

УТВЕРЖДАЮ



Директор Новосибирского института
органической химии
И.М. Н. Ворожцова СО РАН,
д.ф.н., профессор

Е.Г. Багрянская

26 октября 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Для современной органической химии характерна направленность на изучение интермедиатов, идентификация которых, знание их строения и свойств позволяют судить об элементарных стадиях и механизмах химических реакций. Возможность экспериментального исследования этих крайне активных короткоживущих частиц обусловлена развитием и совершенствованием спектроскопических методов, таких как лазерная пико- и фемтосекундная ИК спектроскопия. Не менее важную роль играют и теоретические исследования, которые помимо интерпретации результатов экспериментов позволяют получать независимую информацию о строении и свойствах труднодоступных для экспериментальных исследований интермедиатов.

Отдельную группу активных органических интермедиатов составляют нитрены – изоэлектронные аналоги карбенов, для которых также возможны синглетное и триплетное электронные состояния. Зависимость физико-химических свойств и реакционной способности нитренов от мультиплетности в совокупности с разнообразными возможностями их практического применения обеспечивают интерес исследователей к этим частицам.

Выполненная в этой области диссертационная работа А. В. Кузьмина посвящена комплексному теоретическому и экспериментальному исследованию сульфонилнитренов – представителей нитренов с электроноакцепторными заместителями у атома азота. Различия в реакционной способности синглетных и

триплетных сульфонилнитренов позволяют получать широкий спектр продуктов их превращений, важных с синтетической точки зрения и имеющих практическое применение, в частности при создании полимерных материалов. Поставленные автором задачи изучения электронного строения и процессов образования сульфонилнитренов из различных предшественников (прекурсоров), а также механизмов их взаимодействия с олефинами, определяют актуальность темы диссертационного исследования. Комплексный подход к решению этих задач, сочетающий экспериментальное изучение формирования сульфонилнитренов из сульфонилазидов методом фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением с квантово-химическим исследованием их дальнейших химических превращений обеспечивает новизну и значимость исследования.

Диссертационная работа Кузьмина А.В. состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка использованных литературных источников и приложения. Работа изложена на 141 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 11 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 217 наименований.

Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель работы, предмет и задачи исследования. Отмечается значимость объектов исследования – сульфонилнитренов, связанная с коротким временем их жизни и высокой реакционной способностью. В то же время, эти интереснейшие объекты до сих пор мало изучены. Так, автор подчеркивает, что до настоящего исследования спектроскопические и кинетические характеристики были описаны лишь для единственного синглетного сульфонилнитрена - 2-нафтилсульфонилнитрена.

Примерно третью часть работы занимает представленный в первой главе обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены вопросы электронного строения и спектроскопии сульфонилнитренов, методы их генерации из различных предшественников, химические свойства и реакционная способность. Следует отметить логичность изложения и полноту освещения литературного материала, охватывающего столетний период. В целом, обзор хорошо написан и дает детальное представление об истории и современном состоянии вопроса.

Вторая глава содержит обсуждение результатов, полученных диссертантом. Эта глава состоит из пяти разделов, каждый из которых включает подразделы.

Относительно небольшой раздел 2.1 посвящен обсуждению результатов сравнительного исследования энергий синглет-триплетного расщепления ΔE_{ST} в рядах карбенов и нитренов, рассчитанных преимущественно на уровне B3LYP/6-31+G(d). Заметим, что для синглетных частиц рассмотрение ограничивается состояниями с замкнутой электронной оболочкой, что, вообще говоря, неправомерно (так, низшее синглетное состояние простейшего нитрена NH – состояние с открытой оболочкой, $^1\Delta^+$). Энергетика синглетных состояний нитренов (и карбенов) с открытой электронной оболочкой не обсуждается. Конечно, используемые в диссертации методы не предназначены для таких расчетов, но это не повод полностью игнорировать существование синглетных состояний с открытой оболочкой.

Раздел 2.2 этой главы посвящен теоретическому анализу (B3LYP и MP2) образования синглетных и триплетных сульфонилнитренов RSO_2N ($R = CH_3, CF_3, Tol$) в результате термического или фотохимического разложения различных предшественников общей формулы RSO_2NM ($M = N_2, HCl, NaCl, HOH, ArX$). Процесс моделировали построением сечений ППЭ, отвечающих пошаговому элиминированию соответствующих простых молекул M . Предполагается, что пересечение кривых, полученных таким образом для синглетного и триплетного состояний, отвечает точке, в которой может осуществляться интеркомбинационная конверсия ($S_1 \rightarrow T_1$), а энергия этой точки может служить оценкой сверху для соответствующей энергии активации. Однако это предположение верно лишь в случае одномерной координаты реакции, одинаковой для синглета и триплета, что не очевидно. В общем случае барьер соответствует точке минимальной энергии на линии пересечения поверхностей триплетного и синглетного состояний.

В ряде случаев (простейший из них – элиминирование N_2 из синглетного состояния $CH_3SO_2N_3$) при движении вдоль координаты реакции вместо гладкой кривой изменения энергии происходит ее резкое падение (на десятки ккал/моль), сопровождающееся образованием продукта перегруппировки Курциуса $CH_3N=SO_2$. Такое поведение энергии указывает на артефакт расчета (скачок на другой реакционный путь), связанный с недостатками метода координаты реакции. Это

подтверждается тем, что локализовать переходное состояние между синглетным нитреном и продуктом перегруппировки не удастся, но можно найти переходное состояние между исходным азидом и продуктом перегруппировки.

Раздел 2.3 является логическим продолжением предыдущего и посвящен экспериментальному изучению фотохимии *n*-бромфенил-, *n*-толил- и метилсульфонилазидов (BsN_3 , TsN_3 и MsN_3 , соответственно) методом фемтосекундной времяразрешенной ИК спектроскопии с УФ облучением в сочетании с квантово-химическими расчетами. Эта часть диссертационной работы Кузьмина А. В. выполнена на самом современном экспериментальном уровне и заслуживает высокой оценки.

Фотолиз азидов BsN_3 и TsN_3 после УФ облучения с длиной волны 267 нм ведет к заселению возбужденных состояний S_1 , распад которых приводит к образованию впервые зафиксированных синглетных нитренов $^1(\text{BsN})$ и $^1(\text{TsN})$. Последние крайне нестабильны и быстро превращаются в триплетные нитрены. Наряду с образованием нитренов, в спектрах обнаруживается полоса, соответствующая продукту перегруппировки Курциуса, причем экспериментальные данные определенно показывают, что этот продукт образуется не из синглетного сульфонилнитрена, а в результате перегруппировки в электронно-возбужденном состоянии сульфонилазида. Это независимо подтверждается и данными квантовохимических расчетов. Полученное доказательство природы предшественника продукта (фото)перегруппировки Курциуса представляет собой значимый для органической химии результат диссертационной работы.

В разделах 2.4 и 2.5 теоретически изучено взаимодействие синглетных и триплетных сульфонилнитренов с этиленом и (на примере $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$) с 1,3-бутадиеном, локализованы переходные состояния и оценены активационные барьеры. Спорным моментом здесь является рассмотрение синглетных бирадикальных структур как состояний с закрытой оболочкой. На примере $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ исследовано влияние неспецифической сольватации (модель РСМ, растворители CCl_4 и CH_3OH) в реакции с этиленом. Найдено, что учет сольватации не приводит к изменению направления реакции, а относительные энергии продуктов, интермедиатов и переходных состояний изменяются незначительно. В целом, полученные в этой части работы результаты указывают на возможность

образования целого ряда интересных продуктов и демонстрируют богатство химии нитренов.

В третьей главе дано краткое описание проведенных экспериментов и методики расчетов.

В приложении, занимающем одну страницу, представлена таблица отнесения полос во времяразрешенных ИК спектрах сульфонилазидов на основании данных квантовохимических расчетов.

Помимо отмеченных выше спорных моментов можно сделать следующие замечания:

1. Не слишком удачная идея поместить всю содержательную часть работы в одной главе (причем не в последней), хотя и следует отметить, что эта глава хорошо структурирована и состоит из пяти разделов.

2. Вынесенная в приложение Таблица 11 более естественно выглядела бы в разделе 2.3, где обсуждаются данные времяразрешенной ИК спектроскопии.

3. « ΔE_{ST} имеет большие абсолютные значения для дигалогенкарбенов и увеличивается с возрастанием порядкового номера галогена (-52 CF_2 , -18 CCl_2 , -15 CBr_2)» (стр. 48 дисс, стр. 6 автореф.). Расщепление уровней характеризуется **абсолютным значением** разности энергий, а его знак указывает на их относительное положение. Т.е. при переходе от CF_2 к CBr_2 величина синглет-триплетного расщепления уменьшается.

4. «Тепловой эффект образования ... немного экзотермичен для ... и эндотермичен для ...», «тепловые эффекты реакций более эндотермичны по сравнению с...». Фразы такого рода встречаются и в диссертации, и в автореферате (стр. 8 и 9). Однако экзо(эндо)термичным может быть процесс, но не его тепловой эффект.

5. Два разных рисунка (на стр. 90 и 93) имеют один и тот же номер 45.

Сделанные замечания не затрагивают сути диссертационной работы и не влияют на ее общую положительную оценку. Высокая профессиональная квалификация диссертанта не вызывает сомнений.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, что подтверждается публикациями в ведущих научных журналах и обеспечивает

достоверность полученных результатов. Все представленные автором научные результаты являются новыми, а сделанные на их основе выводы обоснованы.

Диссертационная работа А. В. Кузьмина на тему “Теоретическое и экспериментальное изучение генерации сульфонилнитренов и их взаимодействия с олефинами”, представленная к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, является целостной научно-квалификационной работой, которая содержит решение актуальной научной задачи теоретического и экспериментального исследования процессов образования 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».

Материалы, изложенные в диссертации, достаточно полно опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК (пять статей в ведущих международных журналах), и тезисах двух Всероссийских конференций. Исследования проводились в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и были поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (12-03-31295а) и Германской службы академических обменов (91529234-57048249).

В диссертации отсутствуют заимствованные материалы без ссылок на авторов и, в случае выполнения соискателем научных работ в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы.

Результаты диссертационного исследования представляют интерес для специалистов в области органической, физической и квантовой химии и могут быть рекомендованы к использованию в таких научно-исследовательских организациях, как ИОХ РАН, НИОХ и ИХКГ СО РАН, ИрИХ СО РАН, ИОС УрО РАН, ИХР РАН, химические факультеты МГУ, НГУ, ИГУ и др.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Кузьмина А. В. полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения ему ученой степени по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании семинара лаборатории исследования нуклеофильных и ион-радикальных реакций Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, протокол заседания от 21 октября 2016 года.

Щеголева Людмила Николаевна

д.х.н., с.п.с., ведущий научный сотрудник

лаборатории электрохимически активируемых

соединений и материалов НИОХ СО РАН

Подпись в.н.с. д.х.н. Л.Н. Щеголевой, заверяю

ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.

Л.Н. Щеголева

Р.А. Бредихин

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Новосибирский институт
органической химии им. Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 9,

Тел. (383) 330 56 90, факс +7(383) 330 97 52

E-mail sln@nioch.nsc.ru