

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Дулова Дмитрия Алексеевича
на тему: «Продукты окислительной конверсии диариламинов как
медиаторы фото- и редокс-активируемых превращений»
по специальности 1.4.3. – Органическая химия**

Использование электрохимического переноса электрона позволяет существенно расширить возможности синтетической органической химии. Электрон можно рассматривать как достаточно дешевый и доступный реагент, реакционную способность которого можно менять в широких пределах путем изменения движущей силы процесса – установки нужного значения потенциала.

На основании обнаруженных электрохимических превращений фундаментальных классов органических соединений – алкенов, аренов, карбонильных соединений и их производных под действием радикальных интермедиатов создаются атом-экономичные реакции окислительного сочетания, которые, на сегодняшний день, являются эталоном безотходных и селективных химических процессов. Тем не менее, электроорганические процессы зачастую осложнены протеканием большого количества побочных реакций, что делает разработку эффективных и селективных электрохимических процессов нетривиальной задачей.

В диссертационной работе Дулова Дмитрия Алексеевича рассмотрены электрохимические трансформации замещенных диариламинов, в частности, проанализированы подходы к селективному протеканию C–C или C–N окислительного сочетания для различных типов замещенных диариламинов. Еще одним направлением исследования явилась разработка эффективных каталитических фоторедокс-процессов на основе N,N'-диарилбензидинов, N,N'-диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксильных радикалов. Поставленная в диссертационной работе задача является **актуальной фундаментальной задачей**, решение которой **имеет большое значение для практических целей**, поскольку примеров фотокаталитических систем на основе органических соединений, обладающих фото-/редокс-характеристиками, превосходящими известные аналоги, в литературе крайне мало.

Диссертационная работа Дулова Дмитрия Алексеевича содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы. Обзор литературы включает более 196 ссылок современной литературы по методам окислительной конверсии диариламинов и практического использования продуктов окисления. Как отмечается в литературном обзоре,

электрохимическое окисление диариламинов рассмотрено в работах, относящихся к 1960-1970 годам, поэтому требует проведения исследований на более высоком техническом уровне для выявления практической значимости электрохимических реакций, уточнения механизма и влияния структуры и заместителей на электрохимическое поведение. Также в литературном обзоре показано, что продукты электрохимической реакции N,N'-диарилбензидины, N,N'-диарилдигидрофеназины и арилнитроксильные радикалы демонстрируют важные свойства, такие как компоненты редокс-активных супрамолекулярных комплексов, дырочно-транспортных материалов в OLED-устройствах, электродных материалов солнечных батарей.

Синтетическая часть включала получение серии диариламинов с различным типом замещения, отличающихся расположением и электронными эффектами заместителей, в качестве объектов исследования. Анализ продуктов окислительной конверсии синтезированной серии замещенных диариламинов позволил впервые сформулировать фундаментальные закономерности, определяющие доминантное направление электрохимической реакции получения N,N'-диарилбензидинов или N,N'-диарилдигидрофеназинов, во многом определяющееся характером замещения в наиболее донорном арильном фрагменте. Было установлено, что окислительное сдвигание диариламинов характеризуется не только хемо-, но и региоселективностью. Убедительным подтверждением хемо- и региоселективности являются выполненные DFT моделирования. Были проведены квантово-химические расчеты возможных механизмов C-N димеризации и C-C сочетания, рассмотрены конкурентные стадии образования связей, оценены кинетические и термодинамические параметры реакций.

Комбинация вольтамперометрических и квантово-химических исследований была использована при изучении электрохимического региоселективного хлорирования диариламинов, которое проходит в две стадии, на первой стадии происходит димеризация, а на второй стадии нуклеофильные хлорид-ионы селективно присоединяются по положениям 3 и 3' окисленного бензидинового фрагмента. Интересно, что при бромировании кардинально меняется ход реакции: образуются бромированные диариламины и диарилбензидины, причем с другим расположением галогенов.

К достоинствам диссертации можно отнести и выполненные физико-химические исследования полученных производных диариламинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов, анализ оптических характеристик, квантово-химические расчеты локализации и энергии граничных орбиталей. Совокупность результатов исследования показала, что диарилдигидрофеназины могут рассматриваться как перспективные фотокатализаторы.

Большой и обстоятельной по объему является часть диссертации, посвященная использованию N,N'-диарилдигидрофеназинов Phz1 и Phz2 в фоторедокс-катализе. Тестирование Phz1 и Phz2 в качестве фоторедокс-катализаторов проводили на двух типах реакций: альфа-модификации кетонов путем иницируемого светом радикального алкилирования силиловых эфиров енолов и никель-катализируемое арилирование ароматических аминов арилбромидами. Для проведения реакции был сконструирован фотореактор, оснащенный двумя источниками света с длиной волны 455 нм общей мощностью 30 Вт. Оптимизированная методика альфа-модификации кетонов успешно работает для широкого круга субстратов, отличающихся природой алкильного радикала (первичный, вторичный и третичный), что позволило получать с хорошими выходами разнообразные карбонильные производные в мягких условиях и с низкими загрузками катализатора. Для разработанной реакции предложен механизм, образование радикальных интермедиатов подтверждено ЭПР-экспериментами.

В случае никель-катализируемого арилирования ароматических аминов арилбромидами после проведения оптимизации, Phz1 и Phz2 демонстрировали высокую фотокаталитическую активность, реакция протекает в мягких условиях и не требует дополнительных лигандов для никеля. При проведении большого числа экспериментов выявлена композиция солей никеля, фотокатализатора, триэтиламина, которая необходима для протекания процесса, оптимизированы условия проведения и облучения реакционной смеси. Процесс базируется на протекании реакции двойного фоторедокс катализа, механизм которого был также проанализирован. Ограничением метода является использование стерически нагруженных субстратов. Для проведения реакции был разработан проточный фотореактор, оснащенный светодиодными источниками и проточной кассетой.

Еще одним направлением исследований в диссертационной работе Дулова Дмитрия Алексеевича явилось проведение окислительной конверсии диариламинов метаклорнадбензойной кислотой с образованием диарилнитроксильных радикалов. В этой части работы впервые показано, что при определенных структурных особенностях возможно получение стабильного диарилнитроксильного радикала. Также установлено, что заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, изменяют свои электронные свойства в зависимости от ориентации относительно бензольного кольца, то есть проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов». Интересным в этой части работы являются результаты проведенных квантово-химических расчетов, которые позволили выявить участие циклопропильного и 1-метилциклопропильного заместителей в стабилизации образующихся нитроксильных радикалов.

В результате проведения экспериментальных работ были получены большие серии соединений в реакциях алкилирования силиловых эфиров енолов, арилирования ароматических аминов арилбромидами и синтезе диарилнитроксильных радикалов, содержащих циклопропильный фрагмент. Структурные исследования проводились с использованием методов ^1H -, ^{13}C -, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии (MS-ESI, масс-спектрометрии высокого разрешения), оптической спектроскопии, РСА и квантово-химических расчетов. Доказательство структуры новых полученных соединений выглядит надежным и убедительным.

Следует отметить, что на всех этапах проведения исследовательской работы были, в основном, решены поставленные задачи, а **также получены новые оригинальные результаты.**

Таким образом, Дуловым Дмитрием Алексеевичем выполнено очень большое по объему, интересное и обстоятельное исследование. Впервые было исследовано хемо- и региоселективное анодное окисление диариламинов с различным расположением и типом заместителей. Были разработаны новые методы синтеза галогенированных диариламинов и N,N-диарилбензидинов в присутствии CCl_4 или CBr_4 , диариламинов, содержащих различные заместители в арильных фрагмента, диарилнитроксильные радикалы, имеющие в своем составе циклопропановые заместители и планаризованную мостиковую SO_2 – группу. Проведен большой объем оптических, электрохимических исследований полученных соединений. В работе широко использовались квантово-химические расчеты для объяснения полученных результатов. **Основные положения и выводы диссертации обоснованы** и не вызывают сомнений.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработке подходов к получению неизвестных диариламинов, арилкетонов, устойчивых диарилнитроксильных радикалов. Разработанный метод арилирования ароматических аминов арилбромидами носит общий характер и применим для широкого круга анилинов и арилбромидов, реакция масштабируется, возможно ее проведение в проточном реакторе.

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей в зарубежных научных изданиях, индексируемых в базах данных Web-of-Science и Scopus, и 4 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Можно отметить, что при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. Однако по работе можно сделать следующие замечания.

1. В качестве объектов исследования были выбраны диариламины с достаточно ограниченным кругом заместителей (циклопропан, аклильные, трифторметильная группы).

Следовало бы объяснить, чем руководствовались при выборе заместителей, только устойчивостью в электрохимических реакциях?

2. Выявленные закономерности протекания электрохимической димеризации по двум конкурентным направлениям C–C и C–N сочетание относятся только к определенному кругу исследованных замещенных диариламинов или могут быть распространены и на другие производные?

3. Обычно в подписи к спектрам поглощения и флуоресценции указывается концентрация веществ в исследуемом растворе, иначе шкала интенсивности поглощения и флуоресценции не имеет большого смысла.

4. На стр.68 указано, что «дизайн бензидинов оказался успешным и позволил получить новые соединения с многообещающими флуоресцентными свойствами». Обычно одной из основных характеристик, указывающим на перспективность флуорофоров, является значения квантовых выходов флуоресценции. Они не были измерены.

5. В работе при фотофизическом исследовании диарилдигидрофеназинов было выдвинуто предположение о проявлении «замедленной флуоресценции» у соединений. Проведенные эксперименты (долгое время жизни возбужденного состояния, влияние кислорода на интенсивность флуоресценции, электрохимические эксперименты) убедительно доказали факт того, что в молекуле происходит переход из возбужденного синглетного состояния в триплетное. «Замедленная» или TADF флуоресценция означает наличие высокого уровня флуоресценции в образцах за счет возврата возбуждения с триплетного состояния в синглетное. Квантовые выходы таких соединений могут приближаться к 100%. В работе квантовые выходы соединений не измерены и не приведены.

6. Является ли важным концентрация реакционного раствора, в котором проходит фотокаталитический синтез? Известно, что в концентрированных растворах свет поглощается небольшим слоем растворителя и плохо распространяется вглубь раствора.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Полученные результаты и разработанные на их основе методы, соединения и материалы могут быть использованы в ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ИОНХ РАН, ФИЦ ХФ РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ИНХС РАН, ИОФХ КазНЦ РАН а также других научных организациях и коллективах.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени

кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3 – Органическая химия (по химическим наукам), а именно направлениям "Выделение и очистка новых соединений", "Выявление закономерностей типа «структура–свойство»" "Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования". Диссертация также соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 "Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова", утвержденном приказом ректора от 19.01.2023 с изменениями, внесенными приказом от 20.12.2023, а также оформлена согласно требованиям "Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова".

Таким образом, соискатель Дулов Дмитрий Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор
заместитель директора по науке

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)

Ольга Анатольевна Федорова

07 февраля 2025 г.

Контактные данные:

Тел: +7 (499) 135-80-98; email: fedorova@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Адрес места работы: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1. Тел: +7 (499) 135-80-98;
email: fedorova@ineos.ac.ru

Подпись Федоровой О. А. заверяю,
Ученый секретарь ИНЭОС РАН

(Гулакова Е. Н.)