

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Дулова Дмитрия Алексеевича  
«Продукты окислительной конверсии диариламинов как медиаторы фото- и редокс-активируемых превращений» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Дулова Д.А. посвящена исследованию процессов окислительной конверсии диариламинов с получением важных продуктов, среди которых наиболее востребованными являются  $N,N'$ -диарилбензидины,  $N,N'$ -диарилдигидрофеназины и диарилнитроксильные радикалы. Эти соединения представляют большой интерес как эффективные фоторедокс-катализаторы, флуорофоры, как основа для создания органических электродных материалов и молекулярных переключателей. Важным достижением соискателя является применение электрохимического подхода для осуществления окислительных превращений диариламинов, так как именно электрохимические методы относят к «зеленым» атом-экономным и экологичным методам синтеза сложных органических структур. Актуальность работы обусловлена, тем что рассмотрение электрохимических превращений замещенных диариламинов на глубоком теоретическом уровне позволяет понять закономерности протекания многостадийных окислительных процессов с участием этих соединений и более осознанно подойти к дизайну как исходных соединений, так и продуктов реакции. Особенно актуально выявление четких структурных критериев, которые определяют доминирование C–C или C–N окислительного сочетания для различных замещенных диариламинов, что позволит проводить направленный синтез целевых  $N,N'$ -диарилбензидинов и  $N,N'$ -диарилдигидрофеназинов.

Для достижения поставленной цели – разработка новых подходов к селективной окислительной конверсии замещенных диариламинов на основе фундаментального исследования их электрохимического поведения, для направленного дизайна и синтеза новых  $N,N'$ -диарилбензидинов,  $N,N'$ -диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксильных радикалов, по фото-/редокс-характеристикам превосходящих известные аналоги – автором было осуществлено:

– анодное окисление широкой серии диариламинов с различными заместителями и установлено строение полученных продуктов;

– экспериментальное и теоретическое (с помощью метода DFT) исследование механизма анодного C–C или C–N сочетания замещенных диариламинов, на основе этого были сформулированы фундаментальные закономерности, определяющие доминантное направление окислительного сочетания;

– исследование фотофизических и редокс-свойств полученных продуктов окислительной конверсии замещенных диариламинов и оценка возможности их практического использования;

– тестирование синтезированных новых  $N,N'$ -диарилдигидрофеназинов в качестве фотокатализаторов и сравнение их эффективности с известными катализаторами на основе металлов;

– направленный дизайн, экспериментальное и квантово-химическое изучение амбиполярных диарилнитроксильных радикалов.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации, изложенные в автореферате, несомненно, имеют научную новизну, в полной мере обоснованы и подтверждены результатами теоретического анализа и большим объемом экспериментальных данных, полученных при помощи современных физико-химических методов исследования (ЦВА, ЭПР, РСА, ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения). Научная новизна в области органической химии, прежде всего, заключается в разработке нового подхода к окислительной трансформации широкого спектра замещенных диариламинов с получением ранее не описанных продуктов ( $N,N'$ -диарилбензидины,  $N,N'$ -диарилдигидрофеназины и диарилнитроксильные радикалы). На основе анализа «структура амина – свойство» сформулированы критерии, определяющие доминантное направление окислительного C–C или C–N сочетания замещенных диариламинов. Впервые показано, что циклопропильные



заместители могут быть включены в арсенал «инструментов» динамической стабилизации противоположно заряженных редокс-форм диарилнитроксильных радикалов.

Результаты диссертационной работы имеют практическую ценность:

– разработаны атом-экономные и энергоэффективные методы парного электросинтеза галогенированных диариламинов и диарилбензидинов, позволяющие получать хлорированные бензидины, труднодоступные другим методом, а также бромированные амины и бензидины, без использования токсичных реагентов;

– продукты окислительной трансформации диариламинов, впервые синтезированные в рамках представленной работы, имеют большой потенциал практического использования в качестве флуорофоров (диарилбензидины), TADF-люминофоров и фоторедокс-катализаторов (диарилдигидрофеназины), как альтернативы аналогичных катализаторов на основе драгоценных металлов;

– диарилнитроксил, планаризированный SO<sub>2</sub>-мостиком, образует устойчивый оксоаммониевый катион и обладает максимальным потенциалом окисления среди известных нитроксильных, что открывает возможности его использования в качестве эффективного катодного материала.

Основные научные результаты диссертационной работы представлены в 8 печатных работах в рецензируемых научных журналах, входящих в рекомендованный перечень Минобрнауки России и международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Scienc, а также прошли апробацию и доложены на всероссийских и международных конференциях.

Текст автореферата изложен хорошим научным языком и оставляет приятное впечатление. Замечаний к автореферату нет.

Диссертация Дулова Д.А. «Продукты окислительной конверсии диариламинов как медиаторы фото- и редокс-активируемых превращений» соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия. Диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором на высоком научном уровне, отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, в том числе п. 9, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Дулов Дмитрий Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Доцент кафедры

«Химические технологии»

Южно-Российского государственного

политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова

к.т.н., доцент

Кашпарова Вера Павловна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова» (ЮРГПУ (НПИ))

Адрес: 346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132.

Тел.: 8(863)5255339.

E-mail: dekanat.htf@mail.ru

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с работой диссертационного совета

Кашпарова В.П.

11 февраля 2025 г.

Подпись Кашпаровой В.П. заверяю:

Учёный секретарь ученого совета ЮРГПУ (НПИ)

Холодкова Н.Н.