

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Морозкова Глеба Вячеславовича

«Рециклизуемые фотокатализаторы на основе комплексов рутения(II) с фосфонатзамещенными 1,10-фенантролинами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 1.4.3. Органическая химия; 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Представленная к защите диссертационная работа **Г. В. Морозкова** представляет собой комплексное исследование, направленное на создание рециклизуемых катализаторов на основе полипиридиновых комплексов рутения(II). Работа отличается логичной структурой, глубиной проработки материала и гармоничным сочетанием фундаментального и прикладного аспектов.

Актуальность исследования связана с интенсивно развивающимися на сегодняшний день направлениями использования фотокатализа в органическом синтезе. Также важными выглядят такие аспекты, как снижение энергозатрат за счет проведения процессов при комнатной температуре под действием видимого света; минимизация вреда для окружающей среды при рециклизации исходных фотокатализаторов; экономия за счет многократной рециклизации исходных дорогостоящих катализаторов; отсутствие необходимости использования труднодоступных и чувствительных исходных реагентов.

Диссертационная работа **Морозкова Г. В.** изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц, 150 рисунков, а также приложения, в которых приведены таблицы с отнесением сигналов спектров ЯМР ^1H и ^{13}C для ряда комплексов, кристаллографические данные для исследованных методом РСА соединений, спектры поглощения и люминесценции рутениевых комплексов и спектры ЯМР ^1H некоторых характеристических реакционных смесей. Список литературы включает 150 источников.

Работа скомпонована по классической схеме и содержит 8 разделов: Введение, Обзор литературы, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть, Заключение, Список сокращений, Список литературы и Приложения.

В Обзоре литературы достаточно глубоко проведен критический анализ современного состояния дел в сфере фотокатализа, а также систематизированы подходы к рециклизации. На основе приведенного материала сделан вывод о перспективности создания рециклизуемых систем на базе комплексов Ru(II), благодаря их высокой стабильности и активности, и, в то же время, о недостаточной изученности подходов к таким системам на данный момент.

Само исследование построено на изучении следующих аспектов: 1) синтез галоген-, фосфонат- и фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов, а также комплексов Ru(II) на их основе; 2) изучение процессов гидролиза диэтилфосфонатных групп в комплексах Ru(II); 3) создание гибридных материалов; 4) исследование каталитических свойств комплексов Ru(II), а также возможности их рециклизации и повторного использования.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне. Автор не только синтезировал лиганды и комплексы Ru(II) на их основе, но и глубоко изучил происходящие в реакционной смеси процессы, и даже превратил встречающиеся проблемы (снижение выходов комплексов Ru(II) из-за гидролиза) в новую методологию ("безреагентный" синтез водорастворимых комплексов). Системный подход к изучению влияния структуры лигандов на свойства комплексов также является сильной стороной работы.

В качестве существенного достижения данного исследования следует отметить успешное использование синтезированных фотокаталитических систем на ряде субстратов разной химической природы. Наиболее же важным результатом, с моей точки зрения, является продемонстрированная автором возможность многократной рециклизации и повторного использования каталитических систем без значительной потери активности. Также

впечатляющим выглядит достижение высоких значений TON в случае каталитического окисления сульфидов в сульфоксиды.

В целом, проведенное исследование продемонстрировало широкие возможности и перспективы создания стабильных и активных рециклизуемых систем на основе комплексов Ru(II), что подтверждает **новизну и важность работы.**

Методологически и экспериментально работа выполнена на высоком уровне, широко использовалась последовательная оптимизация условий и серий субстратов для подтверждения общности найденных закономерностей. Для установления строения и чистоты полученных соединений использовали спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , в том числе 2D спектроскопию, а также масс-спектрометрию. Строение трех комплексов было подтверждено с помощью метода PCA. Состав гибридных материалов подтвержден с использованием элементного анализа, а также методов электронной микроскопии, твердотельной спектроскопии ^{31}P , спектроскопии диффузионного отражения и твердофазной люминесценции.

Экспериментальная часть содержит детальное описание проведенных экспериментов и подтверждающие их спектральные данные. В целом, благодаря использованию современных физико-химических методов и всестороннему анализу **достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.**

Текст работы написан хорошим понятным языком, продуманно структурирован и грамотно проиллюстрирован. **Выводы диссертации обоснованы** и в полной мере отражают содержание работы и полученные в ходе нее результаты. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Качество представленной работы как по заложенным в ней научным идеям, так и их реализации весьма высоко.

Тем не менее, к работе имеется ряд замечаний:

1) С самого начала Литературного Обзора (стр. 10) для дикатионного комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ принято обозначение **Ru(bpy)₃**. Но далее по ходу

текста речь заходит о его восстановленной форме, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$, которая на некоторых рисунках (14, 16, 17, 19 и далее) получила обозначение $\text{Ru}(\text{bpy})_3^-$. На мой взгляд, следовало бы приводить в тексте частицу вместе с присущим ей зарядом или воспользоваться обозначениями $\text{Ru}(\text{I})$, $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Ru}(\text{III})$.

2) В разделе «Окисление органических сульфидов в сульфоксиды» (Обсуждение Результатов, стр. 107) автор сначала пишет, что "механистические аспекты реакции сульфоксицирования хорошо известны", затем (стр. 108) отмечает, что прямой корреляции между каталитической активностью и квантовым выходом генерации синглетного кислорода нет, и далее заключает, что "механизм данной реакции... сложнее, чем предполагалось на основе литературных данных". Мне представляется, что при продолжении исследований в этой области следует попытаться предложить механизм процесса альтернативный известным.

3) В разделе, посвященном гетерогенному катализу (Обсуждение Результатов, стр. 129), большое внимание уделено подбору источника света для минимизации вклада некаталитической реакции (особенно для нитрометилирования). Вероятно, это говорит о том, что вклад самой подложки 'TiO₂' и каких-либо иных фотохимических процессов может быть значительным и маскировать истинную активность иммобилизованного комплекса. Хотя автор старается это контролировать, данный фактор усложняет прямое сравнение активностей.

4) На стр.139 Обсуждения Результатов в разделе о рециклизации гетерогенного катализатора автор пишет следующее: "Каким образом материал с практически отсутствующей люминесценцией осуществляет катализ со скоростью и эффективностью, значительно превосходящими не только некаталитический процесс, но и растворимый катализатор ... остаётся не ясным, и требует дополнительных исследований". Как видно, автор признает несоответствие, но не дает ему убедительного объяснения. Хотелось бы узнать хотя бы самые простые соображения о возможных причинах наблюдаемого парадоксального поведения каталитической системы.

- 5) В списке литературы отсутствуют ссылки 9, 12, 15, 135, 139, 147.
- 6) В ссылке 17 отсутствуют номера страниц.
- 7) Стр. 23, на рис. 26 вместо CH_3NO_2 вероятно должно быть CH_2NO_2 .
- 8) Стр. 45, последний абзац: микропористость большинства стабильных (*пропущено слово или выражение*) затрудняет...
- 9) Стр. 84, вероятно, на рис. 23 ошибка – значения m и n должны лежать в интервале 0–2, а не 0–4.
- 10) Стр. 108, абзац 1: во фразе *Целевые сульфиды были получены...* – видимо, имелись в виду сульфоксиды.

Также имеется небольшое количество орфографических ошибок и опечаток.

Однако эти замечания ни в коей мере не затрагивают основные выводы и положения, которые защищает автор этой работы и никак не умаляют значимости диссертационного исследования.

С учетом всего вышесказанного 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», а именно следующим направлениям: *1 – Синтез, выделение и очистка новых соединений, 2 – Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования* и специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений а именно следующим направлениям: *1 – Синтез, выделение и очистка новых соединений, 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений, 6. Выявление закономерностей типа «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 №45 от 19.01.2023 с изменениями, внесенными приказом № 965 от 12.07.2024, 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 **Морозков Глеб Вячеславович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент: Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории № 102 (π -комплексов переходных металлов) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Муратов Дмитрий Викторович

«20» октября 2025 г.

Контактные данные: тел. : 7700, e-mail: muratov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), лаборатория π -комплексов переходных металлов.

Телефон: (7700), e-mail: muratov@ineos.ac.ru

Подпись сотрудника ИНЭОС Р
Ученый

муратова Д.В. заверяю:
Несмеянова,

к.х.н. Е.Н. Гулакова