертационная работа Кузьмина А.В. посвящена изучению короткоживущих соединений формально одновалентного азота – нитренов, которые рассматриваются в качестве высокореакционных интермедиатов, активно используемых в органическом синтезе. Сложность прямого выделения и экспериментальной фиксации требует привлечения для их описания современных экспериментальных методик, включая лазерную нано- и фемтосекундную ИК спектроскопию, а также прецизионных методов квантовой химии; применение последних осложняется особенностями электронного строения нитренов. В диссертационном исследовании Кузьмина А.В. затронуты вопросы электронного строения нитренов с выраженными электроноакцепторными заместителями, возможности их получения из устойчивых и доступных соединений (прекурсоров), в том числе с учетом превращений этих прекурсоров по альтернативным каналам, а также механизмов их реакций с этиленом и бутадиеном. Эта проблематика обуславливает актуальность предпринятого исследования, а в сочетании с комплексным характером работы, сочетающей экспериментальное изучение генерации сульфонилнитренов из соответствующих азидов с применением метода лазерной фемтосекундной ИК спектроскопии с УФ облучением с достаточно полным анализом возможных превращений в рамках методов квантовой химии – его новизну и значимость.

Диссертация изложена на 141 странице текста, содержит 10 таблиц, 56 рисунков и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы, насчитывающего 217 наименований, и приложения.

Во введении дана общая характеристика работы, сформулирована ее цель, обозначена научная новизна, приведены сведения об апробации работы и личном вкладе автора. Первая глава представляет собой литературный обзор, во второй главе излагаются оригинальные результаты автора, в главе 3 описаны техника эксперимента и методика расчетов.

Первая глава посвящена анализу литературных данных в области спектроскопии и электронной структуры, методов генерации и реакционной способности сульфонилнитренов. Продемонстрирован нарастающий интерес

исследователей к изучению сульфонилнитренов, во многом обусловленный развитием экспериментальных методов (матрично-изоляционная ЭПР и ИК-спектроскопия, фемтосекундная ИК-спектроскопия) и вычислительных подходов современной квантовой химии. Отмечено, что различия в реакционной способности синглетных и триплетных форм нитренов позволяют получать широкий спектр продуктов превращений.

Во второй главе диссертации обсуждены полученные автором результаты изучения энергий синглет-триплетного расщепления в замещенных карбенах и нитренах в рамках методов квантовой химии, теоретического исследования формирования сульфонилнитренов из прекурсоров различной природы (азиды, *N*-галоген-сульфонамиды и их соли, *N*-гидроксисульфонамиды, а также сульфонилимино-λ3-иоданы и –броманы) и механизмов реакций сульфонилнитренов в синглетном и триплетном состоянии с этиленом и 1,3-бутадиеном, а также экспериментального изучения генерации сульфонилнитренов из азидов с применением фемтосекундной времязрешенной ИК спектроскопии.

В первом разделе этой главы предпринята попытка в рамках единого подхода B3LYP/6-31+G* оценить энергии синглет-триплетного расщепления в рядах замещенных карбенов и нитренов. Вообще говоря, необходимость рассмотрения карбенов в работе обоснована достаточно слабо и выглядит не вполне логично в контексте поставленной задачи анализа реакционной способности нитренов. Тем не менее, на основе этих расчетов демонстрируется достаточно хорошее согласие результатов используемого далее в работе метода DFT B3LYP/6-31+G* с данными более точного (но значительно более затратного) метода связанных кластеров CCSD(T) и базиса aug-cc-pVTZ. В то же время автору, на мой взгляд, не удастся в достаточной степени обосновать достаточность B3LYP/6-31+G* для описания нитренов. В частности, вызывает сомнение использование в состоянии с закрытой оболочкой для синглетных нитренов. Так, в случае фенилнитрена расчет CASPT2N/6-311G(2d,p) показывает, что состояние $^1A_2 (\sigma^1\pi^1)$ лежит на 18,4 ккал/моль ниже состояния $1A_1 (\sigma^2)$ с закрытой оболочкой. Более того, можно ожидать, что синглетное состояние будет в существенной степени неодноконфигурационным. Весьма существенным представляется никак не обсуждаемое различие между данными B3LYP и CBS подходов: последний предсказывает для сульфонилнитренов энергию синглет триплетного расщепления вдвое меньшую (табл. 5). При этом, правда, результаты DFT и CCSD(T) оказываются достаточно близкими, но простое расширение базиса в расчете по методу связанных кластеров приводит к уменьшению E_{ST} с 17,4 до 11,1 ккал/моль. В связи с изложенным, вывод 3 о том, что «метод функционала плотности B3LYP/6-31+G(d) дает энергии

синглет-триплетного расщепления карбенов и нитренов, близкие к вычисленным с помощью времязатратных высокоуровневых методов» представляется излишне оптимистичным.

Второй раздел главы посвящен теоретическому исследованию термодинамических (полные энергии) и кинетических (активационные барьеры) характеристик процессов образования сульфонилнитренов из различных прекурсоров. На основании анализа сечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) синглетного и триплетного состояний оценены тепловые эффекты отщепления молекул N_2 , $HNlg$, $NaNlg$, H_2O , и $ArI(Br)$ от соответствующих прекурсоров с образованием синглетных нитренов, а также их перехода в основное, триплетное состояние и изомеризации в соответствующие *N*-сульфонамины. Автором сделан вывод об увеличении энергии активации образования нитренов от 12–30 ккал/моль в сульфонилимино- λ 3-броманах и -иоданах и 35–40 ккал/моль в сульфоилазидах до 60–75 ккал/моль в случае *N*-гидроксисульфонамидов, *N*-галоген-сульфонаминов и их солей.

Последний вывод представляется достаточно дискуссионным, поскольку основывается на не вполне корректной оценке энергий активации для реакций, начинающихся на синглетной ППЭ и заканчивающихся на ППЭ триплетной. Методика построения соответствующих маршрутов по потенциальным поверхностям неочевидна. Автор исходит из предположения, что «пересечение кривых синглетного и триплетного состояний происходит в точке, при которой возможно протекание интеркомбинационной конверсии (ISC, $S_1 \rightarrow T_1$) и отвечающей ей активационной энергии (EISC, оценка сверху)» (стр. 56). Такое утверждение справедливо для двухатомной молекулы, но неверно в общем случае: искомый активационный барьер должен соответствовать минимальной точке на линии пересечения триплетной и синглетной поверхностей. В настоящее время существует лишь очень ограниченное число работ, в которых подобная задача рассматривалась для сравнительно простых систем.

В этом же разделе для ряда систем рассматривается «спонтанная» перегруппировка образующихся нитренов в соответствующие *N*-сульфонамины. Для всех рассмотренных случаев наблюдается существенная энергетическая предпочтительность формирования *N*-сульфонаминов, однако автор при описании ППЭ элиминирования N_2 из отмечает, что «попытки локализовать переходное состояние (ПС) между синглетным нитреном и продуктом перегруппировки Курциуса не привели к желаемому результату». Далее, в разделе 2.3.4 автор рассматривает переходные состояния на синглетных поверхностях сульфоилазидов, ведущие к образованию *N*-сульфонаминов; становится ясно, что разрывное поведение потенциальных

кривых связано с тем обстоятельством, что внутренняя координата $R(N-N)$ не совпадает с истинной координатой реакции. Однако автор всерьез обсуждает возможность «спонтанной перегруппировки» для $CH_3SO_2N=I\text{Ph}$ и отсутствие канала такой перегруппировки при переходе от метильного к трифторметильному заместителю (стр. 67).

По-видимому, крайне неудачным выбором реакционной координаты объясняется и разрывный ход потенциальных кривых в случае N -галогенсульфонамидов и их солей, а также N -гидроксисульфонамидов.

Третий раздел посвящен экспериментальному исследованию фотохимической генерации нитренов с использованием фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением. Изучалось приводящее к нитренам отщепление молекулы азота от различных сульфонилазидов под действием облучения. Показано, что после первоначального возбуждения сульфонилазиды переходят в первое возбужденное синглетное состояние, в котором и происходит отщепление азота. Далее образовавшийся синглетный нитрен переходит в основное триплетное состояние. Данная часть работы является принципиально важной, так как предоставляет экспериментальные доказательства образования нитренов и дает их характеристики. В результате исследований получены константы скоростей различных процессов, времена жизни наиболее важных частиц и состояний, а также ИК спектры, интерпретация которых успешно проведена теоретическими методами.

Результаты этого раздела также указывают на то, что предшественником детектируемого продукта перегруппировки Курциуса в случае сульфонилазидов является исходный азид, а не образующийся синглетный нитрен. В то же время соответствующий канал превращения с энергией активации около 40 ккал/моль обнаружен на ППЭ триплетного нитрена.

Последняя часть главы посвящена изучению реакций синглетных и триплетных нитренов с этиленом и 1,3-бутадиеном. Исследование проведено классическими квантовохимическими методами. Предсказан целый спектр возможных интересных продуктов и интермедиатов. Рассчитана термодинамика, найдены и охарактеризованы переходные состояния и активационные барьеры. Данная часть работы хорошо иллюстрирует потенциальные возможности химии нитренов и указывает на перспективность проведения дальнейших исследований в этом направлении.

Настораживает обсуждение возможности перехода триплетных интермедиатов присоединения к двойной связи в возбужденное, синглетное состояние. На рис. 45 (рис. 9 автореферата) структуры, соответствующие

синглетному состоянию, обозначены как дирадикальные. Однако приведенные в главе 3 детали расчета указывают на то, что они описываются в рамках RB3LYP как состояния с закрытой оболочкой, что, по всей вероятности, не вполне корректно.

В третьей главе описана техника эксперимента и методика расчетов. Приложение представлено занимающей 1 страницу таблицей с отнесением полос ИК-спектра на основании данных квантовохимических расчетов.

Все представленные автором научные результаты, защищаемые положения и выводы являются новыми. Их достоверность обеспечивается надежностью используемых экспериментальных методик, а также высоким уровнем проведенных квантовохимических расчетов, и подтверждается хорошим согласием теоретических и экспериментальных оценок.

Помимо упомянутых ранее спорных моментов, могут быть сделаны следующие замечания:

1. Среди сформулированных задач работы упоминается изучение влияния заместителей на величину синглет-триплетного расщепления в рядах карбенов и нитренов, однако по результатам этого исследования не сделано никакого заключения.
2. При обсуждении энергий перегруппировок и активационных барьеров часто неясно, какие энергии (полные, с учетом колебательных поправок, свободные энергии) имеются в виду.
3. Утверждается, что «для ${}^1(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N})$ обнаружен иной тип превращения – прототропная изомеризация в метилиденамидосульфоновую кислоту, ${}^1(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{NS}(\text{O})\text{OH}$ » (стр.58). И далее: «показана теоретическая возможность изомеризации, приводящей к формированию ранее неизвестной метилиденамидосульфоновой кислоты» (стр. 69). Однако эти утверждения не подкреплены расчетами соответствующих переходных состояний.
4. При исследовании присоединения к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи в качестве реакционной координаты выбиралось расстояние от нитренового атома азота до псевдоатома, расстояния последнего от углеродных атомов выбиралось фиксированным. Означает ли это неизменность расстояний $\text{C}-\text{C}$ на всем пути реакции? Не выбором ли реакционной координаты объясняется разрывный характер полученного энергетического профиля?
5. Имеются недочеты в оформлении, достаточно много ошибок и опечаток, например:

- Приводимые на стр. 49 время полупревращения гидроксиметилена в ацетальдегид при 11 К (2 часа) и активационный барьер (30 ккал/моль) плохо согласуются друг с другом: на самом деле при таких условиях не вообще не следует ожидать видимых изменений в системе в течение ближайших 100 лет. Так же плохо согласуются барьер 8 ккал/моль и период превращения 1 час при комнатной температуре (стр. 64): на самом деле время полупревращения при таком барьере и 300К составляет около 2 мкс.
- Предпочтительность синглетного состояния CHNO_2 отнесено на счет *электронодонорного* эффекта нитрогруппы. Общепринято, что NO_2 группа обладает выраженным электроноакцепторным эффектом.
- Неудачные конструкции, вроде: «Тепловые эффекты элиминирование HCl , NaCl и H_2O более эндотермичны по сравнению с азидами и *N*-амидоброманами» (стр. 62) – во-первых, тепловые эффекты нельзя сравнивать с химическими соединениями, во-вторых они не бывают эндотермичными; «Стоит отметить, что генерация синглетного и триплетного $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$ из $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ на ~ 6 ккал/моль выгоднее, чем из $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ » – $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}$ из последнего вообще не получается.
- «4,5-Дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксиды 4 связаны с *N*-этилиденсульфон-амидами **2** посредством ПС2-4 (рис. 44) и лежат на 73.6, 79.1 и 79.7 ккал/моль выше соответствующих *N*-этилиденсульфонамидов **2** и на 44.9, 49.7 и 51.5 ккал/моль выше 4,5-дигидро-1,2,3-оксатиазол-2-оксидов 4» (стр. 89).
- Константы скорости не измеряются в секундах (вывод 2).
- 1,3-батадиен (подпись к рис. 56).
- Сокращенные наименования единиц измерения используются в сочетании с числовыми обозначениями. В словосочетаниях вроде «в течение нескольких пикосекунд» сокращение «в течение нескольких пс» (стр. 70) нежелательно.
- Вечная проблема слитного и раздельного написания «также»

Отмеченные недостатки носят частный характер, не затрагивают существа выносимых на защиту положений и не могут изменить общей положительной оценки работы. Высокая профессиональная квалификация диссертанта не вызывает сомнений.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, ее результаты достаточно полно изложены в 5 публикациях в

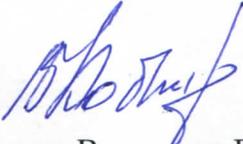
высокорейтинговых зарубежных журналах, прошли апробацию на Всероссийских конференциях.

Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация Кузьмина А.В. представляет собой целостное научное исследование, которое содержит решение актуальной научной задачи – теоретического описания и экспериментального изучения процессов формирования сульфонилнитренов и возможных каналов их превращений при взаимодействии с олефинами. Представленные результаты соответствуют задачам, предусмотренным Формулой специальности 02.00.03 – Органическая химия – «установление структуры и исследование реакционной способности органических соединений», в частности, области исследований п. 4 «Развитие теории химического строения органических соединений» и п. 5 «Создание новых методов установления структуры молекулы».

Считаю, что диссертационная работа Кузьмина А.В. по актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Кузьмин Антон Васильевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры
физической и коллоидной химии


Кобычев Владимир Борисович

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Иркутский государственный
университет»
ул. К. Маркса, 1, г. Иркутск, 664003,
телефон (395-2) 52-12-11
e-mail: gimli@cc.isu.ru

Дата 26.10.2016

Подпись Кобычева В.Б. заверяю

