

ОТЗЫВ

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

Диссертация Дулова Д.А. посвящена электрохимическому и квантово-химическому исследованию хемо-и региоселективности анодного окисления разнообразно замещенных диариламинов и разработке эффективных методов получения новых N,N' -диарилбензидинов, N,N' -диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксильных радикалов, по фото-/редокс-свойствам превосходящих известные аналоги, а также разработке эффективных каталитических фоторедокс-процессов на основе этих соединений.

Известно, что диариламины являются важным строительным блоком для создания сложных функциональных молекул. Эффективным методом модификации этих соединений является окислительная конверсия, продукты которой представляют интерес как фото- и редокс-активные материалы привлекательные для получения новых органических полупроводников, люминофоров, органических светодиодов, фоторедокс катализаторов, накопители энергии и т.п.. Особый интерес представляет реализация окислительных превращений диариламинов электрохимическим путем. Электрохимический подход позволяет не только синтезировать целевые соединения, но и получать важную информацию о механизме процесса, при этом сила окислителя легко настраивается подбором оптимального потенциала электрода. Однако электрохимические трансформации замещенных диариламинов мало изучены. Это прежде всего относится к тому, что нет четких структурных критериев определяющих направления C–C или C–N окислительного сочетания, что весьма востребовано в направленном синтезе целевых N,N' -диарилбензидинов и N,N' -диарилдигидрофеназинов. Большие возможности в синтезе новых редокс-активных материалов открывает также предпринятая в этой работе направленная окислительная трансформация диариламинов в устойчивые диарилнитроксильные радикалы. Необходимо также подчеркнуть, что реализованные в этой работе электрохимические методы синтеза на основе диариламинов отвечают требованиям "зеленой химии". Все это говорит об **актуальности** предпринятого в

диссертации Дулова Д.А. исследования продуктов окислительной конверсии диариламинов.

Переходя к оценке **новизны** полученных результатов, необходимо особо отметить четкий системный подход, который был осуществлен автором для достижения поставленной цели. В работе было решено несколько взаимосвязанных задач. Синтезирована представительная серия диариламинов с различным типом замещения и изучен состав продуктов и механизм их анодного окисления. Это позволило сформулировать фундаментальные закономерности, определяющие доминантное направление окисления – C–C или C–N сочетания. Тестирование новых диарилдигидрофеназинов в качестве фотокатализаторов в реакциях простого и двойного фоторедокс-катализа показало, что по эффективности они не уступают известным фотокатализаторами на основе Ir и Ru.

Ключевую роль в этом диссертационном исследовании, что и определило его успех, имеет изучение электрохимического окисления широкой серии диариламинов с различным типом замещения, отличающихся расположением и электронными эффектами заместителей. Это позволило сформулировать фундаментальные закономерности, определяющие направления димеризации C–C или C–N типу и проводящие к N,N'-диарилбензидинам и N,N'-диарилдигидрофеназинам. Для объяснения наблюдаемой хемо- и региоселективности автором было проведено квантово-химическое моделирование процессов C–C и C–N димеризации, что подтвердило сформулированные закономерности, определяющие направление анодного сдвигания диариламинов.

Знание потенциалов редокс-переходов самих диариламинов и продуктов их анодной конверсии позволило автору сделать предположение, о том, что катионные формы бензидинов могут реагировать с нуклеофилами. Эта идея легла в основу разработанного в работе метода прямого *one-pot* превращения диариламинов в хлорированные N,N'-диарилбензидины в условиях парного электросинтеза при использовании в качестве хлорирующего агента тетрахлорметана. Строение этих соединений было доказано методами ЯМР спектроскопии и РСА. Замена CCl₄ на CBr₄ меняет механизм и направление галоидирования: реакция протекает по механизму *электрофильного бромирования* субстрата. Следует отметить, что полученные результаты электрохимического сдвигания диариламинов позволили автору разработать эффективный способ синтеза N,N'-диарилдигидрофеназинов с использованием химических способов генерации катион-радикалов аминов.

Очень важное значение в этой работе имеет систематическое исследование фотофизических и редокс-свойств новых соединений, которые во многом определяют потенциал их практического использования. Было найдено, что диарилбензидины представляют интерес как сенсоры полярности среды и материалы для нелинейной оптики, а дигидрофеназины перспективны в качестве восстанавливающих фоторедокс-катализаторов. Замечательно, что автору удалось использовать полученные дигидрофеназины в качестве фоторедокс-катализаторов в двух модельных реакциях – α -алкилирования ацетофенонов и никель-катализируемого арилирования ароматических аминов арилбромидами. Также хочется подчеркнуть, что предложенные катализаторы как минимум не уступают, а в чем-то и превосходят по эффективности дорогостоящие катализаторы на основе иридия. Необходимо подчеркнуть, что автор не ограничился тестированием новых N,N'-диарилдигидрофеназинов в синтетически важных фоторедокс-каталитических процессах, но и провел подробное фундаментальное исследование фотовозбужденных состояний катализатора. Это позволило понять причины наблюдаемой высокой каталитической активности. Обнаруженные структурные закономерности будут полезны для направленного дизайна новых чисто органических фотокатализаторов, которые чрезвычайно востребованы в тонком органическом синтезе.

Для практической реализации фотокаталитических процессов Дуловым Д.А. были сконструированы как стационарный, так и проточный фотореакторы. Это позволило достичь высокой эффективности фоторедокс-конверсии, а также свидетельствует о высоком экспериментальном мастерстве диссертанта.

Удачным продолжением этой работы явилось изучение окислительной конверсии диариламинов с образованием диарилнитроксильных радикалов. Было найдено, что в этих молекулах заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, проявляют свойства "стереоэлектронных хамелеонов" и способны стабилизировать три редокс-состояния диарилнитроксильных (катион, радикал, анион), что делает их перспективными амбиполярными редокс-активными материалами.

Важным достоинством представленной работы является ее комплексный характер. Грамотное сочетание широкого спектра электрохимических методов, квантово-химических расчетов высокого уровня и синтетических подходов позволило не только пополнить арсенал методов синтеза практически важных N,N'-диарилбензидинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов с настраиваемыми свойствами, но расширить фундаментальные представления о механизмах окислительного сдвигания диариламинов с различным типом замещения.

Говоря о **новизне и достоверности полученных в работе экспериментальных данных**, следует подчеркнуть, что и индивидуальность, и строение полученных соединений доказаны на основании масс-спектров, а также двумерных и одномерных ЯМР спектров на ядрах ^1H , ^{13}C и РСА.

Краткий перечень основных полученных результатов, безусловно, говорит об успешном решении основных задач, поставленных в диссертационной работе Дуловым Д.А. Сделана большая, хорошая и нужная работа с большим теоретическим и практическим потенциалом и у меня имеется лишь несколько замечаний и пожеланий, которые, впрочем, не снижают её высокой научной значимости.

В новых методах галогенирования N,N' -диарилбензидинов в условиях парного электросинтеза хлорирование и бромирование, по мнению автора, протекают по разным механизмам, что приводит к разной региоселективности процессов. И если строение продуктов хлорирования однозначно доказано методами ЯМР и РСА, то в случае бромирования не ясно почему электрофильное замещение идет по ароматическому фрагменту молекулы с электроноакцепторным заместителем и не обсуждаются ЯМР спектры этих соединений. Может быть реакция носит радикальный характер? Имеется незначительное количество опечаток и неудачных выражений, также необходимо приводить ссылки на публикации в российских журналах на русском языке (ссылки 124, 126 и 164).

Говоря о диссертации в целом, она построена по традиционной, классической схеме. Главы «Литературный обзор», «Обсуждение результатов» и «Экспериментальная часть» весьма пропорциональны по объему, диссертация очень тщательно оформлена, сделанные выводы диссертации в целом четко сформулированы, их новизна и достоверность не вызывают сомнений, **а новые фундаментальные закономерности, определяющие хемо- и региоселективность окислительной конверсии диариламинов**, будут востребованы при планировании реакций направленного синтеза N,N' -диарилбензидинов, N,N' -диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксильных радикалов. С содержанием диссертации следует ознакомить Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (г. Казань), Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова (г. Новосибирск).

В целом, с учетом всего вышесказанного, по актуальности, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертация отвечает требованиям, установленным Московским

государственным университетом имени М.В. Ломоносова к Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует *паспорту* специальности 1.4.3. – «Органическая химия», а именно пунктам 1 – Синтез, выделение и очистка новых соединений, 2– Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования, 7 – Выявление закономерности «структура – свойство». 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

главный научный сотрудник, кафедра химии нефти и органического катализа

Химического факультета Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ковалев Владимир Васильевич

7 февраля 2025

Контактные данные:

тел.: +74959391302, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.03 Органическая химия

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Тел.: +74959391302; e-mail: kovalev1952@mail.ru