

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета №102 от «19» февраля 2025 г.

О присуждении Дулову Дмитрию Алексеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Продукты окислительной конверсии диариламинов как медиаторы фото- и редокс-активируемых превращений» по специальности 1.4.3 Органическая химия принята к защите диссертационным советом 18 декабря 2024 г., протокол № 996.

Соискатель Дулов Дмитрий Алексеевич 1996 года рождения в 2020 году окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», в 2020-2024 гг. обучался в очной аспирантуре химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», которую успешно окончил в 2024 г.

Соискатель в настоящее время работает в научно-исследовательской лаборатории супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в научно-исследовательской лаборатории супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов на кафедре органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Магдесиева Татьяна Владимировна, профессор кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

1. Дильман Александр Давидович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе ФГБНУ «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН)
2. Федорова Ольга Анатольевна, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией №107 фотоактивных супрамолекулярных систем ФГБНУ «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук (ИНЭОС РАН)»
3. Ковалев Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области органического синтеза, органических реакций, иницируемых видимым светом и фотофизических исследованиях, а также имеющимися у них научными публикациями по темам, родственным теме диссертации, и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 8 работ, из них 8 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является значительным:

1. Dulov D. A., Bogdanov A. V., Dorofeev S. G., Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as a sustainable and cost-effective alternative to precious metal complexes in the photoredox-catalyzed alkylation of aryl alkyl ketones // *Molecules*. — 2023. — V. 28, № 1. — P. 221. JIF = 4.2 (Web of Science). Объем 0,94 п.л. Личный вклад автора 50%.
2. Dulov D. A., Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as visible-light photocatalysts for anilines' arylation using a dual photoredox/Ni(II) cross-coupling strategy // *Journal of Organic Chemistry*. — 2023. — V. 88, № 17. — P. 12765–12775. JIF = 3.3 (Web of Science). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 50%.
3. Dulov D. A., Rumyantseva A. S., Lyssenko K. A., Paseshnichenko K. A., Grishin Y. K., Magdesieva T. V. Paired electrosynthesis in the CH₃CN/CHal₄ system: a one-pot procedure for diarylamines and N,N'-diarylbenzidines halogenation // *Electrochimica Acta*. — 2022. — V. 432, P. 141217. JIF = 5.5 (Web of Science). Объем 0,81 п.л. Личный вклад автора 50%.
4. Dulov D. A., Levitskiy O. A., Bogdanov A. V., Magdesieva T. V. Redox-amphoteric 4,4'-dicyclopropyldiphenylnitroxyl radical: Unexpectedly high stability // *ChemistrySelect*. — 2021. — V. 6, № 36. — P. 9653–9656. JIF = 1.9 (Web of Science). Объем 0,25 п.л. Личный вклад автора 50%.
5. Dulov D. A., Rumyantseva A. S., Levitskiy O. A., Nefedov S. E., Magdesieva T. V. Regio- and chemoselectivity of oxidative conversion of diarylamines to N,N'-diaryldihydrophenazines and N,N'-diarylbenzidines: DFT and experimental study // *ChemistrySelect*. — 2021. — V. 6, № 37. — P. 9769–9775. JIF = 1.9 (Web of Science). Объем 0,44 п.л. Личный вклад автора 50%.
6. Levitskiy O. A., Dulov D. A., Bogdanov A. V., Grishin Y. K., Nefedov S. E., Magdesieva T. V. Chameleonic behavior of the α -methylcyclopropyl group and its through-space interactions: a route to stabilization of three redox states in diarylnitroxides // *Chemistry – A European Journal*. — 2020. — V. 26, № 30. — P. 6793–6804. JIF = 3.9 (Web of Science). Объем 0,75 п.л. Личный вклад автора 40%.
7. Levitskiy O. A., Dulov D. A., Bogdanov A. V., Magdesieva T. V. Carbon- and SO₂-locked diarylnitroxides: quantum chemical consideration, synthesis and electrochemistry // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2019. — V. 2019, № 36. — P. 6225–6231. JIF = 2.5 (Web of Science). Объем 0,44 п.л. Личный вклад автора 40%.
8. Levitskiy O. A., Dulov D. A., Nikitin O. M., Bogdanov A. V., Eremin D. B., Paseshnichenko K. A., Magdesieva T. V. Competitive routes for electrochemical oxidation of substituted diarylamines: the guidelines // *ChemElectroChem*. — 2018. — V. 5, № 22. — P. 3391–3410. JIF = 3.5 (Web of Science). Объем 1,25 п.л. Личный вклад автора 35%.

На автореферат поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- На основании электрохимического, квантово-химического и препаративного исследования представительной серии диариламинов с различным расположением и типом заместителей выведены закономерности, определяющие хемо- и региоселективность анодного окисления диариламинов.

- Разработаны новые методы синтеза галогенированных диариламинов и N,N'-диарилбензидинов из диариламинов в условиях конвергентного и последовательного парного электросинтеза в присутствии CCl₄ или CBr₄.

- Синтезированы 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 арилбромидов анилинами, «двойной» фоторедокс-катализ), а также в реакции радикального алкилирования силиловых эфиров енолов, приводящей к α -модифицированным арилалкилкетонам («простой» фоторедокс-катализ).

- Показано, 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.

- 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.

- Продукты окислительной конверсии замещенных диариламинов, впервые синтезированные в рамках работы, по своим характеристикам превосходят многие известные аналоги: N,N'-диарилбензидины демонстрируют флуоресценцию в длинноволновой области видимого спектра с большим стоксовым сдвигом и высокой чувствительностью к полярности среды, метилциклопропил-замещенные диарилнитроксильные радикалы демонстрируют рекордную устойчивость в растворе ($\tau_{1/2}$ = 2310 часов).

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку.

- Выбор доминантного пути анодного окисления диариламинов (C–C или C–N сочетание) определяется расположением и типом заместителей в амине.

- Галогенированные диариламины и диарилбензидины могут быть получены напрямую из диариламинов в условиях конвергентного и последовательного парного электросинтеза в присутствии CCl_4 или CBr_4 .

- Замедленная флуоресценция (TADF-эффект) и низкотемпературная фосфоресценция, связанные с существованием фотовозбужденной долгоживущей триплетной формы, обнаружены для 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-третбутилфенил)- и 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-трифторметилфенил)-5,10-дигидрофеназинов.

- N,N'-диарилдигидрофеназины с долгоживущей фотовозбужденной триплетной формой являются эффективной и синтетически доступной альтернативой фоторедокс-катализаторам на основе иридия в реакции C–N сочетания (аминирование арилбромидов анилинами, «двойной» фоторедокс-катализ), а также в реакции радикального алкилирования силиловых эфиров енолов, приводящей к α -модифицированным арилалкилкетонам («простой» фоторедокс-катализ).

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

- Диарилнитроксильный радикал, планаризованный мостиковой SO_2 -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.

На заседании 19.02.2025 года диссертационный совет МГУ.014.1 принял решение присудить Дулову Дмитрию Алексеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 Органическая химия - 7, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 14, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель совета,
доктор химических наук, профессор,
академик РАН

Белецкая И.П.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.
24 февраля 2025 г