

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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.

Работа Дулова Д.А. – это большое многоплановое актуальное исследование, которое направлено на разработку новых синтетических подходов к редокс- и фотоактивным продуктам окислительной конверсии диариламинов – замещенным *N,N'*-диарилбензидинам, *N,N'*-диарилдигидрофеназинам и диарилнитроксильным радикалам, их электрохимическое и фотофизическое исследование, а также использование в фоторедокс-катализе. Работа охватывает несколько областей исследования, но при этом она логично построена; каждый ее этап создает фундаментальную основу и целеполагание для последующих экспериментов. Направленный структурный дизайн целевых соединений, в соответствии с предполагаемым их применением, позволил получить новые фоторедокс-катализаторы, которые по эффективности не уступают, а по восстанавливающей способности иногда даже превосходят традиционно используемые катализаторы на основе комплексов иридия. Это убедительно продемонстрировано на двух синтетически важных процессах – $C(sp^2)$ -N- сочетании и радикальном α -алкилировании кетонов. Новые устойчивые амбиполярные диарилнитроксильные радикалы также представляют большой интерес. Важной находкой автора является использование циклопропильных заместителей, которые, как убедительно доказано в работе, могут служить еще одним примером «стереоэлектронных хамелеонов» и по свойствам сильно отличаются от трет-бутильных «аналогов».

Работа выполнена на высоком научном уровне, экспериментальные данные подтверждены и обоснованы результатами квантово-химических исследований.

Замечания. 1) Наиболее важный недостаток работы является продолжением ее достоинств: из-за большого объема выполненных исследований в автореферате оказались опущены важные подробности экспериментов. Например, автор приводит результаты квантово-химических расчетов методом DFT, однако не указывает характеристики расчетного метода (потенциал, набор базисных функций и др.). Кроме того, в автореферате не приведено обоснование, почему для расчетов в качестве пары взаимодействующих частиц для окислительного сочетания используется катион-радикал одной молекулы и ее депротонированная версия – соответствующий диариламинильный радикал. Альтернативные варианты – взаимодействие катион-радикала или радикала одной молекулы с исходным диариламином – не рассматриваются. 2) Для более полного раскрытия темы было бы желательно изучить реакции окисления диариламинов с другими модами замещения в ароматическом цикле. Например, для субстратов, содержащих арильную группу с донорными заместителями при атомах C3 и C4 можно ожидать образование продуктов C–C сочетания по

орто-положению к атому азота и т.д. 3) В реферате N,N' -диарилбензидины и N,N' -диарилдигидрофеназины имеют один и тот же номер 2, причем даже для буквенных индексов отсутствует упорядоченность (например, сперва бензидины, потом феназины). Для удобства читателя было бы лучше использовать для бензидинов номер 2, а для феназинов – 3. 4) Нужно отметить незначительные проблемы по оформлению автореферата. Например, для заместителей в структурах 2 и 3 используются обозначения типа R_1 , R_2 и т.п. Однако нижние индексы после заместителя используются для того, чтобы показать число заместителей, для отличия заместителей принято использовать верхние индексы. Далее, в автореферате некоторые рисунки, на которых не приведено каких-либо превращений, названы автором схемами, что неправильно. На с. 14 говорится, что часть катион-радикалов настолько стабильны, что их удалось охарактеризовать методом РСА. Однако не только примеров РСА не приведено, но и какие соединения были охарактеризованы этим методом в автореферате не указано. Наконец, имеется некоторое количество опечаток и несогласованных фраз типа «оценка времени жизни... составила ... мкс» (то есть не время жизни составило столько-то мкс, а его оценка) и т.п.

Однако данные замечания не носят принципиального характера. Судя по автореферату, диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации, по актуальности, научной новизне и практической значимости, 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, а соискатель Дулов Дмитрий Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

Зав. лабораторией направленной функционализации
органических молекулярных систем (№ 33), г.н.с.,
д.х.н., доцент

Трушков Игорь Викторович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47,

Контактные данные: Тел.: +7-(499)-137-7098; e-mail: trush@ioc.ac.ru

Подпись Трушкова И.В. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

Коршевец И. К.