

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 посвящена исследованию окислительной конверсии диариламинов и изучению продуктов их превращений как перспективных медиаторов фото- и редокс-активируемых процессов.

Актуальность работы обусловлена потребностью в создании новых эффективных органических фото- и редокс-активных соединений для различных практических приложений. Диариламины представляют собой удобные синтетические блоки для получения таких соединений, однако закономерности их окислительных превращений недостаточно изучены. Целью работы является разработка новых подходов к селективной окислительной конверсии замещенных диариламинов и создание на их основе эффективных фото- и редокс-активных материалов.

Научная новизна работы заключается в установлении фундаментальных закономерностей, определяющих направление окислительной конверсии диариламинов. Впервые выявлены структурные критерии, позволяющие прогнозировать образование продуктов C-C или C-N сочетания. Разработаны новые методы парного электросинтеза галогенированных производных. Впервые получены N,N'-диарилдигидрофеназины с долгоживущей фотовозбужденной триплетной формой. Показана возможность использования циклопропильных заместителей как "стереоэлектронных хамелеонов" для стабилизации различных редокс-состояний диарилнитроксильных радикалов.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении механизмов окислительных превращений диариламинов и выявлении факторов, определяющих их селективность. Практическая ценность заключается в разработке эффективных методов синтеза функциональных материалов - фотокатализаторов на основе N,N'-диарилдигидрофеназинов, превосходящих по активности известные иридиевые комплексы, а также стабильных диарилнитроксильных радикалов как перспективных компонентов органических батарей.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования (ЯМР, ЭПР, РСА, электрохимические методы), а также квантово-химических расчетов. Все основные результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах.

В работе впервые предложены эффективные органические фотокатализаторы на основе N,N'-диарилдигидрофеназинов, не уступающие по активности дорогостоящим металлокомплексам. Получены рекордно стабильные диарилнитроксильные радикалы с временем полужизни более 2300 часов. Разработаны новые методы парного электросинтеза галогенированных производных диариламинов. Выявлены фундаментальные закономерности, позволяющие направленно получать продукты C-C или C-N сочетания при окислении диариламинов.

Работа выглядит завершённым исследованием, которое прошло независимую экспертизу при рецензировании 8 статей (ChemElectroChem - 1, Chemistry – A European Journal - 1, Journal of Organic Chemistry - 1, European Journal of Organic Chemistry - 1, Electrochimica Acta - 1, Molecules - 1, ChemistrySelect - 2), которые были опубликованы по теме диссертации. В целом диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Судя по автореферату, 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 также 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.

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

Кукушкин Вадим Юрьевич

академик РАН, доктор химических наук
профессор Института химии Санкт-Петербургского государственного университета Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Адрес места работы: кафедра физической органической химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф
Контактные данные: Тел.: +7 812 428 6890; e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

Бокач Надежда Арсеньевна

профессор РАН, доктор химических наук
Адрес места работы: кафедра физической органической химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр., 26; 198504 Петергоф. Контактные данные: Тел. _____; e-mail: n.bokach@spbu.ru