

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

Квалификационная работа Дулова Д.А. посвящена созданию новых синтетических подходов к продуктам окислительной конверсии диариламинов, а также разработке фундаментальных критериев направленного дизайна целевых структур, обладающих заданной фото-/редокс-активностью. Это очень перспективное, яркое, современное направление химии органических соединений, которое в России развивается в МГУ имени М.В. Ломоносова, и новая диссертационная работа продолжает ее замечательные традиции. **Актуальность и практическая значимость** диссертационной работы обусловлена в первую очередь важностью продуктов окислительного превращения диариламинов, N,N'-диарилбензидинов, N,N'-диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксильных радикалов, которые благодаря их фото- и редокс-активности представляют интерес как эффективные флуорофоры, фоторедокс-катализаторы, материалы для OLED, как основа для создания электродных материалов и молекулярных переключателей и т.п. Рассмотрение электрохимических превращений замещенных диариламинов на глубоком теоретическом уровне позволяет понять закономерности протекания многостадийных окислительных процессов с их участием и помогает более осознанно подходить к дизайну субстратов и ожидаемых продуктов, тем самым увеличивая эффективность синтеза. Однако электрохимические трансформации замещенных диариламинов мало изучены. В частности, крайне актуальным является выявление четких структурных критериев, определяющих доминирование C–C или C–N окислительного сочетания для различных типов замещенных диариламинов. Окислительная трансформация диариламинов в направленно модифицированные устойчивые диарилнитроксильные радикалы, обладающие амбиполярными свойствами (т.е. способностью образовывать устойчивые катионы и анионы при одноэлектронном окислении и восстановлении) открывает путь к разработке новых редокс-активных материалов для «бесполюсных» органических батарей. Создание таких устройств, благодаря их эффективности и технологичности, является одним из приоритетных направлений исследований в этой области.

Несмотря на определенные успехи мировой науки в этом направлении в последние годы, создание новых синтетических управляемых подходов к продуктам окислительной конверсии диариламинов, остается масса нерешенных проблем в этой интенсивно развивающейся области органической химии, и, главное, нереализованных возможностей, которые очень талантливо использовались Дуловым Д.А. для решения поставленных задач.

Научная новизна заключается в том, что в диссертационной работе синтезированы ранее неописанные продукты окислительной конверсии диариламинов (замещенные N,N'-диарилбензидины, N,N'-диарилдигидрофеназины и диарилнитроксилы). На основе анализа «структура амина – структура продукта» сформулированы закономерности, определяющие конкуренцию процессов анодного C–C и C–N сочетания; квантово-химическое исследование механизма реакций позволило объяснить наблюдаемую хемо- и региоселективность окисления. Автором разработаны атом-экономные и

энергоэффективные методы парного электросинтеза галогенированных диариламинов и диарилбензидинов. Экспериментальное и квантово-химическое изучение механизма позволило отнести разработанные процессы к категориям конвергентного и последовательного парного электросинтеза. Физико-химические исследования продуктов окислительной конверсии диариламинов показали, что новые N,N'-диарилбензидины являются перспективными флуорофорами и демонстрируют выраженный сольватофлуорохромизм. Для 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-третбутилфенил)-5,10-дигидрофеназина и 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-трифторметилфенил)-5,10-дигидрофеназина обнаружено наличие замедленной флуоресценции (TADF-эффект) и низкотемпературной фосфоресценции, что связано с существованием фотовозбужденной долгоживущей триплетной формы. Показано, что данные диарилдигидрофеназины являются эффективными фотокатализаторами; на их основе разработаны две фотокаталитические реакции: радикального алкилирования силиловых эфиров енолов и арилирования анилинов арилбромидами при катализе солями никеля. Впервые показано, что циклопропильные заместители могут быть включены в арсенал «инструментов» динамической стабилизации противоположно заряженных редокс-форм диарилнитроксильных радикалов. При этом сам трехчленный цикл (который иногда используют как «радикальные часы» для оценки кинетики радикальных реакций) в составе нитроксидов оказался устойчивым к редокс-воздействию.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется установлением фундаментальных закономерностей, определяющих хемо- и региоселективность окислительной конверсии замещенных диариламинов, которые будут полезны при планировании реакций окислительного C–C и C–N сочетания и направленного синтеза N,N'-диарилбензидинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов. Детальное фотофизическое исследование новых замещенных N,N'-диарилдигидрофеназинов позволило провести фундаментальный анализ «структура катализатора – фоторедокс-активность» и понять физическую природу различия их каталитической активности в реакциях «простого» и «двойного» фотокатализа. Разработанные методы конвергентного и последовательного парного электросинтеза являются ценными синтетическими подходами, позволяющими получать из диариламинов хлорированные бензидины, труднодоступные другим способом, а также бромированные амины и бензидины, без использования токсичных реагентов. Данные о механизме протекающих реакций будут полезны при разработке новых процессов парного электросинтеза. Продукты окислительной конверсии диариламинов, впервые синтезированные в рамках работы, имеют большой потенциал практического использования. Диарилбензидины являются эффективными флуорофорами с большими значениями стоксовых сдвигов и демонстрируют сольватохромный эффект. Новые диарилдигидрофеназины представляют интерес как TADF-люминофоры для OLED, а также могут служить доступной альтернативой фоторедокс-катализаторам на основе драгоценных металлов, не уступающей им по эффективности. Разработанные новые фотокаталитические протоколы войдут в синтетическую практику как эффективные методы получения замещенных диариламинов и α -замещенных кетонов. Новые устойчивые циклопропил-замещенные диарилнитроксильные радикалы демонстрируют четко выраженную амбиполярность; диарилнитроксил, планаризованный SO₂-мостиком, образует устойчивый оксоаммониевый катион и обладает максимальным потенциалом окисления среди известных нитроксидов. Это открывает перспективы для использования

вышеуказанных радикалов в качестве амбиполярного и катодного материалов, соответственно.

Полученные результаты вносят существенный вклад в методологию органической химии.

Автор проявил высокую квалификацию и мастерство при установлении закономерностей, определяющие хемо- и региоселективность анодного окисления диариламинов. Особый интерес представляют новые методы синтеза галогенированных диариламинов и N,N'-диарилбензидинов из диариламинов в условиях конвергентного и последовательного парного электросинтеза в присутствии CCl₄ или CBr₄. Особенно следует отметить умелое сочетание различных физико-химических методов исследования синтезированных соединений, ядерного магнитного резонанса (¹H, ¹³C, ¹⁹F, COSY, HSQC, HMBC), газовой хроматографии (ГХ-ПИД, ГХ-МС), масс-спектрометрии высокого разрешения (APCI, ESI), электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа и других, позволяющих интерпретировать результаты на высоком уровне.

Диссертант успешно синтезировал новые N,N'-диарилдигидрофеназины с долгоживущей фотовозбужденной триплетной формой, которые являются эффективной и синтетически доступной альтернативой фоторедокс-катализаторам на основе иридия в реакции C–N сочетания (аминирование 24 арилбромидов анилинами, «двойной» фоторедокс-катализ), а также в реакции радикального алкилирования силиловых эфиров енолов, приводящей к α-модифицированным арилалкилкетонам («простой» фоторедокс-катализ). Настоящая диссертационная работа является примером тонкого направленного синтеза, а именно контролируемого и управляемого получения новых соединений с практически важными свойствами. Повторюсь, что достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований и достоверность сделанных выводов, является использование широкого ряда современных физико-химических методов.

Интересно, что заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов» и способны стабилизировать три редокс-состояния диарилнитроксидов (катион, радикал, анион), что делает их перспективными амбиполярными редокс-активными материалами.

Очень важным результатом работы следует считать тот обнаруженный факт, что устойчивый диарилнитроксильный радикал, планаризованный мостиковой SO₂-группой, демонстрирует максимальный среди известных нитроксидов потенциал окисления и устойчивое циклирование с быстрой электродной кинетикой, что делает его перспективным катодным материалом для литий-органических батарей. Причем продукты окислительной конверсии замещенных диариламинов, впервые синтезированные в рамках работы, по своим характеристикам превосходят многие известные аналоги.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые соединения. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное значение. Следует отметить высокий уровень публикаций автора в журналах с высоким импакт-фактором. В целом, автореферат оформлен блестяще, аккуратно, информативно.

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».

Будникова Юлия Германовна

24.01.2025

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник,
Заведующая лабораторией
электрохимического синтеза
Место работы: Институт органической
химии имени А.Е.Арбузова– обособленное
структурное подразделение ФИЦ

Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова– обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

8(843)279-53-35 (лаборатория ЭХС)

Факс: (8432)752253

Электронная почта: yulia@iopc.ru