

**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**

Процессы, которые реализуются через промежуточное образование радикальных и ионрадикальных интермедиатов, стали объектом повышенного интереса химиков-органиков на протяжении последних десяти лет. Большое внимание исследователей уделяется фоторедокс-реакциям, которые проводятся при воздействии видимого света. Такие реакции, как правило, требуют использования фотомедиатора, который поглощает свет и затем выступает в качестве одноэлектронного восстановителя или окислителя по отношению к исходным реагентам, что запускает каталитический цикл или же цепной процесс. Поэтому диссертационная работа Д.А. Дулова, направленная на получение и использование редокс-медиаторов, является актуальной.

Научная новизна работы заключается в развитии методов получения новых редокс-активных систем на основе гомо-сочетания легкодоступных диариламинов, а также всестороннем изучении свойств синтезированных продуктов, включая физико-химические свойства и эффективность в фотокаталитических реакциях.

Диссертационная работа Д.А. Дулова состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. Ее объем составляет 181 страницу машинописного текста, список литературы содержит 196 ссылок.

В литературном обзоре приведены подробные данные по окислительным трансформациям диариламинов и использованию образующихся при этом продуктов, причем рассмотрены не только процессы окислительного сочетания, но и получение нитроксильных радикалов. Литературный обзор дает хорошее

представление о свойствах диариламинов и о возможностях использования продуктов их окисления.

Диссертационная работа является разноплановой и включает несколько направлений.

Прежде всего, в работе разработан метод получения N,N'-диарилдигидрофеназинов путем окислительной димеризации диариламинов. Поскольку разнообразные диариламины легко доступны (или же могут быть получены по реакциям металл-катализируемого арилирования), представленный метод гораздо удобнее по сравнению с прямым арилированием дигидрофеназина. Простота получения этих соединений открывает путь для их широкого синтетического использования в качестве фотокатализаторов. Процесс димеризации был подробно исследован. Изучены редокс-свойства различных диариламинов, а также очень подробно рассмотрены закономерности поведения катионрадикальных и радикальных частиц, возникающих из диариламинов. В частности, проведено квантовохимическое моделирование этого процесса.

Методика получения дигидрофеназинов, проводимая под воздействием церий-аммоний нитрата, схематично изображенная на стр. 63, выглядит очень эффектно! Вначале в результате окисления получается зеленый раствор в органическом растворителе (за счет образования устойчивого катион-радикала), а после добавления водного раствора соли двухвалентного железа цвет раствора меняется на оранжевый.

Затем были изучены фотофизические свойства полученных фотокатализаторов на основе N,N'-диарилдигидрофеназинов, причем сделано это очень детально. Проведены количественные эксперименты по тушению люминесценции; проведены низкотемпературные эксперименты (для застеклованных растворов дигидрофеназинов в толуоле и 2-метилтетрагидрофуране). Наличие фотовозбужденных триплетных состояний подтверждено методом низкотемпературного ЭПР – полученные спектры имеют вид, характерный для твердотельных бирадикальных образцов.

Полученные N,N'-диарилдигидрофеназины были использованы в качестве фотокатализаторов в различных реакциях. Показано, что они промотируют реакцию эфиров N-гидроксифталимидов (ацилоксифталимидов) с силиленолями, в которой фотовозбужденный N,N'-диарилдигидрофеназин восстанавливает субстрат с последующим разрывом связи N-O и декарбоксилированием. Для подтверждения генерации радикальных интермедиатов был проведен эксперимент по облучению системы фотокатализатор/ацилоксифталимид в присутствии нитрона в качестве спиновой ловушки с последующей регистрацией спектра ЭПР. Также, N,N'-диарилдигидрофеназины применялись в сочетании с никелевым катализом для проведения арилирования аминов. Такой способ проведения называется «металлафоторедокс» и в литературе используется термин «дуальный катализ», причем этот подход в настоящее время является очень популярным, поскольку представляет механистическую альтернативу для реакции Бухвальда-Хартвига. В данной работе различные механизмы металлафоторедокс-реакции арилирования рассмотрены весьма детально. Предложенное автором краткое изображение трех вариантов механизмов, представленное на стр. 89, является очень наглядным. Автором показано, что процесс кросс-сочетания происходит только при воздействии света — это подтверждено экспериментом с чередующимся облучением и темновыми периодами, когда увеличение выхода продукта происходит только при включении света.

В третьем разделе рассмотрен процесс окисления диариаминов под воздействием *мета*-хлопербензойной кислоты с образованием диарилнитроксильных радикалов. Была получена серия ранее неописанных нитроксильных радикалов, структура которых была подтверждена данными масс-спектрологии высокого разрешения, ЭПР, а в некоторых случаях были получены данные рентгеноструктурного анализа. Весьма интересным представляется раздел, где методами квантовой химии рассматриваются стереоэлектронные эффекты в диарилнитроксильных радикалах, содержащих 1-метилциклопропильный заместитель в ароматическом кольце. Для полученных

диарилнитроксильных радикалов также проведены вольтамперометрические исследования.

Отмечу, что для проведения исследования автором использовался комплекс физико-химических методов таких как электронный парамагнитный резонанс, вольтамперометрия, а также методы для изучения люминесценции.

Основные положения и выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений.

Замечания по работе носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение экспериментальные результаты, сделанные на их основе выводы и высокий уровень работы.

1. При рассмотрении механизма реакции эфиров N-гидроксифталимидов с силиленолями можно предположить альтернативный цепной процесс – триметилсилилокси-замещенный радикал может восстанавливать N-гидроксифталимидный эфир, то есть реакция может инициироваться под воздействием фотокатализатора, а дальше идти без его участия. Один из способов различия между предложенным фоторедокс-циклом и возможным цепным процессом является измерение квантового выхода.
2. В результате ЭПР эксперимента в присутствии спиновой ловушки получен спектр, который соответствует суперпозиции спектров двух расчетных спектров нитроксильных радикалов – возникающих за счет перехвата *трет*-бутильного радикала и фталимидного радикала (схема 59). Известно, что направление фрагментации анион-радикалов, возникающих из ацилоксифталимидов, зависит от природы ацилокси-группы. В случае пивалоильного фрагмента образование *трет*-бутильного радикала (после декарбоксилирования пивалоилокси-радикала) представляется ожидаемым, в то время как возникновение N-центрированного фталимидного радикала не столь очевидно. Поэтому стоит обсудить механизм возникновения N-центрированного фталимидного радикала.
3. Для всех выделенных твердых веществ принято приводить точку плавления. В работе зачастую точки плавления не приведены.

В общем, выполнена сильная и большая диссертационная работа в актуальной области органической химии! Следует отметить, что по представленной диссертации было опубликовано восемь (!) статей в международных журналах, из которых три – в престижных журналах в области органической химии (*J. Org. Chem.*, *Eur. J. Org. Chem.*, *Chem. Eur. J.*), что также является отражением качества полученных результатов и их значимости. Публикации полностью передают содержание диссертации. Также хочется отметить, что диссертация аккуратно и красиво оформлена!

Результаты работы Д.А. Дулова могут быть использованы в организациях, работающих в области органической химии в частности, ИОХ РАН (Москва), ИНЭОС РАН (Москва), ИриХ СО РАН (Иркутск), ИОХ УНЦ РАН (Уфа), СПбГУ (Санкт-Петербург).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Дильман Александр Давидович

20 января 2025 г.

Контактные данные:

Тел: +7 (499) 137-13-53; email: dilman@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.03 – органическая химия

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, E-mail: dilman@ioc.ac.ru, Тел: (499) 137-13-53

Подпись А.Д. Дильмана заверяю
Зам. директора ИОХ РАН

И.В. Кучуров