

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа посвящена важной проблеме – синтезу рециклизуемых рутениевых комплексов, применимых в качестве фотокатализаторов в различных фоторедокс процессах. Классический подход к получению таких комплексов – иммобилизация на гетерогенной подложке. Такие катализаторы описаны, однако, в силу их гетерогенности, доступ света и реагентов к фотокатализатору снижается.

Гораздо меньше изучен подход, предполагающий введение полярных ионных фрагментов в структуру катализатора, которые позволили бы экстрагировать металлокомплекс из неполярной органической фазы в воду, и, таким образом, отделять катализатор от реагентов и повторно использовать. Именно такому направлению и посвящена диссертация.

В работе предложены методы синтеза фосфонатзамещенных фенантролиновых лигандов. Проведено сравнение двух подходов синтеза к ним – реакция Хирао и фотокатализируемое фосфонилирование бромзамещенных фенантролинов. Проведено их сравнение, определены преимущества и недостатки методов. Затем с использованием таких лигандов получена серия рутениевых комплексов, проведена модификация фосфонатных групп с целью получения гидрофильных свободных фосфорных кислот. Исследованы физико-химические свойства полученных комплексов, в том числе коэффициенты экстинкции и параметры люминесценции. Исследован катализ фоторедокс-окисления органических сульфидов в сульфоксиды синтезированными комплексами, описаны наблюдаемые закономерности.

Затем была исследована возможность рециклизации полученных водорастворимых комплексов. Исследование проведено на примере реакций нитрометилирования N-замещенных тетрагидроизохинолинов и цианирования диалкилариламинов. Показано, что в течение первых пяти циклов активность катализатора сохраняется, а затем падает, и для достижения тех же степеней конверсии необходимо увеличение времени. Кроме того, проведена иммобилизация полученных комплексов на подложку из диоксида титана, исследована возможность рециклизации полученного гетерогенного катализатора, и показано, что активность падает уже на втором цикле.

Работа производит исключительно положительное впечатление, в ней последовательно проведено целостное исследование, от синтеза лигандов до изучения каталитической активности комплексов. Автореферат оформлен аккуратно, графический материал подан в удобной для читателя форме. Выводы соответствуют результатам, изложенным в автореферате, публикации полностью отражают содержание работы. По тексту автореферата можно высказать ряд несущественных замечаний и уточняющих вопросов:

1) На странице 9 автореферата на последней строке идет ссылка на «Рис. 1», хотя по контексту понятно, что имеется в виду рис. 3.

2) В контексте синтеза фосфонатзамещенных фенантролинов сказано: «Монофосфонатзамещенные 1,10-фенантролины 3-Р и 5-Р, а также бис(фосфонат)замещенный лиганд 3,8-Р синтезировали из соответствующих бромзамещенных 1,10-фенантролинов.

Для 4- и 4,7-замещенных лигандов 4-Р и 4,7-Р была показана возможность использования в качестве предшественников более доступных хлорзамещенных фенантролинов 4-Cl и 4,7-Cl (рис. 1) при замене растворителя на диоксан.»

Эта фраза вызывает следующий вопрос: Как замена растворителя с толуола на диоксан связана с переходом от бром-замещенных фенантролинов к хлор-замещенным?

3) Не до конца понятен выбор двух использованных методов синтеза фосфонат-замещенных фенантролинов. Например, существует никель-катализируемая реакция Арбузова арил-галогенидов с триэтилфосфитом. Был бы неплохо в автореферате прокомментировать этот вопрос (скорее всего это нашло отражение в литобзоре или основном тексте диссертации, но при прочтении автореферата это вызывает вопросы).

4) Было бы неплохо указать коэффициенты распределения комплексов между органической фазой и водой (к рисунку 14).

5) На странице 20 внизу страницы сказано, что в реакции цианирования ТГИХ при повторном использовании катализатора возрастает конверсия и падает селективность. При этом никак не обсуждается, а что именно образуется вместо целевого продукта.

6) На странице 23 сказано «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).» Мне неочевидны преимущества такого решения, так как ранее автором было показано, что активность использованного катализатора падает буквально на втором цикле.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы, а вопросы предполагают дальнейшую дискуссию.

По объему и качеству проведенных экспериментов, актуальности, новизне и научной значимости результатов, уровню решения научной задачи, а также практической ценности полученных результатов работа соответствует требованиям пунктов 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Афанасьев Олег Ильич

Кандидат химических наук

Старший научный сотрудник

Лаборатории Эффективного катализа

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Адрес организации: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

<https://ineos.ac.ru/>

e-mail: oleafan@ineos.ac.ru

телефон +7 (495) 119-3334

«13» октября 2025 г.

/Афанасьев О.И./

Подпись Афанасьева Олега Ильича

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

Кандидат химических наук

Гулакова Елена Николаевна