

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Морозкова Глеба Вячеславовича** «*Рециклизуемые фотокатализаторы на основе комплексов рутения(II) с фосфонатзамещенными 1,10-фенантролинами*» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям **1.4.3 – Органическая химия и 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.**

Комплексы рутения (II) уже несколько десятилетий активно изучаются как фотосенсибилизаторы для различных задач фотокатализа органических реакций, разложения воды, как генераторы синглетного кислорода и для солнечных ячеек Гретцеля (DSSC). Применение таких комплексов ограничено высокой стоимостью рутения и необходимостью рационально подходить к использованию химических элементов, запас которых на Земле ограничен. В связи с этим остро стоит вопрос о переходе к рециклизуемым катализаторам, в частности их иммобилизации на неорганических носителях и экстракционному выделению.

Для разработки таких соединений используется подход конструктора молекулярных машин, описанный Ж.М. Леном. Молекула комплекса строится из ряда элементов, отвечающих за осуществление отдельных функций. Система молекулярных орбиталей центрального атома и лигандов обеспечивает поглощение, флуоресценцию и фотокаталитическую активность, в частности генерацию синглетного кислорода. Донорные или акцепторные заместители лигандов позволяют тонко модулировать энергии орбиталей НСМО и ВЗМО, меняя окислительно-восстановительные потенциалы комплексов, длины волн поглощения и эмиссии. Такая настройка становится возможной не только благодаря простым донорным и акцепторным эффектам, но и посредством (де)стабилизации различных состояний с переносом заряда (СТ). Наконец, якорные группы, такие как карбоксилатные и фосфонатные, обеспечивают возможность иммобилизации комплексов на неорганических носителях. Такой подход порождает неизбежные трудности: когда синтетик пытается улучшить характеристики

одной части системы, труднопредсказуемым образом могут меняться свойства другой. Кроме того, идеальные с теоретической точки зрения фотосенсибилизаторы могут быть труднодоступны синтетически. Перечисленные сложности вместе с широкой востребованностью фотокатализатора для промышленных и лабораторных процессов **делают данную тематику актуальной** и важной.

Диссертационная работа Глеба Вячеславовича Морозкова посвящена *синтезу фосфонатсодержащих производных 1,10-фенантролина и их комплексов с рутением (II) и исследованию возможности создания растворимых и твердофазных рециклизуемых фотокатализаторов на их основе*. В работе Морозков Г.В. поставил задачу оптимизации фотокаталитических систем за счёт применения новых лигандов и использования рециклизации.

В работе получены новые и ранее известные лиганды 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. Далее было проведено систематическое исследование особенностей синтеза и строения комплексов рутения (II) с указанными лигандами. Охарактеризованные комплексы протестированы в качестве фотокатализаторов реакций окисления серосодержащих модельных объектов. С использованием реакций CН-функционализации аминов протестированы два метода рециклизации, основанные на получении гибридного материала и на селективной экстракции в водную фазу.

Работа построена традиционным образом, содержит обзор литературы (150 ссылок), обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и приложение. Автор поместил экспериментальную часть в конец работы, после обсуждения результатов, что на мой взгляд не оптимально, но не может считаться замечанием. Работа изложена на 200 страницах основного текста и 7 страницах приложения, содержит 81 рисунок, 25 таблиц, а также не нумерованные структуры соединений.

Обзор литературы посвящен фотокатализу. Обсуждаются принципы фотокатализа, фотокатализаторы различной природы. Упор сделан на рутениевых фотокатализаторах и принципах их рециклизации. Отдельно хотелось бы похвалить рассмотрение и сравнительную оценку методов исследования фотокаталитических систем. Завершается обзор литературы заключением, в котором автор критически осмысляет описанные данные и выделяет те особенности, которые будут необходимы в дальнейшем.

Экспериментальная часть содержит подробное описание синтеза всех новых соединений, полученных в работе, а также аналитические характеристики веществ (ЯМР ^1H , ^{13}C , для фосфорсодержащих – ^{31}P ; для новых соединений, включая комплексы рутения, данные MALDI TOF, элементного анализа и ИК-спектроскопии). Приводятся также составы использованных элюентов для колоночной хроматографии и другие подробности очистки и выделения. Такие подробные методики важны с точки зрения **воспроизводимости работы**. Кроме того, в экспериментальной части описаны детали спектроскопических и фотокаталитических измерений.

В обсуждении результатов последовательно излагаются результаты синтеза и анализа структуры полученных соединений, подробно описаны оптические и каталитические свойства. При интерпретации данных автор цитирует много литературы и **всесторонне обсуждает полученные результаты**. Обсуждается синтез лигандов, синтез, оптические свойства и строение комплексных соединений, оптимизация условий фотокаталитического эксперимента, эффективность фотокатализа и способы рециклизации катализаторов. Если при изучении органических лигандов и комплексов используются классические методы органической химии (ЯМР, MALDI-TOF), то для гибридных материалов автор умело применяет инструменты материаловеда – электронную микроскопию, твердотельный ЯМР, ICP MS, порозиметрию BET.

Наиболее интересными результатами работы представляются следующие:

1. Синтезирован обширный ряд фосфонатсодержащих лигандов, на основе 1,10-фенантролина в том числе новых, и их комплексов с рутением(II).

2. Впервые систематически исследовано влияние положения, числа и способа связывания фосфонатных заместителей на фотофизические, электрохимические и каталитические свойства комплексов. Выявлено, что наибольшую активность проявляют комплексы с заместителями в положениях 4 и 7.

3. Разработан альтернативный метод синтеза фосфонатзамещенных фенантролинов с использованием фоторедокс-катализа без переходных металлов, что расширяет синтетический арсенал.

4. Впервые обнаружена и детально изучена необычно высокая склонность к гидролизу диэтилфосфонатных групп в комплексах Ru(3,8-P) и Ru(4,7-P), что позволило разработать эффективный подход к селективному получению водорастворимых моноэтиловых эфиров и фосфоновых кислот.

5. С использованием этого подхода созданы первые примеры гомогенных фотокатализаторов для реакций функционализации тетрагидроизохинолинов, рециклизуемых путем экстракции в водную фазу.

6. Синтезированы новые гибридные материалы на основе мезопористого TiO_2 , показана их эффективность в качестве гетерогенных рециклизуемых фотокатализаторов.

Работа производит **благоприятное впечатление**, однако после ознакомления у оппонента возникли **следующие вопросы и замечания**:

1. Некоторые формулировки в тексте диссертации тяжеловесны или излишне претенциозны. Так, в разделе «объект и предметы исследования» говорится, что *«предметом исследования являются подходы к синтезу»*, а в научной новизне указано, что *«найденны оптимальные пути и условия синтеза»*.

2. В автореферате не понятен рисунок 5 (соответствует рисунку 13 в диссертации). Условия реакции для **4-O-Me-6-P** такие же, как для **2-O-**

Ме-6-Р. Из текста диссертации можно понять, что его получали фотокаталитически, но это не следует явно из схемы реакции.

3. Автор предлагает механизмы фотокаталитических реакций фосфонирования (Рис. 14, стр 74), окисления арилборных кислот в фенолы (рис. 37, стр 106), нуклеофильного замещения водорода в *N*-арил-тетрагидроизохинолинах (рис. 45, стр 112), однако только в первом случае механизм достаточно подробно обоснован экспериментами.
4. В таблице 12 приведены спектральные свойства комплексов рутения (II) – стр. 99. Для лучшего понимания помимо длин волн эмиссии и поглощения следует приводить ширину на полувысоте сигнала.
5. Данные в таблице 12, и спектры (рис. 34) уместнее приводить не в нанометрах, но в величинах энергии (см^{-1}). Именно в энергетической шкале пики стремятся принять правильную гауссову форму и проще обнаружить дополнительные полосы поглощения. Оппонент подозревает наличие дополнительных полос в спектрах эмиссии Ru(3,8-Р) и его производных. Для решения этого вопроса следует разложить спектры (в энергетической шкале) на гауссианы.
6. В экспериментальной части сказано (стр. 172), что фотокаталитические эксперименты проводили в стеклянных виалах. Учитывалось ли поглощение и люминесценция стекла в данных условиях? Почему не использовали кварцевые кюветы?
7. Погрешность измерения абсолютного квантового выхода люминесценции в интегрирующей сфере (таблица 21) обычно не менее 10-15 относительных процентов. Следует с осторожностью относиться к интерпретации этих данных.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общего хорошего впечатления от работы Морозкова Г.В.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в отработанных и воспроизводимых методиках синтеза, которые могут быть использованы другими исследователями, а также в демонстрации реального

применения полученных катализаторов в модельных реакциях с возможностью многократной рециклизации (до 7 раз).

С результатами работы следует ознакомить химиков, работающих с фотоактивными соединениями в МГУ имени М.В. Ломоносова, ИОХ РАН, ИФХЭ РАН, ИНЭОС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургском Университете, Ростовском Государственном Университете, ИМХ РАН.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Результаты диссертационной работы нашли отражение в 3-х опубликованных статьях в высокорейтинговых журналах.

Диссертация Морозкова Глеба Вячеславовича является научно-квалификационной работой, в которой предложено решение важной задачи для органической и элементоорганической химии – разработки методов синтеза, а также всестороннее изучение фотокатализаторов на основе комплексов рутения с замещёнными фенантролиновыми лигандами.

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что 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: Кандидат химических наук, доцент лаборатории Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Белоусов Юрий Александрович

«17» октября 2025 г.

Контактные данные: тел. : +7 (495)939-45-49, e-mail:

belousov@inorg.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.01 – Неорганическая химия

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

Телефон: +7 (495)939-45-49, e-mail:

belousov@inorg.chem.msu.ru