

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Морозкова Глеба Вячеславовича на тему: «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 и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Происходящее в последние годы бурное развитие фотокаталитических реакций на наших глазах качественно меняет методологию органического синтеза. Подобное изменение можно сравнить с внедрением в органическую химию металлокомплексного катализа в конце прошлого века. Фотокатализ позволяет в мягких условиях под действием видимого света осуществлять превращения, зачастую невозможные в условиях традиционной активации органических субстратов. Ключевым участником этих процессов является фотокатализатор – органическое или металлокомплексное соединение, которое, переходя в возбужденное состояние при поглощении видимого света, обеспечивает протекание реакции. Активность фотокатализатора в заданном превращении определяется многими факторами, среди которых коэффициент поглощения в видимой области, параметры люминесценции, окислительно-восстановительные потенциалы в основном и возбужденном состояниях, время жизни возбужденного состояния. Эти параметры можно тонко настраивать с помощью выбора типа фотокатализатора и варьирования периферического замещения в его структуре. С прикладной точки зрения, не менее важными представляются и практические характеристики фотокатализатора, такие как фотостабильность и рециклизуемость. С учетом сказанного выше, создание эффективных и практичных фотокатализаторов является **актуальной** проблемой, находящейся на стыке органической, элементоорганической, физической химии и катализа.

Диссертационная работа Морозкова Г. В. тесно связана с этой проблематикой. Ключевой идеей, предложенной и реализованной в работе, является введение фосфонатных групп в структуру фенантролинового аналога одного из наиболее широко применяемых фотокатализаторов – бипиридилного комплекса рутения(II) $\text{Ru}(\text{bpy})_3$. Этот подход является новым и перспективным по ряду причин. Во-первых, фосфонатная группа благодаря особенностям своей электронной структуры может качественно влиять на фотофизические свойства указанных рутениевых комплексов, повышая их активность в фотокаталитических реакциях. Во-вторых, введение фосфонатных групп повышает водорастворимость катализатора, позволяя более просто и эффективно его отделять от продуктов реакции и далее регенерировать для повторного использования. Наконец, фосфонатный якорный фрагмент представляется удобным для привязки молекулы фотокатализатора к твердой подложке для создания гетерогенного катализатора.

В ходе выполнения диссертационного исследования Морозковым Г. В. решался целый ряд нетривиальных задач. Первой из них стала разработка методов получения необходимых 1,10-фенантролинов, несущих одну или две фосфонатные группы в различных положениях. Для ее решения диссертантом были успешно использованы два подхода, основанные на палладий-катализируемых реакциях кросс-сочетания (в частности, C,P-сочетания по Хирао) и фотокаталитической реакции фосфонилирования с использованием органического красителя (Эозина Ж или Родамина 6G) в присутствии основания Хьюнига. В рамках решения второй задачи, из полученных функционализированных 1,10-фенантролинов были синтезированы рутениевые комплексы, представляющие собой фосфонилированные производные широко применяемых фотокатализаторов $\text{Ru}(\text{bpy})$ и $\text{Ru}(\text{Phen})$. Полученные комплексы были структурно охарактеризованы (в том числе, с помощью ЯМР и РСА) и подробно исследованы в контексте их спектральных и физико-химических свойств

(включая спектры поглощения и эмиссии, RedOx-потенциалы основных и возбужденных состояний). Диссертантом проведено сравнение поведения рутениевых комплексов в модельных фотокаталитических реакциях — аэробном окислении органических сульфидов и арилборных кислот, нитрометилировании, фосфонилировании и цианировании тетрагидроизохинолинов при воздействии видимого света. Было выявлено, что положение фосфонатных групп в фенантролиновом лиганде, их число и способ связывания с гетероциклическим кольцом (напрямую или через фениленовый линкер) оказывает значительное влияние на спектральные, электрохимические и каталитические свойства соответствующего рутениевого комплекса. Наибольшая фотокаталитическая активность наблюдается для комплексов с фосфонильными группами в положениях C-4 и C-7. В сравнительных экспериментах эти комплексы проявили бóльшую активность, чем штатные фотокатализаторы Ru(bpy) и Ru(Phen). Важно, что фотокатализаторы со свободными Р-ОН фрагментами можно регенерировать путем селективной экстракции в водную фазу. Например, катализатор на основе комплекса Ru(4,7-PHEt) может быть использован повторно до 7 раз.

Заключительная часть работы посвящена иммобилизации синтезированных Ru(II)-комплексов на мезопористый диоксид титана с использованием фосфонатных якорных групп с целью получения гетерогенных рециклизуемых фотокатализаторов. Диссертантом получены гибридные материалы состава [Ru]@TiO₂, отличающихся природой лиганда и соотношением Ru:Ti, проведена их характеристика методами ICP-MS, твердотельной ЯМР спектроскопии ³¹P, электронной микроскопии и флуоресцентной спектроскопии. Дальнейшие испытания полученных гетерогенных фотокатализаторов выявили, что их активность в реакциях нитрометилирования, фосфонилирования и цианирования *N*-арил-1,10-тетрагидроизохинолинов зависит от типа реакции, условий облучения и соотношения Ru:Ti. В отдельных случаях они проявляют даже более высокую

активность, чем соответствующие гомогенные фотокатализаторы, из чего сделан вывод о синергетическом влиянии подложки.

Таким образом, **новизна** диссертационного исследования Морозкова Г. В. состоит в создании ранее не известных рутений(II)-комплексов фосфонил-замещенных 1,10-фенантролинов и выявлении закономерностей структура-фотокаталитическая активность в их ряду. **Практическая значимость** диссертации состоит в разработке эффективных регенерируемых гомогенных и гетерогенных фотокатализаторов для реакций окисления сульфидов и арилборных кислот, а также окислительной C–H функционализации *N*-арил-1,10-терагидроизохинолинов и *N,N*-диметиланилинов.

В целом, диссертация Морозкова Г. В. вносит весомый вклад в развитие инструментария фотокаталитического органического синтеза. Работа является **законченным исследованием, отвечающим критериям научной новизны и имеющим практическую ценность для органической и элементоорганической химии.**

Диссертация Морозкова Г. В. построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (включающего 150 источников) и приложений. Материал диссертационной работы изложен на 207 страницах (включая приложения на восьми страницах).

Во введении обоснованы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость. Литературный обзор состоит из двух частей: первая посвящена общему рассмотрению методологии фотокатализа в органических реакциях, вторая – подходам к созданию регенерируемых фотокатализаторов и методам изучения их структуры и активности. Ознакомление с обзором позволяет лучше осмыслить суть проведенных автором исследований и их новизну. В экспериментальной части подробно описаны методики синтеза, детали спектральных измерений, технические

аспекты использованных фотореакторов; приведены необходимые спектральные и физико-химические характеристики полученных продуктов и гибридных материалов, подтверждающие их состав, структуру и чистоту. Представленные в работе **положения и выводы обоснованы**, подтверждены соответствующим экспериментальным материалом и **не вызывают сомнений**. Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается совокупностью физико-химических методов, таких как РСА, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, электронная микроскопия, спектрофлуориметрия, потенциометрия и спектрофотометрия.

По теме диссертации опубликовано 3 научных статьи в журналах WoS (две в журнале *Dalton Transactions* и одна в *Molecules*) и представлено 11 докладов на отечественных и международных конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

По диссертационной работе Морозкова Г.В. возникли следующие вопросы и замечания:

1. В полученных и исследованных диссертантом комплексах рутения только один из трех фенантролиновых лигандов содержит фосфонатные группы. Может ли иметь смысл изучение симметричных комплексов, содержащих три одинаковые лиганда с фосфонатными группами? Каких свойств от них можно ожидать?
2. В диссертационной работе проведены подробные сравнительные исследования фотокаталитической активности полученных комплексов рутения(II) между собой и с референсными фотокатализаторами Ru(bpy) и Ru(Phen) (например, Рис. 40–43). Наблюдаются ли корреляции полученных данных с измеренными фото/электро-химическими характеристиками комплексов, приведенными в разделе 3.6?

3. В реакциях окислительной C–N функционализации *N*-арил-1,10-терагидроизохинолинов (стр. 114, 116) была достигнута полная конверсия субстратов, однако выходы продуктов в большинстве случаев колеблются в пределах 30-70%. Известно ли, какие еще продукты получаются в этих реакциях?
4. При исследовании фотокаталитического цианирования арил-1,10-терагидроизохинолинов в гомогенных условиях наблюдался необычный рост активности катализатора от цикла к циклу (Рис. 57). Проводился ли спектральный анализ водной фазы в каждом цикле? Меняется ли как-то структура комплекса от цикла к циклу (например, происходит ли дальнейший исчерпывающий гидролиз фосфонатных групп)?
5. В экспериментах по изучению активности гетерогенных фотокатализаторов указывается, что материал теряет люминесценцию уже после первого цикла, но при этом сохраняет активность (стр. 134 и стр. 22 автореферата). Проводился ли анализ рециклизованного материала, и есть ли предположения, что происходит с иммобилизированным рутениевым комплексом?
6. Может ли в механизме реакции фотокаталитического фосфонилирования бром-1,10-фенантролинов (Рисунок 14) участвовать не свободный фенантролин, а его протонированная форма, принимая электрон от возбужденного фотокатализатора (из общих соображений Н-форма должна более легко восстанавливаться)?
7. В диссертации и автореферате присутствует немало опечаток и неудачных выражений, например: “Авторами работы [38] писан оригинальный пример” (стр. 23), “псевдотримолекулярная” (стр. 23), “полипиридных” (стр. 23, 29), “упрощения” (стр. 34), “противоионов”

(стр. 182, выводы), на Рисунке 24 неудачно показана стереохимия соединений, “также не отметить также” (стр. 11 автореферата), “фосфонатзамещенные” (стр. 11 автореферата).

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3 – «Органическая химия» (по химическим наукам), а именно пунктам 1 – Выделение и очистка новых соединений, 2 – Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования и 7 – Выявление закономерностей типа «структура – свойство», а также паспорту специальности 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений», а именно пунктам 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, утвержденным приказом ректора от 19.01.2023 с изменениями, внесенными приказом от 20.12.2023, 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, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Сухоруков Алексей Юрьевич

16 октября 2025 г.

Контактные данные:

Тел.: 84 1 5 9; e-mail: sukhorukov@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – органическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Лаборатория органических и металл-органических азот-кислородных систем

Подпись

Сухоруков

Ученый с

к.х.н.

Коршевец И.К.