

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Морозков Глеб Вячеславович

**Рециклизуемые фотокатализаторы на основе комплексов рутения(II)
с фосфонатзамещенными 1,10-фенантролинами**

1.4.3. Органическая химия

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Диссертация подготовлена на кафедре органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители

Аверин Алексей Дмитриевич
доктор химических наук

Абель Антон Сергеевич
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Сухоруков Алексей Юрьевич
доктор химических наук
профессор, ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем (№9), ведущий научный сотрудник

Муратов Дмитрий Викторович
доктор химических наук
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», Лаборатория пи-комплексов переходных металлов (№102), старший научный сотрудник

Белоусов Юрий Александрович
кандидат химических наук
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, доцент

Защита состоится «29» октября 2025 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.1 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3535>

Автореферат разослан «__» сентября 2025 г.
Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

О.А. Малошицкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фотокатализ под действием видимого света в последние десять лет активно внедряется в практику органического синтеза. Данная методология позволила осуществлять разнообразные химические превращения с участием радикальных интермедиатов в мягких условиях с высокой хемо- и региоселективностью, фактически вдохнув новую жизнь в эту область. Ключевым элементом данного подхода является использование фотокатализаторов – сенсбилизаторов, поглощающих видимый свет и, после перехода в возбужденное состояние, обеспечивающих протекание реакции. К ключевым характеристикам фотокатализатора относятся способность поглощать видимый свет (400–700 нм), значения окислительно-восстановительных потенциалов в основном и возбужденном состояниях, а также время жизни возбужденного состояния. В качестве фотокатализаторов могут выступать комплексы переходных металлов, порфирины и различные органические красители. Среди фотокатализаторов выделяются полипиридиновые комплексы Ru(II) и Ir(III), которые обладают благоприятным сочетанием указанных выше физико-химических свойств и высокой фотостабильностью, что определяет их применение в качестве катализаторов для широкого ряда реакций. Однако, высокая стоимость данных комплексов ограничивает возможность их использования. Актуальным решением этой проблемы является обеспечение возможности простого отделения катализаторов данного типа от реакционной смеси и их последующего использования (рециклизации). Данная работа посвящена созданию и исследованию новых рециклизуемых фотокатализаторов на основе комплексов Ru(II).

Степень исследованности темы. Простое отделение фотокатализатора от реакционной смеси основано на разделении фаз. Для создания рециклизуемых фотокатализаторов известно два подхода. Первый предполагает связывание фотокатализатора с нерастворимым веществом (т.н. подложкой) в результате чего получается гетерогенный (твердофазный) фотокатализатор. Такие твердофазные катализаторы гетерогенизируют реакционную смесь и ограничивают доступность фотокатализатора для света и других реагентов. Кроме того, в таких фотокатализаторах подложка может различными способами принимать активное участие в реакции, чем оказывать как позитивное, так и негативное влияние на ход реакции в зависимости от ее природы. Данный подход наиболее широко представлен в литературе, в качестве подложек используются МОКП, полимеры, оксиды металлов, силикагели и т.п. Имобилизация может быть осуществлена как за счет ковалентных, так и нековалентных взаимодействий. Однако, актуальным остается расширение ассортимента гетерогенных фотокатализаторов, с целью выявления наиболее подходящих для той или иной реакции. Второй, значительно менее изученный подход к рециклизации фотокатализаторов основан на селективной экстракции растворимого фотокатализатора из реакционной смеси в другой растворитель. Это обычно достигается за счет модификации катализатора липофильными заместителями, что позволяет селективно экстрагировать его в неполярный растворитель (алканы). Растворимые рециклизуемые фотокатализаторы в ходе реакции остаются доступными для света и других реагентов. Однако, известные примеры таких фотокатализаторов имеют ограничения по спектру

доступных растворителей, которые не всегда сочетаются с растворимостью продуктов и реагентов, а также другими требованиями катализируемой реакции. Возможность отделения фотокатализатора в более полярную (водную) фазу в литературе практически не освещена. Фосфонатная группа является удобной якорной группой для иммобилизации молекул на неорганические оксидные подложки, кроме того, ее введение в молекулу способствует повышению ее растворимости в воде. Ранее в рамках совместных русско-французских исследований было показано, что фосфонатзамещенные 1,10-фенантролины являются удобной платформой для иммобилизации металлокомплексов на поверхность мезопористого диоксида титана, что позволяет создавать эффективные рециклизуемые катализаторы. Однако для создания фотокатализаторов на основе комплексов Ru(II) для органических реакций данный подход ранее не изучался.

Цель исследования: синтез фосфонатсодержащих производных 1,10-фенантролина и их комплексов с рутением(II) и исследование возможности создания растворимых и твердофазных рециклизуемых фотокатализаторов на их основе.

Задачи исследования:

1. получение новых и ранее известных функционализированных лигандов на основе 1,10-фенантролина с различным положением и числом заместителей в гетероциклическом кольце, в которых фосфонатная группа связана с лигандом напрямую или через фениленовый линкер;
2. синтез фосфонатзамещенных комплексов рутения(II) с 1,10-фенантролином и исследование их спектральных, фотофизических и электрохимических свойств;
3. разработка подходов к синтезу водорастворимых фосфонатзамещенных фенантролиновых комплексов рутения(II) и исследование возможности их применения в качестве рециклизуемых фотокатализаторов;
4. получение фотоактивных гибридных материалов путем иммобилизации фосфонатзамещенных комплексов рутения(II) на поверхность мезопористого диоксида титана и изучение их в качестве гетерогенных рециклизуемых твердофазных фотокатализаторов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются фосфонатсодержащие производные 1,10-фенантролина и их комплексы с рутением(II). Предметом исследования являются подходы к синтезу различных фосфонатзамещенных фенантролиновых лигандов, их комплексов с рутением(II) и гибридных материалов на их основе, влияние строения комплексов на их физико-химические свойства и каталитическую активность в реакциях при облучении видимым светом.

Научная новизна. В рамках работы впервые получен ряд новых фосфонатсодержащих лигандов фенантролинового ряда, найдены оптимальные пути и условия их синтеза. Впервые исследовано фосфонилирование бромзамещенных 1,10-фенантролинов под действием видимого света без использования переходных металлов, изучены закономерности, возможности и ограничения данного метода. Синтезирована серия неописанных ранее комплексов рутения(II) с

фосфонатсодержащими лигандами на основе 1,10-фенантролина, на примере данной серии впервые систематически изучено влияние положения фосфонатных заместителей, их числа и способа связывания (напрямую или через фениленовый линкер) на спектральные, электрохимические и фотокаталитические свойства комплекса. В результате исследования гидролиза данных комплексов разработан эффективный подход к синтезу и выделению водорастворимых комплексов рутения(II) с фенантролин-дифосфоновыми кислотами и их моноэтиловыми эфирами без использования дополнительных реагентов. Полученные водорастворимые комплексы являются первым примером гомогенных фотокатализаторов для модификации *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов, которые могут быть рециклизованы путем экстракции в водную фазу. На основе полученных фосфонатзамещенных комплексов синтезированы и охарактеризованы неописанные ранее гибридные материалы на основе мезопористого диоксида титана, а также продемонстрирована возможность их использования в качестве рециклизуемых фотокатализаторов.

Практическая и теоретическая значимость. Отработаны методики синтеза фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов с использованием палладий-катализируемого фосфонилирования (реакция Хирао). Предложен подход к синтезу ряда фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов, в том числе не доступных с помощью Pd-катализа, с использованием фоторедокс-катализа под действием видимого света без использования переходных металлов, описаны возможности и ограничения данного метода. С использованием реакции Сузуки-Мияуры получены неописанные ранее лиганды фенантролинового ряда, в которых фосфонатная группа связана с гетероциклическим ядром через *n*-фениленовый линкер, найдены оптимальные условия для синтеза каждого из лигандов. Разработаны условия синтеза и выделения комплексов рутения(II) с фосфонатсодержащими лигандами на основе 1,10-фенантролина. В результате систематического исследования спектральных, фотофизических и каталитических свойств синтезированных комплексов выявлены комплексы, проявляющие наибольшую каталитическую активность в реакциях аэробного окисления. Разработана методика получения неописанных ранее водорастворимых комплексов рутения(II) с фенантролин-дифосфоновыми кислотами и их моноэтиловыми эфирами с высокими выходами и без использования дополнительных реагентов. Показано, что полученные водорастворимые фосфонатзамещенные комплексы Ru(II) могут применяться в качестве гомогенных фотокатализаторов для окислительной модификации *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (нитрометилирование, фосфонилирование), данные катализаторы могут быть отделены экстракцией в водную фазу и использованы до семи раз. Отработана методика получения фотоактивных гибридных материалов путем иммобилизации полученных фосфонатзамещенных комплексов Ru(II) на поверхность мезопористого диоксида титана. Полученные материалы могут выступать в качестве гетерогенных фотокатализаторов модификации *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов, которые могут быть легко регенерированы путем центрифугирования и использованы также до 7 раз.

Методология исследования. Фосфонатзамещенные лиганды на основе 1,10-фенантролина получены с использованием реакций кросс-сочетания (реакции Сузуки-Мияуры и Хирао). Также для ряда соединений проверен альтернативный подход с использованием фоторедокс-катализируемого фосфонилирования. Комплексы получены из соответствующих лигандов и Ru-содержащих предшественников. Строение и чистота лигандов и комплексов подтверждены с использованием спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P , в том числе 2D-спектроскопии (для четырех комплексов), а для трех комплексов – методом РСА. Состав полученных лигандов и комплексов подтвержден методом масс-спектрометрии. Гибридные материалы получали путем иммобилизации синтезированных комплексов на мезопористый диоксид титана. Состав гибридных материалов и представительной серии комплексов подтвержден с использованием элементного анализа. Состав и строение гибридных материалов также подтверждены методами электронной микроскопии, твердотельной спектроскопии ^{31}P , спектроскопией диффузионного отражения и твердофазной люминесценции. Результаты фотокаталитических экспериментов получены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H реакционных смесей с использованием внутреннего стандарта.

Положения, выносимые на защиту:

- Фенантролиновые лиганды, в которых фосфонатная группа связана с гетероциклическим ядром через *n*-фениленовый линкер, могут быть получены из 5-бром- и 3-бром-1,10-фенантролинов с использованием реакции Сузуки-Мияура в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в диоксане, в то время как 4-хлор- и 4,7-дихлор-1,10-фенантролины требуют использования каталитической системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PCy}_3$ в смеси диоксан-вода.
- Замещённые 1,10-фенантролины, содержащие одну диэтилфосфонатную группу, могут быть получены из соответствующих бромпроизводных путем фоторедокс-катализируемого фосфонилирования триэтилфосфитом под действием видимого света в присутствии красителей Эозин Ж и Родамин 6G.
- Диэтилфосфонатные группы в положениях 3,8 и 4,7 фенантролинового лиганда в соответствующих комплексах рутения(II) обладают повышенной склонностью к гидролизу, что позволяет селективно получать соответствующие водорастворимые моноэтилфосфоновые эфиры или фосфоновые кислоты без использования дополнительных реагентов.
- Положение фосфонатных групп в фенантролиновом лиганде **L**, их число и способ связывания с гетероциклическим кольцом оказывает значительное влияние на спектральные, электрохимические и каталитические свойства соответствующего Ru(II)-комплекса состава $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$, наибольшую фотокаталитическую активность проявляют комплексы с заместителями в положениях 4 и 7.
- Комплекс **Ru(4,7-PHEt)** может выступать в качестве фотокатализатора в реакциях окислительного нитрометилирования и фосфонилирования *N*-арил-1,2,3,4-

тетрагидроизохинолинов, катализатор можно регенерировать путем селективной экстракции в водную фазу и использовать повторно до 7 раз.

- Осуществлена иммобилизация фосфонатзамещенных Ru(II)-комплексов на мезопористый диоксид титана с использованием фосфонатных якорных групп, в результате чего получены гибридные материалы состава $[\text{Ru}]\text{@TiO}_2$, которые могут выступать в качестве рециклизуемых фотокатализаторов нитрометилирования, фосфонилирования и цианирования *N*-арил-1,10-тетрагидроизохинолинов.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных в данной работе результатов подтверждается совокупностью физико-химических методов: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, электронная микроскопия (в случае гибридных материалов), спектрофлуориметрия, потенциометрия (в случае комплексов) и спектрофотометрия. Синтетические методики поддаются масштабированию и воспроизводятся, полученные результаты согласуются между собой и не вступают в противоречие друг с другом.

Публикации. По материалам исследования опубликовано 3 статьи в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 11 российских и международных научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, 2019); Пятая международная научная конференция «Advanced Synthesis and Complexing» (Москва, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийская научная школа-конференция «Марковниковские чтения» (WSOC-2020, Красновидово, 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021» (Москва, 2021); Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021); Всероссийская научная школа-конференция «Марковниковские чтения» (WSOC-2022, Сочи, 2022); II Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2022); 6th International Workshop on Nano and Biophotonics (Evian, Франция, 2022); VI Всероссийская конференция по органической химии (Москва, 2024); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сочи, 2024). Тезисы докладов опубликованы в сборниках и доступны на интернет-сайтах соответствующих конференций.

Личный вклад автора. Диссертантом осуществлен сбор и анализ литературных данных по теме исследования, а также выполнен основной объем экспериментальной работы по синтезу исследованных в работе соединений и материалов, а также изучению спектральных и каталитических свойств. Исследование фотокаталитического окисления сульфидов выполнено А.Г. Лемён (ENS de Lyon, Лион, Франция), электрохимические измерения выполнены К. Буше (ENS de Lyon, Лион, Франция). Спектральные исследования осуществлялись совместно с М.А. Филатовым (TU Dublin, Дублин, Ирландия). РСА проводили С.Е. Нефёдов (ИОНХ РАН) и К.А. Лысенко (МГУ). Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов,

обсуждении и интерпретации всех полученных результатов, подготовке материалов для публикации в научных журналах и представления на конференциях, включая написание, редактирование текстов рукописей и тезисов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из 7 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения. Работа изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 150 рисунков и 29 таблиц. Список литературы включает 150 наименований.

Благодарности. Работа частично выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№18-33-00279) и РФФИ (№20-73-00103), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024). Автор выражает благодарность А.Г. Лемён за плодотворное сотрудничество, всестороннюю помощь и совместное обсуждение результатов, также А.Ю. Митрофанову за ценные советы и помощь. Автор благодарит посольство Франции в Москве за предоставленную стипендию «Остроградский» для выполнения совместного исследования. Автор также благодарит С.Е. Нефедова и К.А. Лысенко за выполнение РСА, а также В.А. Рознятовского за помощь в выполнении детальных ЯМР-исследований комплексов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В данной работе исследован подход к синтезу растворимых и твердофазных рециклируемых фотокатализаторов на основе комплексов рутения(II) (рис. 1), содержащих в качестве заместителя одну или несколько фосфонатных групп.

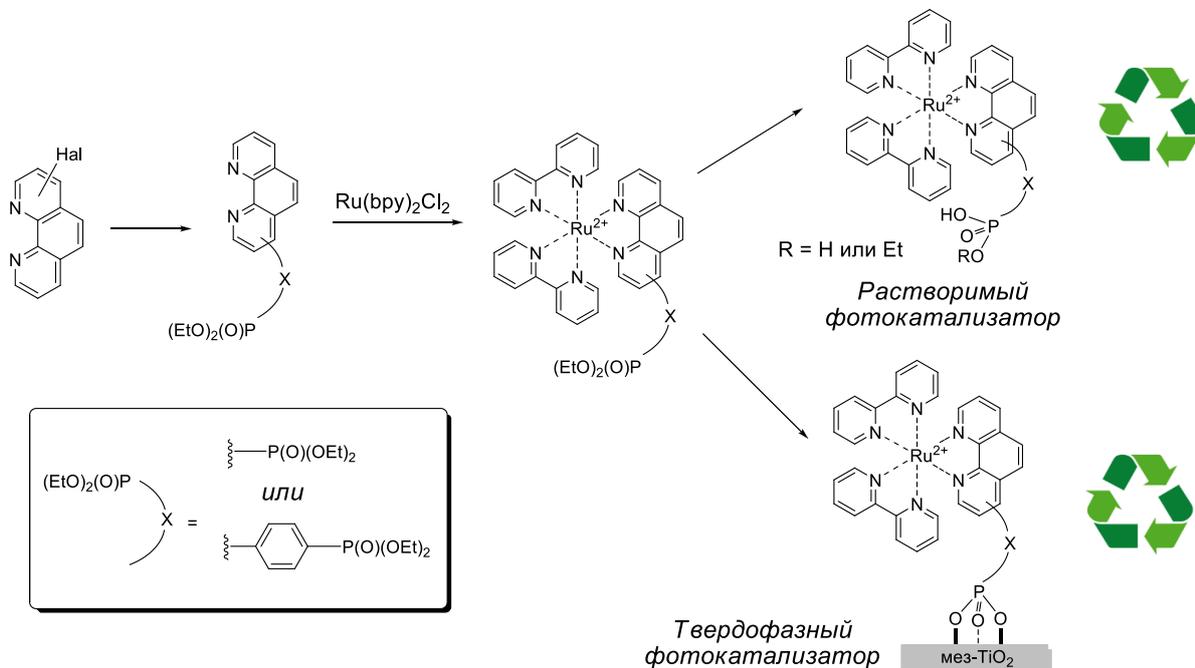


Рисунок 1. Стратегия получения разных типов рециклируемых катализаторов на основе фосфонатзамещенных комплексов Ru(II).

С одной стороны, фосфонатная группа может выступать в качестве якорной группы, которая позволяет ковалентно иммобилизовать комплекс на поверхности неорганической оксидной подложки. Полученный таким образом гетерогенный фотокатализатор может быть

отделен от реакционной смеси путем центрифугирования или фильтрования. С другой стороны, введение фосфонатных групп значительно повышает растворимость молекул, в том числе комплексов, в воде, что позволяет отделять растворимый фотокатализатор от продуктов путем экстракции в водную фазу. В качестве платформы для получения фосфонатсодержащих комплексов выбран 1,10-фенантролин: его галогенпроизводные являются синтетически доступными, из них при помощи разнообразных превращений можно получить широкий спектр функционализированных лигандов, что позволяет найти оптимальную конфигурацию фотокатализатора.

1. Синтез фосфонатзамещенных лигандов

В качестве предшественников для синтеза фосфонатзамещенных лигандов использовались соответствующие бром- и хлорзамещенные 1,10-фенантролины (рис. 2), которые были получены по описанным в литературе методикам.

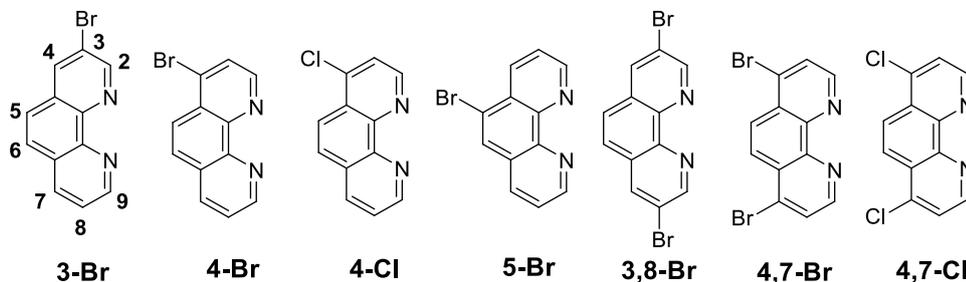


Рисунок 2. Исходные галогензамещённые 1,10-фенантролины.

Фосфонатзамещенные фенантролиновые лиганды **3-P**, **4-P**, **5-P**, **3,8-P** и **4,7-P** были получены с помощью реакции Хирао (рис. 3). Монофосфонатзамещённые 1,10-фенантролины **3-P** и **5-P**, а также бис(фосфонат)замещенный лиганд **3,8-P** синтезировали из соответствующих бромзамещенных 1,10-фенантролинов.

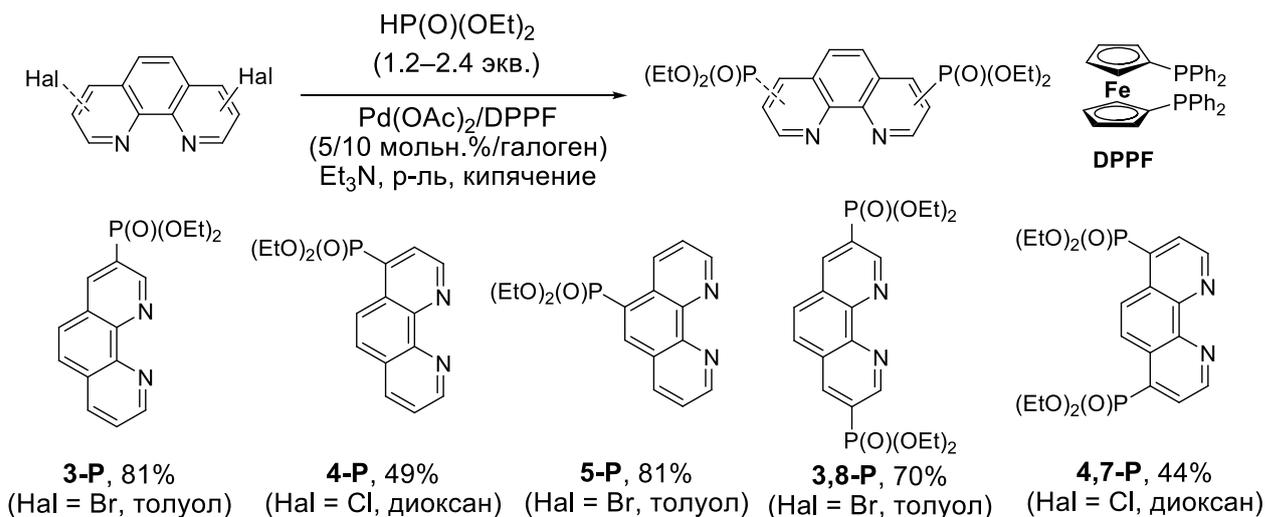
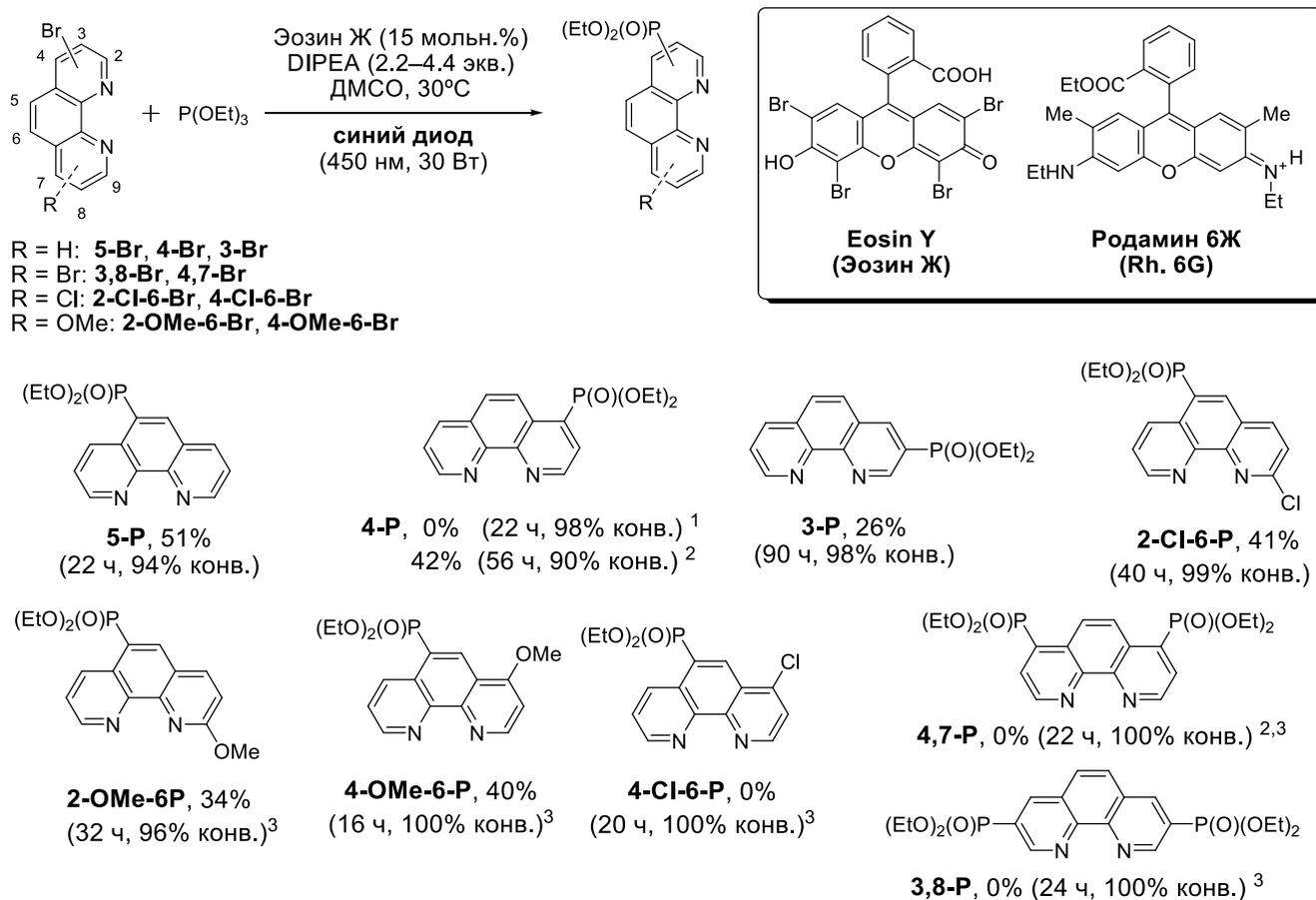


Рисунок 3. Получение фосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов по реакции Хирао.

Для 4- и 4,7-замещённых лигандов **4-P** и **4,7-P** была показана возможность использования в качестве предшественников более доступных хлорзамещённых фенантролинов **4-Cl** и **4,7-Cl** (рис. 1) при замене растворителя на диоксан. Данные продукты склонны к

гидролизу при хроматографической очистке, что приводит к существенному снижению препаративного выхода.

Также был исследован альтернативный путь фосфонилирования 1,10-фенантролинов триэтилфосфитом в условиях фоторедокс-катализа без использования переходных металлов (рис. 4). Предварительно была проведена оптимизация условий реакции (фотокатализатор, растворитель, длина волны, мощность облучения). Наибольший выход фосфонилирования 5-бром-1,10-фенантролина был достигнут в присутствии 15 мольн.% Эозина Ж и DIPEA при облучении синим светом (450 нм, 30 Вт) в ДМСО. Реакция осложняется восстановлением связи C–Br и образованием полимеров из гетероарена.



¹ Основной продукт - 1,10-фенантролин (95%); ² Родамин 6Ж использован в качестве фотокатализатора;

³ Реакцию проводили в смеси ДХМ–ДМСО (2:3 v/v)

Рисунок 4. Фотокатализируемое фосфонилирование бромзамещенных 1,10-фенантролинов.

Реакционная способность различных галогенпроизводных фенантролина принципиально отличается и требует отдельной оптимизации. Так, в случае 4-бром-1,10-фенантролина целевой продукт удалось получить только в присутствии фотокатализатора Родамин 6Ж, фосфонилирование замещенных бромфенантролинов требует добавки дихлорметана для обеспечения гомогенности реакционной смеси, получение бис(фосфонат)замещенных производных 3,8-Р и 4,7-Р и хлорпроизводного 4-Cl-6-Р оказалось невозможным из-за полимеризации. В целом, предложенный метод уступает по эффективности классическому Pd-катализируемому фосфонилированию, однако имеет ряд преимуществ, которые в отдельных

случаях могут оказаться решающими. Так, данный метод позволяет получать хлорзамещенные фосфонилированные 1,10-фенантролины (**2-Cl-6-P**), в то время как в условиях реакции Хирао атом хлора также подвергается замещению. Кроме того, получение фосфонатзамещенных 1,10-фенантролинов, содержащих дополнительные электронодонорные заместители с использованием реакции Хирао является проблематичным. 1,10-Фенантролин сам по себе является хорошим хелатором, наличие донорных заместителей в лиганде дополнительно усиливает его координирующую способность, что приводит к дезактивации каталитической системы. Так, лиганд **2-OMe-6-P** с помощью реакции Хирао был получен только с сопоставимым выходом 20%, в то время как фенантролин **4-OMe-6-P** удалось получить только в условиях фоторедокс-катализа (рис. 5). Нельзя также не отметить также более мягкие условия фотокатализируемой реакции.

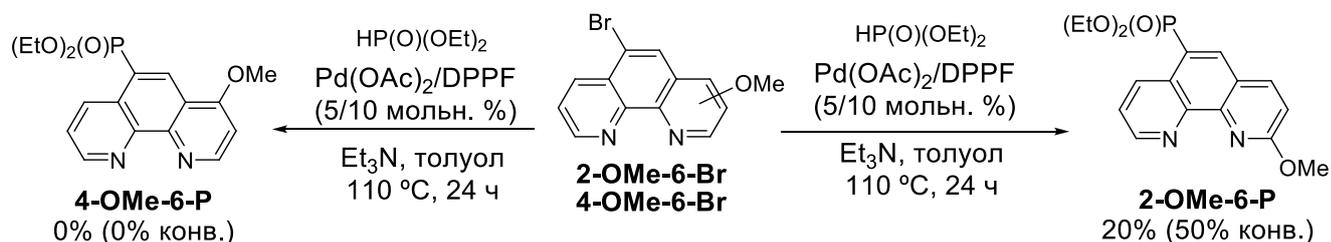


Рисунок 5. Реакция Хирао для метоксизамещённых 5-бромфенантролинов.

На основании серии стандартных контрольных экспериментов и литературных данных был предложен механизм фоторедокс-катализируемого фосфонилирования 1,10-фенантролинов (рис. 6). Реакция протекает по радикальному механизму с восстановлением галогензамещенного 1,10-фенантролина. Также было показано, что реакция в малой степени может протекать и без фотосенсибилизатора (в качестве такового, по-видимому, выступает сам субстрат), однако гораздо медленнее и менее селективно.

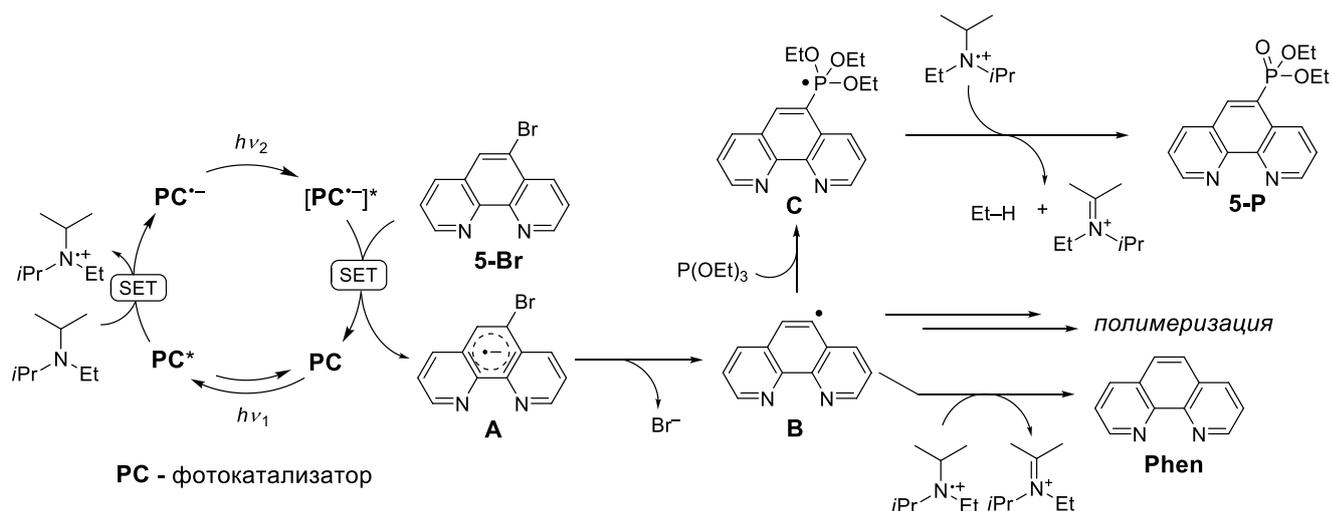


Рисунок 6. Предполагаемый механизм фотокаталитического фосфонилирования.

Для получения катализаторов, в которых фосфонатная якорная группа связана с фотоактивным комплексом не напрямую, а через фениленовый линкер, с помощью реакции Сузуки-Мияуры синтезированы неописанные ранее лиганды **5-PPh**, **4-PPh**, **3-PPh** и **4,7-PPh**, содержащие *n*-фениленфосфонатный заместитель (рис. 7).

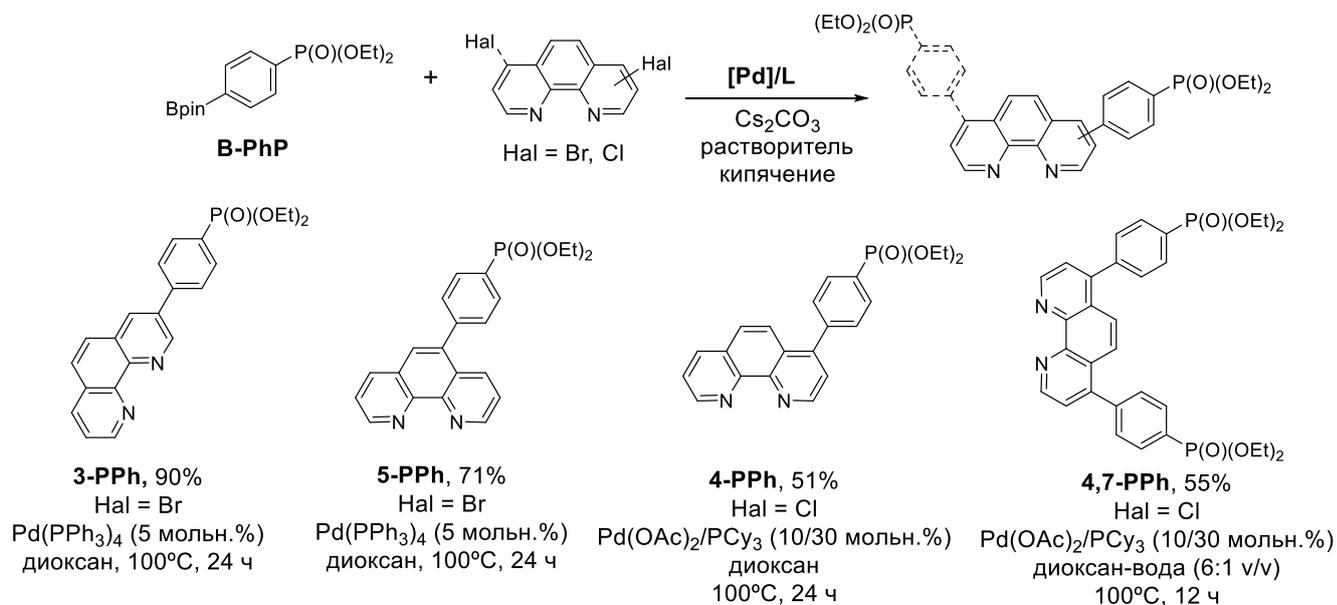


Рисунок 7. Получение фениленфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов.

Лиганды **3-PPh** и **5-PPh** были получены с хорошими выходами из соответствующих бромфенантролинов **3-Br** и **5-Br** в кипящем диоксане в присутствии катализатора Pd(PPh₃)₄. Попытка получения лиганда **4,7-PPh** из **4,7-Br** в аналогичных условиях не привела к целевому продукту, конверсии дибромида не наблюдалось. В результате оптимизации условий реакции лиганды **4,7-PPh** и **4-PPh** были получены из соответствующих хлорпроизводных в присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂/PCy₃. Обнаружено, что при добавлении воды в реакционную смесь скорость процесса значительно повышается, причем гидролиза фосфонатных групп не наблюдается, что позволяет получить целевой продукт **4,7-PPh** с выходом 47% за 2.5 часа и 55% за 12 часов. Реакция хорошо масштабируется, а продукт в данном случае может быть выделен путем перекристаллизации без использования колоночной хроматографии.

2. Синтез фосфонатсодержащих комплексов Ru(II)

Фотоактивные комплексы Ru(II) были синтезированы из полученных фосфонатзамещённых лигандов и *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ при нагревании в этаноле в закрытом сосуде под действием микроволнового облучения (рис. 8). Целевые комплексы выделяли путем осаждения или экстракции из водно-спиртового раствора при добавлении гексафторфосфата аммония. Физикохимические исследования требуют высокой чистоты веществ, однако стандартная очистка с использованием колоночной хроматографии оказалась непригодной для данных комплексов ввиду гидролиза диэтилфосфоновых эфиров. Поэтому нами была разработана методика очистки целевых комплексов от остатков исходных реагентов и продуктов частичного гидролиза путем последовательных экстракций, которая позволила выделить целевые комплексы требуемой чистоты с хорошими выходами. В ходе синтеза

комплексов **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)** также удалось выделить и охарактеризовать продукты частичного гидролиза **Ru(3,8-PH₁Et₃)** и **Ru(4,7-PH₁Et₃)**.

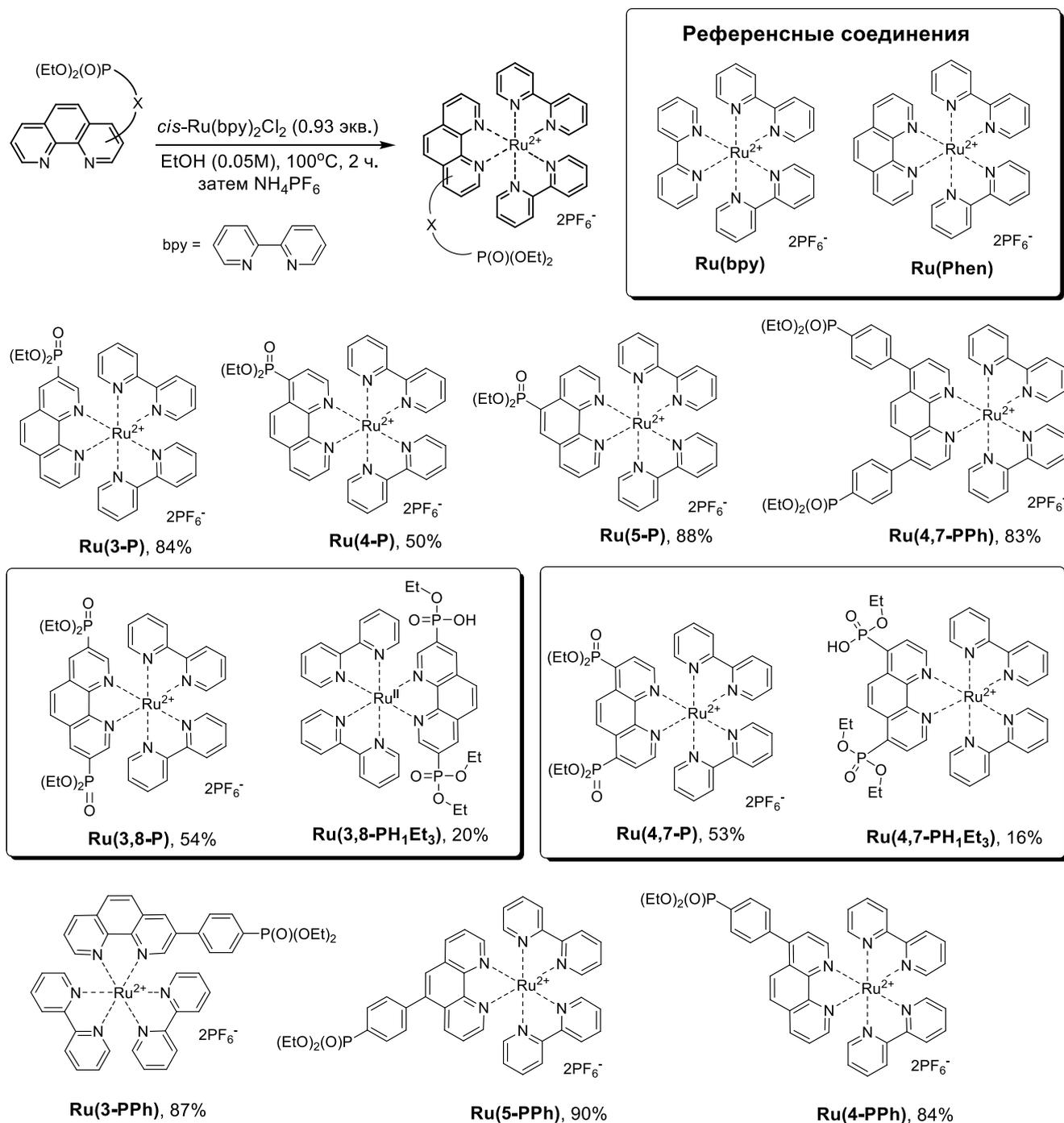


Рисунок 8. Синтез комплексов Ru(II) с диэтилфосфонатзамещённым 1,10-фенантролинами.

Склонность фосфонатных групп в комплексах **Ru(3,8-P)** и **Ru(4,7-P)** к гидролизу побудила нас глубже изучить это явление. Обнаружено, что моноэтиловые эфиры **Ru(3,8-PHEt)**, **Ru(4,7-PHEt)** и фосфоновые кислоты **Ru(3,8-PH)** и **Ru(4,7-PH)** могут быть селективно получены при нагревании соответствующих фосфоновых эфиров в воде при заданной температуре в автоклаве без использования дополнительных реагентов (рис. 9). Полный гидролиз, требует более высокой температуры и более длительного времени реакции. Поскольку предложенная методика не требует отделения диэтиловых эфиров от промежуточных

продуктов их гидролиза, целевые комплексы выделяются с выходами, близкими к количественным (в пересчёте на исходный *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂). Также данная методика не требует замены противоиона у комплекса на PF₆⁻. Элементный анализ показал, что в результате комплексы выделяются в виде гидратов, причем хлорид-анион сохраняется в качестве противоиона.

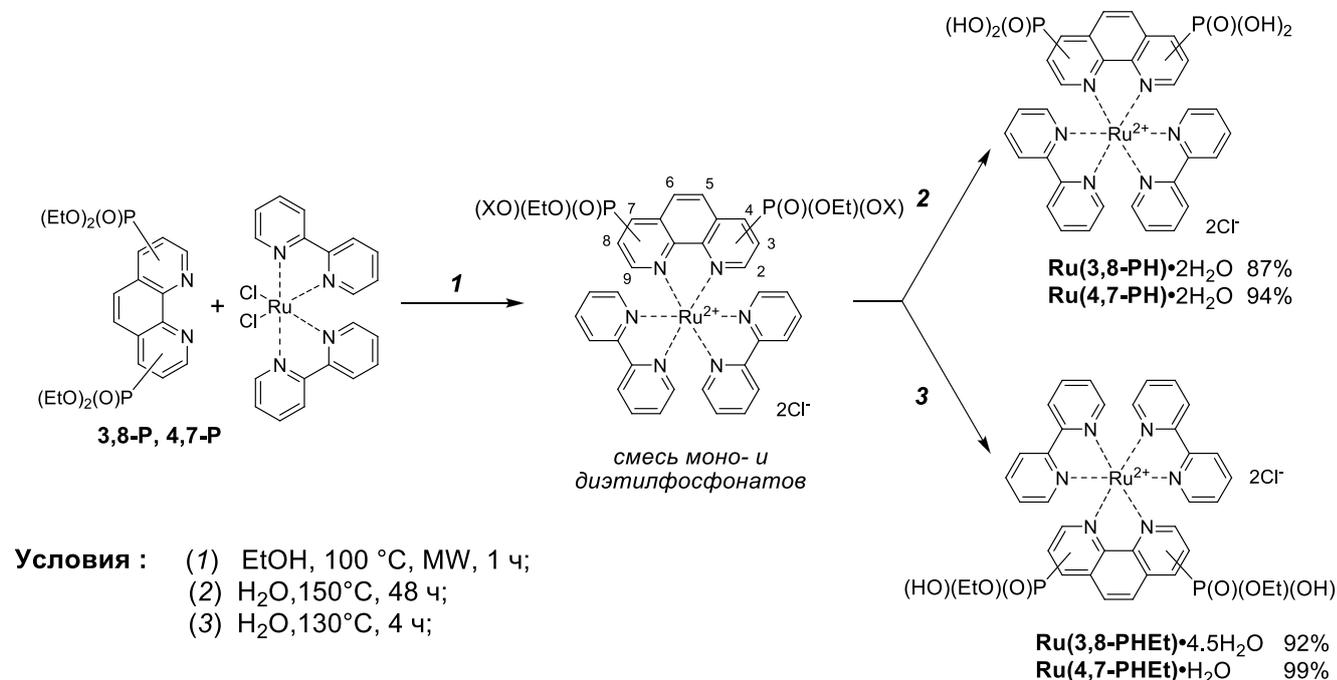


Рисунок 9. Гидролиз диэтилфосфонатных групп в комплексах Ru(II). Выходы указаны в пересчёте на исходный *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂.

Следует отметить, что в случае свободных лигандов **3,8-P** и **4,7-P** провести селективный гидролиз в аналогичных условиях без использования стандартных реагентов при нагревании в воде не удаётся. Это же касается комплексов, содержащих фениленовый линкер.

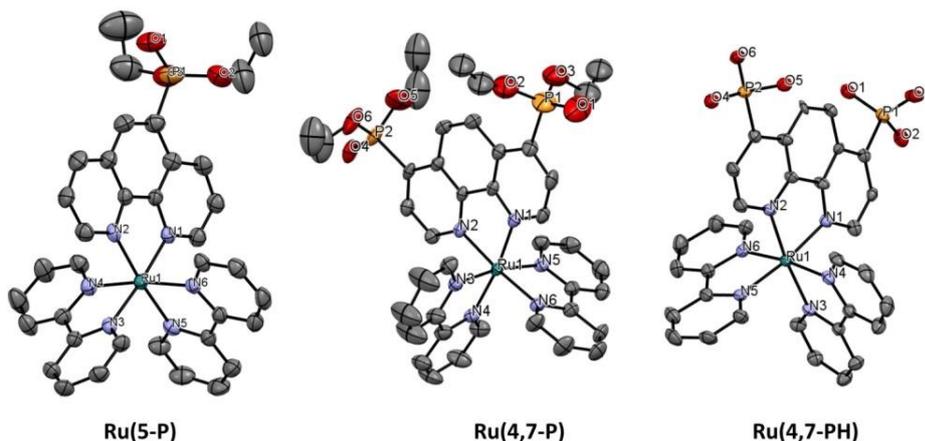


Рисунок 10. Структуры комплексов **Ru(5-P)**, **Ru(4,7-P)** и **Ru(4,7-PH)**, установленные методом РСА. Противоионы, атомы водорода, молекулы растворителей и разупорядоченные фрагменты скрыты для ясности. Эллипсоиды соответствуют 50% вероятности.

Все полученные комплексы были охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР ¹H и ³¹P, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, что позволило надёжно подтвердить их состав и структуру. Для нескольких комплексов было проведено детальное ЯМР-исследование с

помощью двумерной спектроскопии ЯМР (TOCSY, COSY, HSQCAD, HMBCAD, NOESY). Это позволило сделать полное отнесение сигналов спектрах ЯМР ^1H и ^{31}P , а также сформулировать ряд закономерностей, позволяющих делать отнесения сигналов спектрах ^1H ЯМР некоторых комплексов состава $[\text{Ru}(\text{L})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (L – замещенный фенантролиновый лиганд) без использования техники HMBCAD. Для комплексов **Ru(5-P)**, **Ru(4,7-P)** и **Ru(4,7-PH)** были выращены монокристаллы, что позволило подтвердить их структуры с помощью PCA (рис. 10).

3. Физико-химические свойства фосфонатзамещенных комплексов Ru(II)

Изучено влияние положения фосфонатного заместителя в лиганде и способ связывания на спектральные и фотофизические свойства соответствующего Ru(II) комплекса (таблица 1). Все полученные комплексы обладают значительными коэффициентами экстинкции в видимой области спектра (400–500 нм, MLCT-переход, рис. 11) и проявляют люминесценцию, что позволяет использовать их в качестве фотокатализаторов. Наличие фосфонатных заместителей в положениях 3 и 4 приводит к смещению максимума фотоэмиссии в более длинноволновую область, введение фениленового линкера ослабляет этот эффект. Все комплексы способны генерировать синглетный кислород, наличие фениленового линкера в структуре лиганда приводит к увеличению квантового выхода как эмиссии, так и фотогенерации синглетного кислорода (Φ_Δ).

Таблица 1. Спектральные свойства целевых соединений.

Комплекс	Раств-ль	λ_{abs} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} , нм ¹	$\Phi_{\text{эм}}$ ²	Φ_Δ ³
Ru(bpy)	MeCN	451 (14.0), 286 (85.0)	609	0.095	0.57
	H ₂ O	452 (14.0), 286 (8.14), 243 (2.55)	628	0.063	
Ru(phen)	MeCN	450 (12.1), 283(49), 272 (42)	605	0.096	0.54
Ru(3-P)	MeCN	443 (13.5), 285 (63.9), 268 (65.4)	641	0.078	0.65
Ru(4-P)	MeCN	450 (14.1), 283 (58.0), 272 (59.0)	644	0.085	0.53
Ru(5-P)	MeCN	449 (16.2), 285 (62.2), 265 (58.0)	603	0.126	0.55
Ru(3,8-P)	MeCN	481 (6.8), 435 (10.2), 284 (52.0), 272 (62.0)	697	0.021	0.28
Ru(3,8-PHEt)	H ₂ O	441 (12.9), 284 (66.5), 271 (79.2)	661	0.023	
Ru(3,8-PH)	H ₂ O	451 (12.3), 284 (60.7), 270 (66.5)	643	0.030	
Ru(4,7-P)	MeCN	445 (17.4), 261(85.0)	651	0.101	0.74
Ru(4,7-PHEt)	H ₂ O	450 (18.2), 278 (79.2)	637	0.112	
Ru(4,7-PH)	H ₂ O	450 (17.3), 282 (68.1), 274 (69.6)	629	0.115	
Ru(5-PPh)	MeCN	453 (13.0), 283 (80.0)	614	0.121	0.68
Ru(4-PPh)	MeCN	453 (17.5)	613	0.181	0.75
Ru(3-PPh)	MeCN	450 (14.6), 285 (59.0)	606	0.121	0.61
Ru(4,7-Ph) ⁴	MeCN	454(19.9), 284 (90.7)	614	0.155	
Ru(4,7-PPh)	MeCN	454 (18.0), 278 (90.0)	623	0.253	0.73

¹ $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм; ² Измерено в насыщенном аргоном растворителе относительно **Ru(bpy)**;

³ Измерено с помощью реакции фотоокисления 1,9-диметилантрацена в насыщенном воздухом растворе ацетонитрила относительно **Ru(bpy)**; ⁴ **Ru-4,7Ph₂** = бис(2,2'-бипиридин)(4,7-дифенил-1,10-фенантролин)рутения(II) гексафторфосфат (литературные данные).

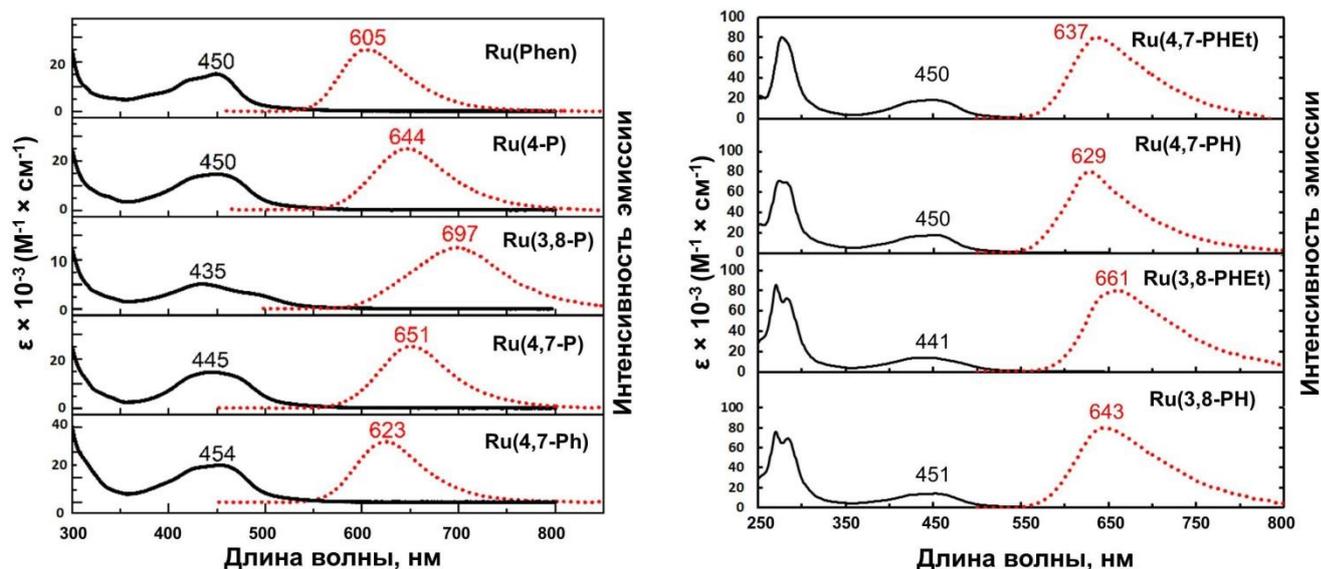


Рисунок 11. Нормированные спектры поглощения (чёрный) и эмиссии (красный пунктир, $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm) избранных гетеролигандных комплексов Ru(II).

Полученные комплексы исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Ключевые характеристики комплексов (первые потенциалы в основном и возбужденном состояниях) приведены в таблице 2. Введение фосфонатных заместителей напрямую позволило улучшить окисляющую способность комплексов как в основном, так и в возбужденном состояниях. Введение фениленового линкера между фосфонатной группой и фенантролином позволило в значительной степени ослабить влияние фосфонатной группы на RedOx-потенциалы, приблизив восстановительные свойства модифицированных катализаторов к свойствам стандартного **Ru(bpy)**. Окислительная способность возбужденных состояний оказалась менее чувствительной к наличию линкера, фениленфосфонатзамещенные комплексы проявили улучшенную окислительную способность при сохранении восстановительного потенциала в возбужденном состоянии.

Таблица 2. RedOx-потенциалы основных и возбужденных состояний исследованных комплексов Ru(II)

Соединение	Окисл.	Восстановление		Потенциалы возбужденного состояния, В ³		
	E_{1a}	$E_{1c}(L_1^{0/e-})$	$E_{2c}(L_2^{0/e-})$	E_{00} ⁴	$E_{1/2}(PC^+/*PC)$	$E_{1/2>(*PC/PC)$
Ru(phen)	0.975 ¹	-1.645 ¹	-1.83	2.049	-1.074	0.404
Ru(bpy)	0.97 ¹	-1.64 ¹	-1.83 ¹	2.036	-1.07	0.40
Ru(3-P)	1.03 ¹	-1.45 ¹	-1.81 ¹	1.934	-0.904	0.484
Ru(4-P)	1.025 ¹	-1.415 ¹	-1.78 ¹	1.925	-0.90	0.51
Ru(5-P)	1.005 ¹	-1.55 ²	-1.79 ¹	2.056	-1.051	0.506
Ru(3,8-P)	1.08 ¹	-1.23 ¹	-1.71 ¹	1.779	-0.699	0.549
Ru(4,7-P)	1.08 ¹	-1.335 ¹	-1.765 ¹	1.905	-0.825	0.57
Ru(5-PPh)	0.995 ¹	-1.525 ¹	-1.80 ¹	2.046	-1.061	0.446
Ru(3-PPh)	0.985 ¹	-1.60 ¹	-1.815 ¹	2.019	-1.024	0.494
Ru(4,7-PPh)	0.98 ¹	-1.55 ¹	-1.78 ¹	1.990	-0.92	0.44

¹ Потенциал полуволны (В, относительно Ag^+/Ag) исследованных комплексов в MeCN содержащем 0.1 М TBAF₆ (стеклоуглеродный электрод \varnothing 3мм; 100мВ/с). ² Потенциал пика, В. ³ Значения рассчитаны добавлением или вычитанием E_{00} к E_{1c} или E_{1a} , соответственно. ⁴ Величина рассчитана из значения максимума эмиссии.

Поскольку большинство рассмотренных соединений характеризуются именно обратимыми RedOx-переходами, от них можно ожидать активности и стабильности в RedOx-зависимых фотокаталитических процессах, и особенно в циклах восстановительного тушения.

Влияние положения и числа фосфонатных групп в комплексе, а также наличия линкера, на каталитическую активность было исследовано с помощью хорошо известной модельной реакции: окисления органических сульфидов в сульфоксиды (рис. 4). Окисление дибутилсульфида (рис. 12(a)) не показало прямых корреляций между способностью генерировать синглетный кислород и скоростью сульфоксидирования. Лучшим катализатором из исследованных стал **Ru(4,7-PPh)**, обладающий одним из самых высоких Φ_{Δ} .

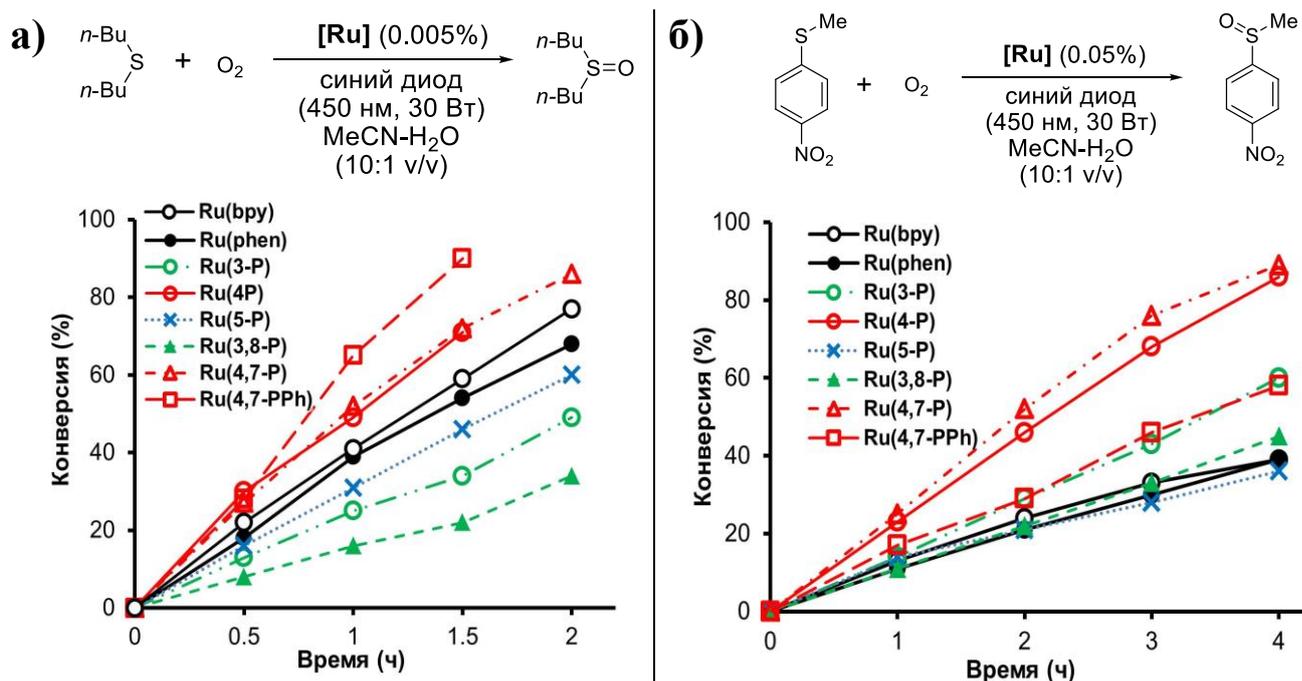


Рисунок 12. Сравнение скоростей окисления дибутилсульфида (**а**) и *p*-нитротолуола (**б**) в присутствии различных фотокатализаторов.

При окислении *p*-нитротолуола (рис. 12(б)) все исследованные катализаторы показали результаты лучше или на уровне стандартных. В ряду монозамещённых катализаторов скорость возрастала в ряду **Ru(5-P) ≤ Ru(phen) < Ru(3-P) < Ru(4-P)**. Наибольшую активность также проявили катализаторы с фосфонатными заместителями в положениях 4 и 7, проявляющие лучшую окислительную способность в возбуждённом состоянии.

Как стандартные, так и исследуемые катализаторы позволяют получать сульфоксиды из представительного ряда сульфидов с количественными выходами (рис. 13) при низкой загрузке катализатора. Диалкилсульфиды реагировали заметно быстрее арилсульфидов, реакции с ними заканчивались в пределах 4 часов при всего 0.005 мольн.% катализатора. Арилметилсульфиды с акцепторными заместителями реагировали до 6 часов и требовали 0.05 мольн.% катализатора.

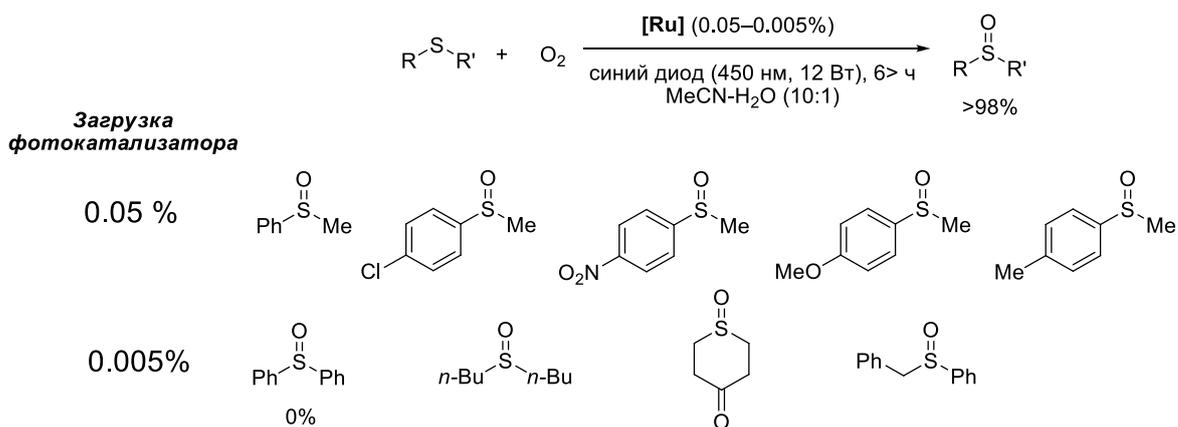


Рисунок 13. Фотокаталитическое окисление сульфидов в сульфоксиды.

4. Исследование рециклизации водорастворимых комплексов Ru(II)

Ru(II)-комплексы, содержащие P(O)(OH)(OEt) и P(O)(OH)₂ группы, хорошо растворимы в воде и не переходят в органическую фазу даже из раствора соляной кислоты и концентрированных растворов хлорида натрия, гексафторфосфата аммония и др. Это выгодно отличает их от стандартного катализатора **Ru(bpy)**, который в присутствии большинства противоионов экстрагируется в органическую фазу (рис. 14).

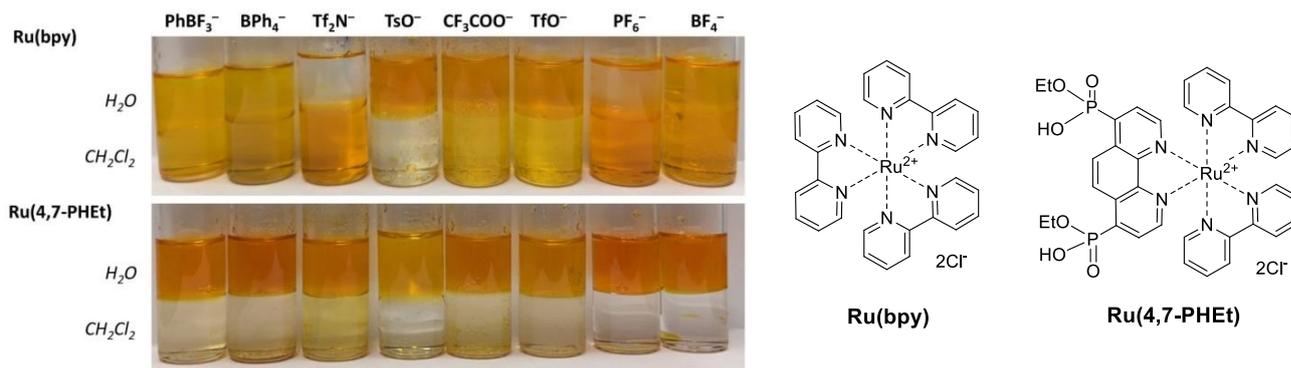


Рисунок 14. Распределение **Ru(bpy)** и **Ru(4,7-PHEt)** между водой и ДХМ в присутствии различных противоионов (15±3 экв.). Концентрация комплекса в воде (0.5±0.1)×10⁻³М.

Каталитическую активность и возможность рециклизации катализаторов исследовали на примере реакций окислительного нуклеофильного замещения водорода в *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинах (ТГИХ). Исследованы реакции нитрометилирования (рис. 15) и фосфонилирования (рис. 16). Реакции проводили при облучении синим светом при перемешивании с доступом воздуха. В случае каждой реакции потребовалась оптимизация условий: растворитель, время реакции, способ подачи воздуха. В обоих случаях наиболее высокие активность и селективность, не уступающие **Ru(bpy)**, продемонстрировал комплекс **Ru(4,7-PHEt)**. В случае реакции нитрометилирования полученные выходы (70-83%) незначительно уступают приведенным в литературе для более дорогих иридиевых фотокатализаторов. Реакция протекает хуже при наличии электроноакцепторных групп в субстрате: нитрометилирование ТГИХ **1b** прошло с выходом 40%.

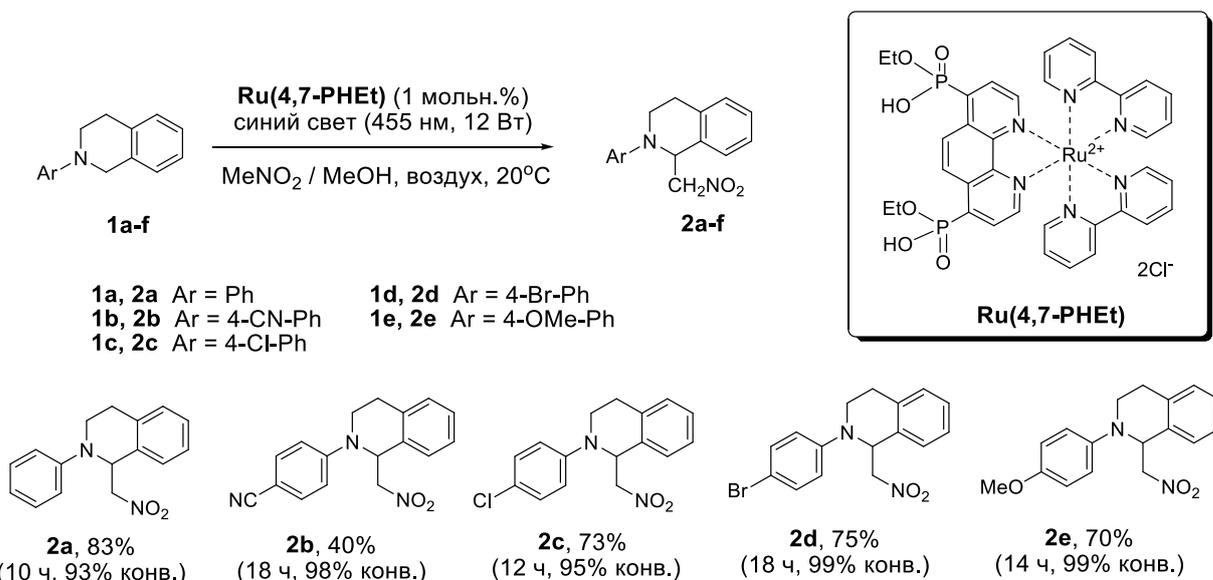


Рисунок 15. Нитрометилирование замещённых *N*-арил-ТГИХ в присутствии **Ru(4,7-PHEt)**.

В оптимизированных условиях выход продукта фосфонилирования **3a** составил 86% (рис. 16), однако замещённые ТГИХ **3b,c,e,f** были получены с умеренными выходами. Тем не менее, следует отметить, что на момент выполнения работы лучших результатов с использованием гомогенных фотокатализаторов описано не было.

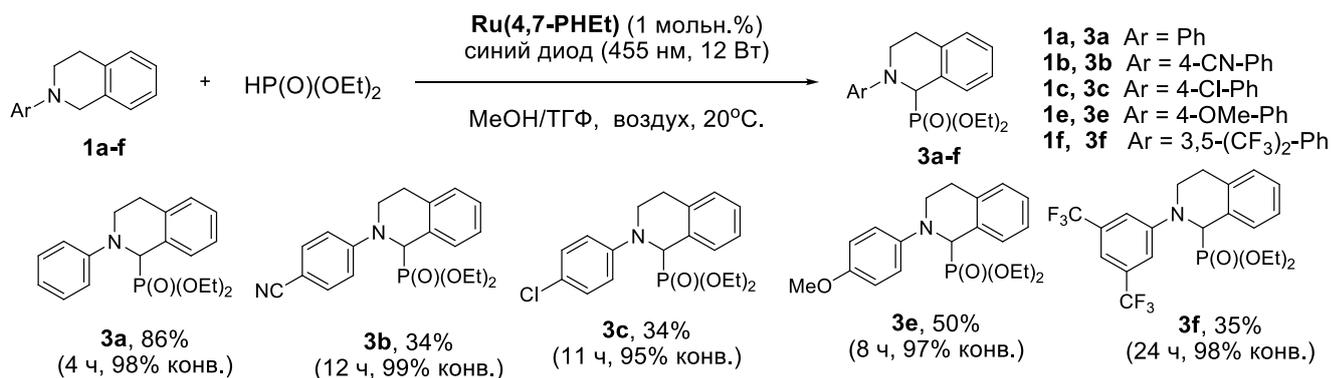


Рисунок 16. Фосфонилирование замещённых *N*-арил-ТГИХ в присутствии **Ru(4,7-PHEt)**.

Также мы продемонстрировали возможность проведения реакции цианирования диалкилариламинов в присутствии **Ru(4,7-PHEt)** (рис. 17).

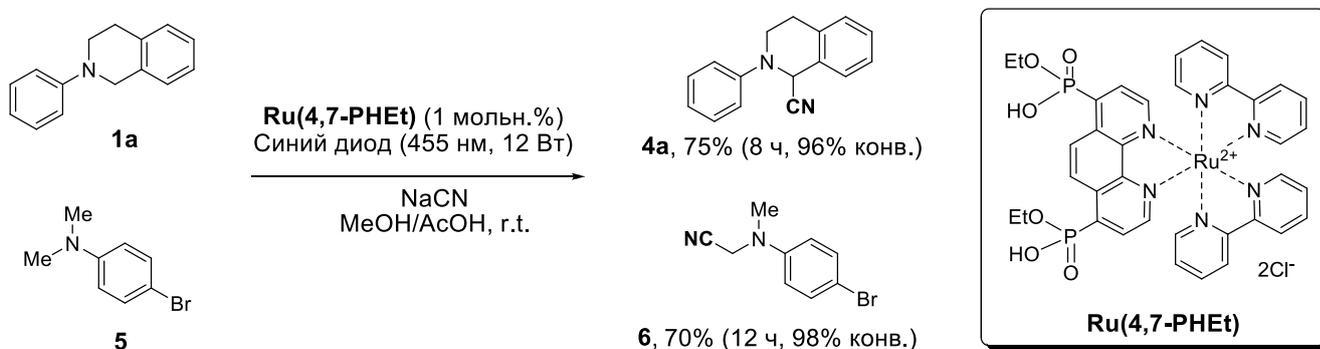


Рисунок 17. Фотокаталитическое цианирование диалкилариламинов.

В экспериментах по рециклизации фотокатализатора после завершения реакции смесь разбавляли дихлорметаном, а катализатор экстрагировали водой, водную фазу упаривали и вводили остаток в следующую реакцию. В реакции нитрометилирования ТГИХ **1a** удалось провести 7 циклов на одной порции катализатора (рис. 18, слева). На первых пяти циклах реакцию останавливали после 10 часов облучения. На пятом цикле скорость реакции снижается, поэтому для последних двух циклов время было увеличено до 14 и 36 часов, соответственно, для достижения хорошей конверсии. Селективность реакции оставалась практически неизменной на первых пяти циклах. Реакция фосфонилирования (рис. 18, справа) требовала 4 часа на 1-5 циклах, а на 6 и 7 циклах также пришлось увеличивать время в ~1.5 и ~3 раза, соответственно. Аналогично нитрометилированию, реакция фосфонилирования протекала с примерно одинаковой селективностью на всех циклах.

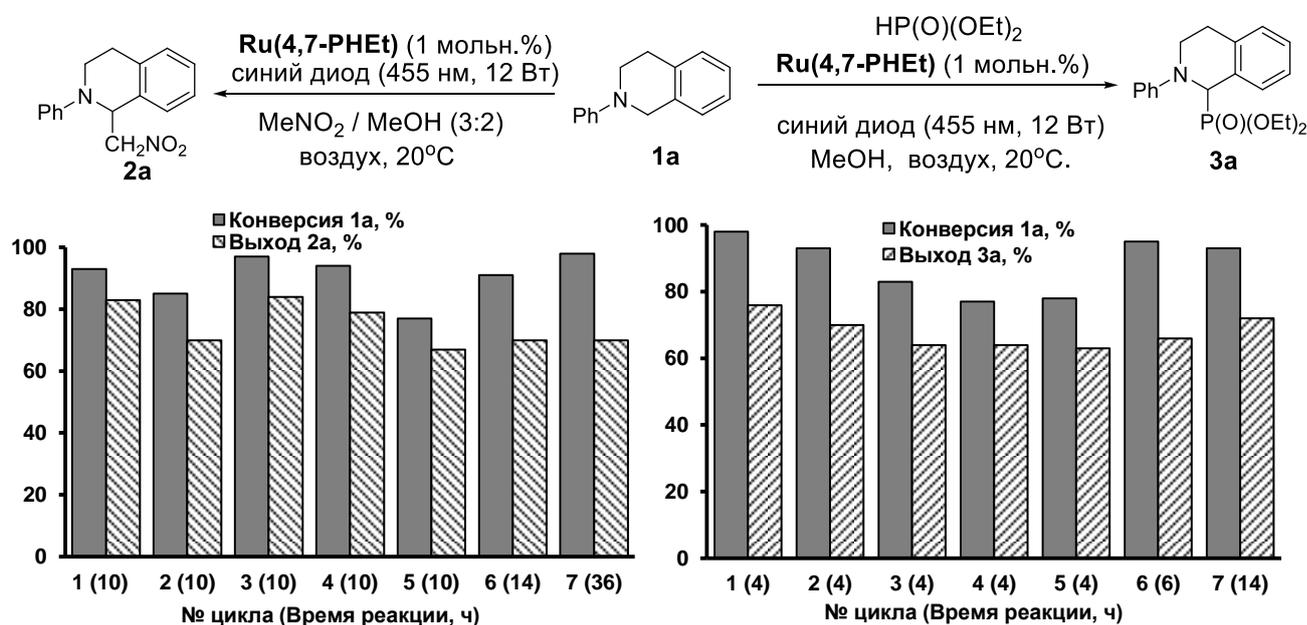


Рисунок 18. Рециклизация $\text{Ru}(4,7\text{-PHEt})$ в реакциях нитрометилирования (слева) и фосфонилирования (справа) ТГИХ **1a**.

Снижение скорости и увеличение необходимого времени реакции на последних циклах, скорее всего, связаны со следующими факторами: накопление примесей в регенерируемом катализаторе, снижающие его активность в реакции, а также частичные механические потери катализатора при рециклизации и отборе проб.

Рециклизация катализатора в реакции цианирования ТГИХ показала иные результаты. Выход продукта оставался стабильным (40–50% через 7 часов) на протяжении первых пяти циклов, но конверсия субстрата несколько повышалась от цикла к циклу (с 40% на первом цикле до 100% на 6-м цикле), что свидетельствует о снижении селективности. Это, видимо, связано с накоплением неорганических компонентов, которые образуются в данной реакции, и экстрагируются в водную фазу вместе с фотокатализатором и переносятся в следующий цикл.

5. Получение и исследование гетерогенных фотокатализаторов

Осуществлен синтез гибридных материалов путём иммобилизации полученных фосфонатзамещённых комплексов рутения на мезопористый диоксид титана (рис. 19). Комплексы превращали в соответствующие силиловые эфиры, которые затем вводили в реакцию с мезопористой подложкой для образования прочной связи P–O–Ti. В результате получена серия гибридных фотоактивных материалов. Материалы с высоким содержанием рутения (Ti:Ru 50:1) образуют устойчивые коллоидные системы, из-за чего их количественное отделение от раствора проблематично. Материалы более низким содержанием рутения хорошо отделяются центрифугированием.

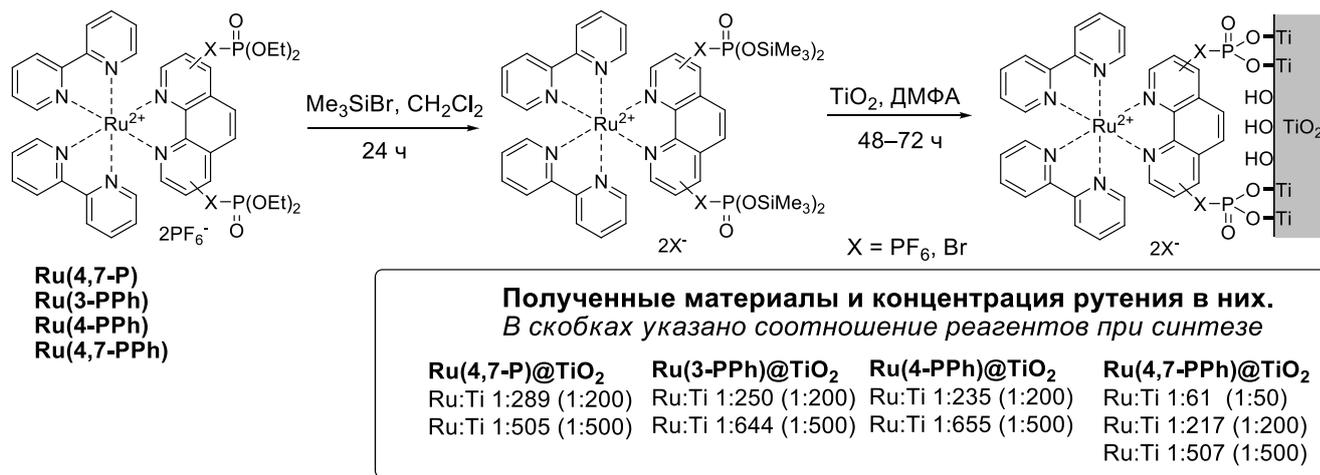


Рисунок 19. Иммобилизация комплексов на поверхность мезопористого диоксида титана.

Состав полученных материалов определяли с использованием ICP MS (для Ru, P, Ti) и элементного анализа (для H, C, N). В подавляющем большинстве случаев иммобилизация прошла не полностью, и часть комплекса была удалена в процессе промывки. Эффективнее всего иммобилизуется комплекс **Ru(4,7-PPh)**, содержащий 2 фосфонатных якорных группы с большей устойчивостью к гидролизу. Материалы также были охарактеризованы с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР ³¹P, электронной микроскопии, спектроскопии флуоресценции и диффузионного отражения (рис. 21).

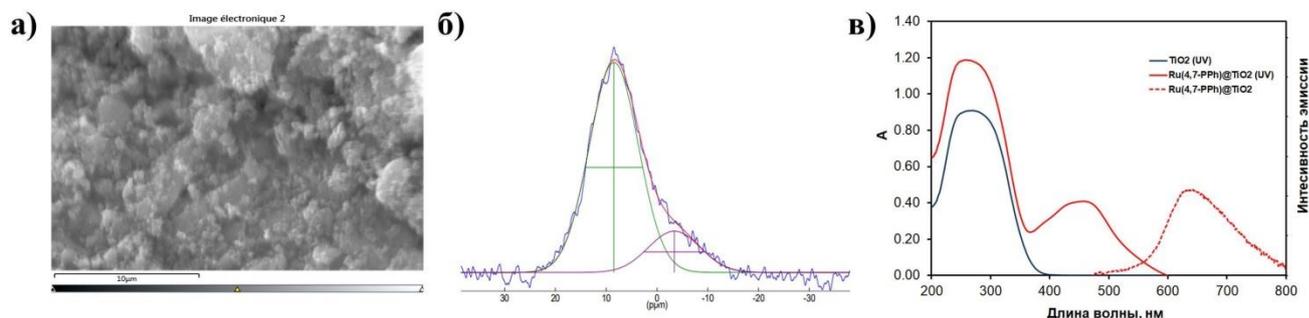


Рисунок 20. Характеризация материала **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200**: (а) Изображение поверхности, полученное с помощью электронной микроскопии; (б) твердотельный спектр ЯМР ³¹P, (в) УФ-спектр и спектр эмиссии ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$), а также УФ-спектр мезопористого диоксида титана (TiO₂).

Все полученные материалы поглощают свет в области 400–500 нм. Кроме того, при соотношении Ru:Ti 1:200 и 1:500 они сохраняют фотоэмиссию, что указывает на образование

относительно долгоживущего возбужденного состояния. Таким образом, полученные материалы потенциально могут быть использованы в качестве фотокатализаторов.

В качестве модельных реакций исследованы нитрометилирование, фосфонилирование и цианирование ТГИХ. Каталитические эксперименты проводились в предварительно найденных условиях (мощность и длина волны облучения), при которых участие выбранной подложки в самой реакции и побочных процессах минимально. После реакции катализатор отделяли центрифугированием и промывали, высушивали на воздухе и вводили в следующий цикл. Эксперименты по рециклизации **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200** в нитрометилировании ТГИХ **1a** (рис. 21, слева) показали, что активность данного фотокатализатора значительно падает уже на втором цикле, для достижения требуемой конверсии время облучения было увеличено с 11 до 18 часов. Селективность реакции при этом сохраняется. На четвертом цикле для достижения хорошей конверсии время облучения пришлось увеличить до 31 часа. Материал после рециклизации практически полностью теряет люминесценцию уже после первого цикла, но при этом сохраняет соотношение рутений-титан (что было установлено методом ICP MS) и удельную площадь поверхности, что свидетельствует о его дезактивации в результате пассивации каталитических центров.

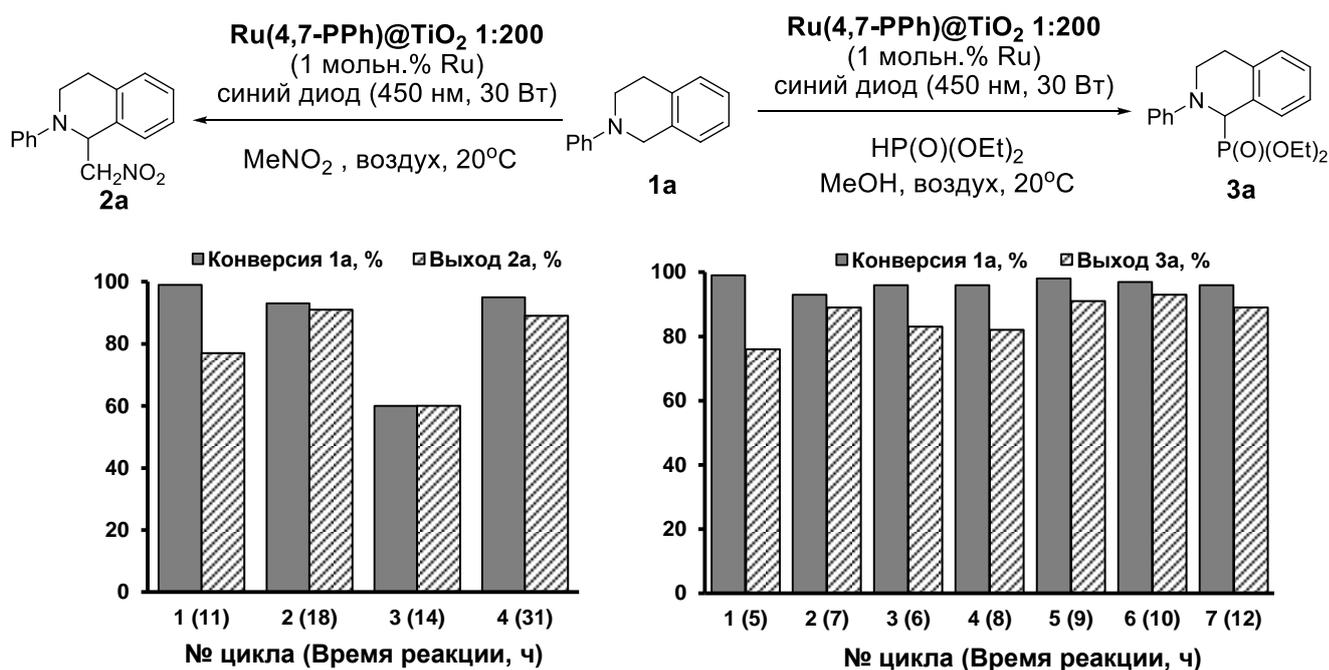


Рисунок 21. Рециклизация **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200** в нитрометилировании (слева) и фосфонилировании (справа) ТГИХ **1a**.

В реакции фосфонилирования ТГИХ **1a** (рис. 21, справа), на одной порции материала **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200** выполнено 7 успешных циклов. Данный результат аналогичен полученному для гомогенного катализатора **Ru(4,7-PHEt)**. Активность материала на первом цикле в два раза превосходит активность гомогенного **Ru(bpy)** в тех же условиях, что указывает на синергетическое влияние подложки.

Влияние природы заместителей на ход реакций нитрометилирования и фосфонилирования изучали параллельно с осуществлением рециклизации на других порциях материала: после реакции фотокатализатор отделяли и вводили в реакцию с другим субстратом (рис. 22). В реакции нитрометилирования ТГИХ селективность была достаточно высокой, что позволило получить целевые соединения с различными заместителями с выходами 60–98%. В реакции фосфонилирования ТГИХ гетерогенный фотокатализатор **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 200:1** не уступает по своей активности, селективности и эффективности рециклизации гомогенному катализатору **Ru(4,7-PHEt)**, а также обеспечивает значительно более высокие выходы продуктов при наличии дополнительных заместителей в субстрате. Низкий выход наблюдался лишь в случае субстрата **1b** с электроноакцепторной группой.

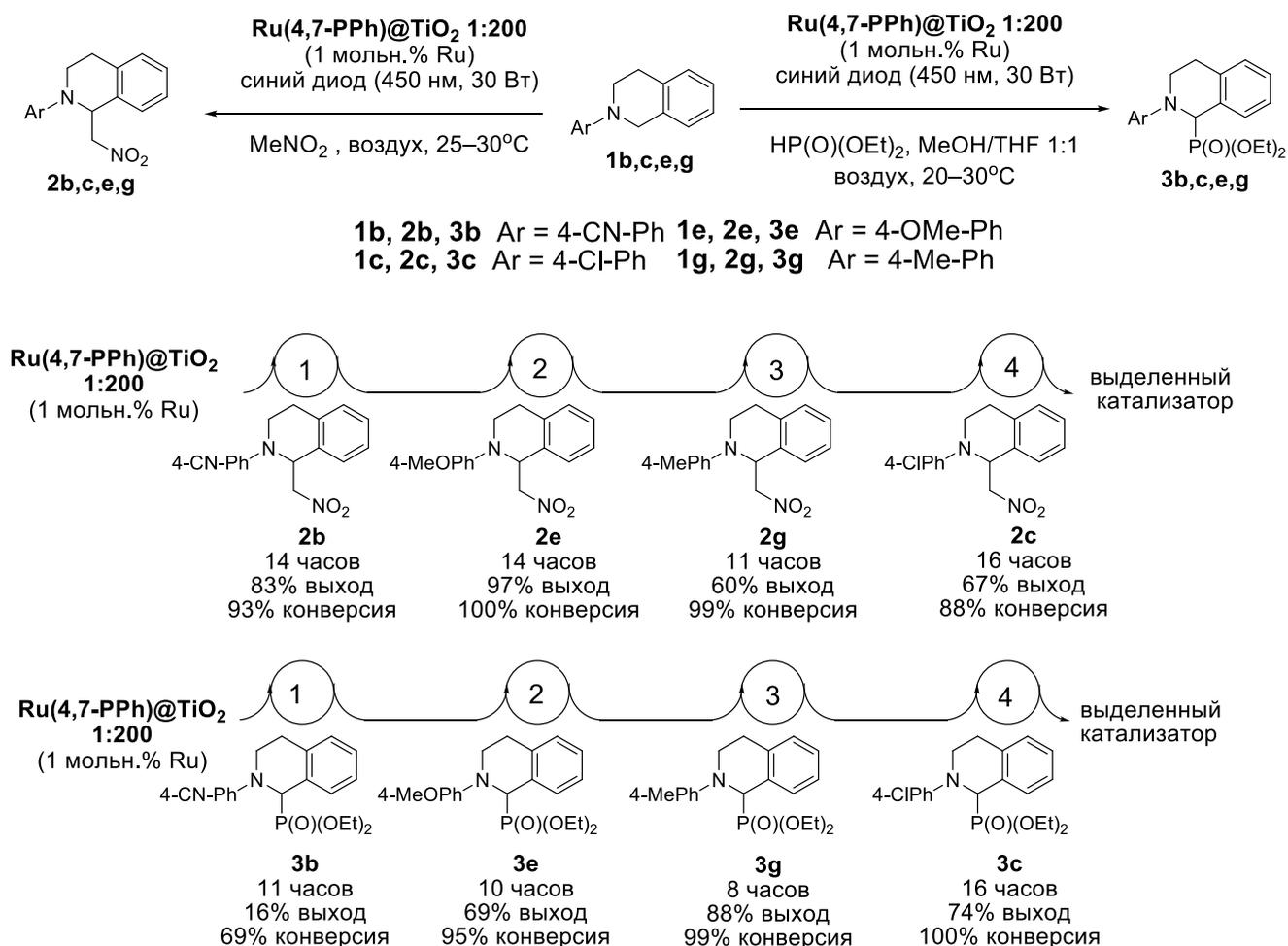


Рисунок 22. Нитрометилирование и фосфонилирование ТГИХ в присутствии катализатора **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200**.

Реакция цианирования ТГИХ проходит в более жестких условиях в присутствии уксусной кислоты, поэтому в ней были исследованы гетерогенные катализаторы разного состава: **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200**, **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:500**, а также **Ru(4,7-P)@TiO₂ 1:500** (рис. 23). Порции каждого материала были последовательно введены в 4 цикла, облучение в каждом случае продолжали в течение 7 часов. После каждого цикла материал промывали водой и органическими растворителями (метанол, ДХМ) для удаления неорганических и органических продуктов реакции. Материал **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200** (рис. 23(a)) в реакции

цианирования показал наименьшую активность и наибольшую селективность. По-видимому, это связано с участием подложки в побочных реакциях, так как в случае данного катализатора содержание диоксида титана в реакционной смеси было наименьшим. Также в данном случае можно ожидать в большей степени автогашения возбужденных состояний фотокатализатора из-за повышения концентрации сенсбилизатора на материале (это снижает время жизни возбужденного состояния и, следовательно, эффективность катализатора). В случае материала **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:500** (рис. 23(б)) в процессе рециклизации наблюдалось падение активности, однако селективность несколько улучшалась. Это дополнительно указывает на некие продолжающиеся изменения поверхности материала в условиях данной реакции. Материал **Ru(4,7-P)@TiO₂ 1:500** оказался заметно активнее не только других исследованных в этой реакции материалов, но и растворимого аналога **Ru(4,7-PHEt)**: уже за 7 часов наблюдалась полная конверсия исходного ТГИХ. Тем не менее, селективность реакции уступала другим катализаторам, в результате чего выход не превышал 70%.

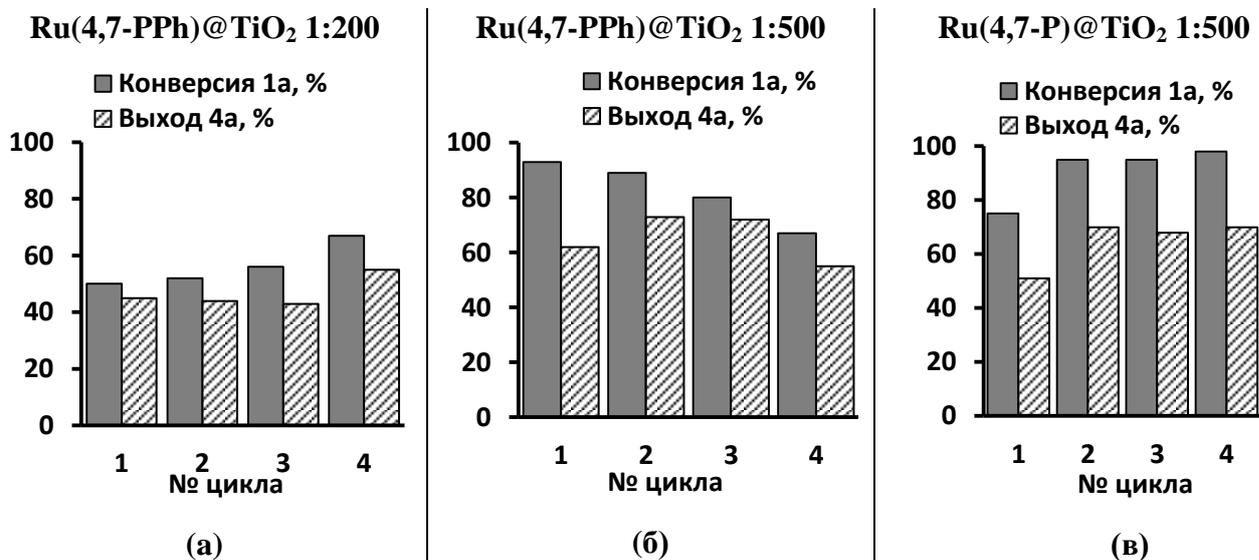
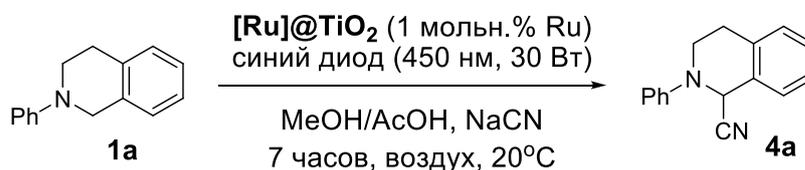


Рисунок 23. Рециклизация **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:200** (а), **Ru(4,7-PPh)@TiO₂ 1:500** (б), а также **Ru(4,7-P)@TiO₂ 1:500** (в) в цианировании *N*-Ph-ТГИХ.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность фотокаталитического получения диэтилфосфонатзамещённых 1,10-фенантролинов под действием видимого света. Хотя данный метод уступает по эффективности классическому Pd-катализируемому фосфонилированию, но, в отличие от классической реакции Хирао, он не требует присутствия переходных металлов, а также не ограничен хелатирующей способностью субстрата, что делает его исключительно эффективным для модификации 1,10-фенантролинов с электронодонорными заместителями.
2. Синтезирован ряд как известных, так и ранее не описанных лигандов на основе 1,10-фенантролина, содержащих фосфонатные группы в различных положениях, связанные с гетероциклом как напрямую, так и через фениленовый линкер. Из данных лигандов получена и охарактеризована серия соответствующих комплексов Ru(II), строение которых подробно изучено методами ЯМР и РСА.
3. Диэтилфосфонатные группы в положениях 3,8 и 4,7 фенантролинового лиганда в соответствующих комплексах рутения(II) обладают повышенной склонностью к гидролизу. Это может быть использовано для селективного гидролиза Ru-комплексов диэтилфосфоновых эфиров до соответствующих комплексов моноэтилфосфоновых эфиров или фосфоновых кислот без использования дополнительных реагентов. Полученные продукты гидролиза могут быть экстрагированы в водную фазу в присутствии широкого спектра противоионов, что может быть применено для их регенерации в качестве фотокатализаторов.
4. Подробно изучены физико-химические свойства полученных комплексов Ru(II), показано значительное влияние числа фосфонатных групп и их положения в фенантролиновом ядре на люминесцентные и фотокаталитические свойства комплекса. Фосфонатзамещённые комплексы эффективно поглощают синий свет (400–500 нм) и образуют относительно устойчивое возбуждённое состояние при облучении. Электрохимические свойства комплексов указывают на возрастание их окислительной способности в основном и возбужденном состоянии по сравнению с незамещённым комплексом. На примере реакции окисления сульфидов в сульфоксиды показано, что наиболее активными являются фотокатализаторы на основе комплексов Ru(II) с 1,10-фенантролином с двумя фосфонатными или фениленфосфонатными заместителями в положениях 4 и 7 фенантролинового лиганда.
5. На примере комплекса **Ru(4,7-PhEt)** в реакциях нитрометилирования и фосфонилирования *N*-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов продемонстрирована принципиальная возможность многократной рециклизации фотокатализатора путем экстракции в воду (до 7-ми циклов).

Продемонстрирована каталитическая активность данного комплекса в альфа-цианировании диалкилариламинов.

6. Получена серия гибридных материалов состава $[\text{Ru}]\text{@TiO}_2$ путем иммобилизации синтезированных Ru(II)-комплексов на мезопористый диоксид титана с использованием фосфонатных якорных групп. Состав и строение полученных гибридных материалов подтвержден комплексом физико-химических методов. Показана возможность рециклизации данных твердофазных фотокатализаторов в реакциях нитрометилирования, фосфонилирования и цианирования *N*-арил-1,2,3,4-терагидроизохинолинов. Активность гетерогенизованных катализаторов сильно меняется в разных реакциях в зависимости от природы реакции, условий облучения и соотношения Ru:Ti, однако, не уступает, а в отдельных случаях и превосходит активность гомогенных фотокатализаторов.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационных советах МГУ:

1. **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Filatov M. A., Nefedov S. E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A. V., Ziankou I. S., Averin A. D., Beletskaya I. P., Michalak J., Bucher C., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands: synthesis, characterization and use in organic photocatalysis // *Dalton Transactions* – **2022**. – V. 51(36) – P. 13612. SJR = 0,653 (Scopus). Объем 1,25 п.л. Личный вклад автора 35%.
2. **Morozkov G. V.**, Abel A. S., Lyssenko K. A., Roznyatovsky V. A., Averin A. D., Beletskaya I. P., Bessmertnykh-Lemeune A. Ruthenium(II) complexes with phosphonate-substituted phenanthroline ligands as reusable photoredox catalysts // *Dalton Transactions* – **2024**. – V. 53(2) – P. 535. SJR = 0,653 (Scopus). Объем 1,0625 п.л. Личный вклад автора 55%.
3. **Morozkov G. V.**, Troickiy A. A., Averin A. D., Mitrofanov A. Yu., Abel A. S., Beletskaya I. P. Visible Light Photoredox Catalysis in the Synthesis of Phosphonate-Substituted 1,10-Phenanthrolines // *Molecules* – **2024**. – V. 29(23). – 5580. SJR = 0,865 (Scopus). Объем 1 п.л. Личный вклад автора 50%.