

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР



«ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН)

Россия, 630090, г. Новосибирск
просп. Академика Лаврентьева, д.5
Тел.: (383) 330-67-71; факс: (383) 330-83-56
E-mail: bic@catalysis.ru; http://catalysis.ru
ОКПО 03533913; ОГРН 1025403659126;
ИНН 5408100177; КПП 540801001

02.04.2025 № 15324/ 01-07/23.00-2/804.1
На № 12104-55/б/н.у.е. от 24.03.2025

Г о согласии выступить
в качестве ведущей организации

Председателю диссертационного
совета 24.1.092.01 при Федеральном
государственном бюджетном
учреждении науки Институте
органической химии им. Н.Д.
Зелинского Российской академии наук
Академику РАН М.П. Егорову

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук дает согласие на выполнение функций ведущей организации по диссертации

Лопатьевой Елены Романовны
«N- и O-центрированные радикалы в реакциях CH-окисления, окислительного сочетания и присоединения к C=C связям»

представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 г. № 152 - ФЗ «О персональных данных» настоящим даем согласие на обработку данных об организации в целях включения в аттестационное дело соискателя для защиты диссертации.

Отзыв будет подготовлен в Отделе гетерогенного катализа.

Приложение: Сведения о ведущей организации.

Заместитель директора, к.х.н.



Д.И. Потемкин

Сведения о ведущей организации
по диссертационной работе Лопатьевой Елены Романовны
«N- и O-центрированные радикалы в реакциях СН-окисления, окислительного сочетания и присоединения к C=C связям»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. – Органическая химия в Диссертационный совет 24.1.092.01
при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФИЦ ИК СО РАН
Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
Телефон	+7(383) 330-87-67
Адрес электронной почты	www@catalysis.ru
Руководитель организации	Бухтияров Валерий Иванович Директор академик РАН, профессор , доктор химических наук
Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Отдел гетерогенного катализа
Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Козлова Екатерина Александровна Ведущий научный сотрудник профессор РАН, доктор химических наук E-mail: kozlova@catalysis.ru

*Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии,
учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)*

1. Kozlova E. A., Kurenkova, A. Y., Gerasimov, E. Y., Gromov, N. V., Medvedeva, T. B., Saraev, A. A., Kaichev, V. V. Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO₂ and CuOx/TiO₂ photocatalysts under UV light //Materials Letters. – 2021. – Т. 283. – С. 128901.
2. Zhurenok A. V., Vasilchenko D. B., Kozlova E. A. Comprehensive review on g-C₃N₄-based photocatalysts for the photocatalytic hydrogen production under visible light //International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 24. – №. 1. – С. 346.
3. Kozlova E. A., Lyulyukin, M. N., Kozlov, D. V., Parmon, V. N. Semiconductor photocatalysts and mechanisms of carbon dioxide reduction and nitrogen fixation under UV and visible light //Russian Chemical Reviews. – 2021. – Т. 90. – №. 12. – С. 1520.
4. Alekseev R. F. Saraev, A. A., Kurenkova, A. Y., Kozlova, E. A. Heterostructures based on g-C₃N₄ for the photocatalytic CO₂ reduction //Russ. Chem. Rev. – 2024. – Т. 93. – С. RCR5124.
5. Zhurenok A. V., Potapenko, K. O., Markovskaya, D. V., Sidorenko, N. D., Cherepanova, S. V., Gerasimov, E. Y., Kozlova, E. A. Br-and I-modified g-C₃N₄ photocatalysts prepared via novel two-stage technique for hydrogen evolution and photocurrent generation //International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Т. 51. – С. 1367-1379.
6. Kurenkova A. Y., Radina A. D., Baidyshev V. S., Povalyaev P.V., Aidakov E.E., Gerasimov E.Y., Mishchenko D.D., Zhurenok A.V., Pak A.Y., Kozlova E.A., Kvashnin A. G. Photocatalytic H₂ generation and CO₂ reduction by WB5-x cocatalyst of TiO₂ catalyst //Applied Surface Science. – 2024. – Т. 661. – С. 160095.
7. Kurenkova A. Y., Yakovleva, A. Y., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Y., Kozlova, E. A., Kaichev, V. V. Copper-modified titania-based photocatalysts for the efficient hydrogen production under UV and visible light from aqueous solutions of glycerol //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 18. – С. 3106.
8. Zhurenok A. V., Larina, T. V., Markovskaya, D. V., Cherepanova, S. V., Mel'gunova, E. A., Kozlova E. A. Synthesis of graphitic carbon nitride-based photocatalysts for hydrogen evolution under visible light //Mendeleev Communications. – 2021. – Т. 31. – №. 2. – С. 157-159.
9. Zhurenok A. V., Sushnikova, A. A., Valeeva, A. A., Kurenkova, A. Y., Mishchenko, D. D., Kozlova, E. A., Rempel', A. A. Composite Photocatalysts g-C₃N₄/TiO₂ for

Hydrogen Production and Dye Decomposition //Kinetics and Catalysis. – 2024. – Т. 65. – №. 2. – С. 112-121.

10. Sidorenko N. D., Topchiyan, P. A., Saraev, A. A., Gerasimov, E. Y., Zhurenok, A. V., Vasilchenko, D. B., Kozlova, E. A.. Bimetallic Pt-IrO_x/g-C₃N₄ photocatalysts for the highly efficient overall water splitting under visible light //Catalysts. – 2024. – Т. 14. – №. 4. – С. 225.
11. Potapenko K. O. Vasilchenko, D. B., Kurenkova, A. Y., Saraev, A. A., Mishchenko, D. D., Gerasimov, E. Y., Kozlova, E. A. Expanding g-C₃N₄ capabilities for photocatalytic H₂ production by modification with Ti₃C₂Tx MXene //International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Т. 99. – С. 291-300.
12. Zhurenok A. V., Vasichenko, D. B., Berdyugin, S. N., Gerasimov, E. Y., Saraev, A. A., Cherepanova, S. V., Kozlova, E. A. Photocatalysts Based on Graphite-like Carbon Nitride with a Low Content of Rhodium and Palladium for Hydrogen Production under Visible Light //Nanomaterials. – 2023. – Т. 13. – №. 15. – С. 2176.
13. Saraev A. A., Kurenkova, A. Y., Zhurenok, A. V., Gerasimov, E. Y., Kozlova, E. A. Selectivity control of CO₂ reduction over Pt/g-C₃N₄ photocatalysts under visible light //Catalysts. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – С. 273.
14. Kurenkova A. Y., Kremneva, A. M., Saraev, A. A., Murzin, V., Kozlova, E. A., Kaichev, V. V. Influence of Thermal Activation of Titania on Photoreactivity of Pt/TiO₂ in Hydrogen Production //Catalysis Letters. – 2021. – Т. 151. – С. 748-754.

Заместитель директора, к.х.н.

Д.И. Потемкин



«02» апреля 2025 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель Директора

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской
академии наук», д. ф.-м.н., профессор



М. Волков

Н.В. Волков

«15» мая 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Лопатьевой Елены Романовны на тему
**«N- и O-центрированные радикалы в реакциях CH-окисления, окислительного
сочетания и присоединения к C=C связям»**, представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Актуальность темы исследования.

Разработка гетерогенных фотокаталитических систем для органического синтеза представляет собой перспективное направление в современном катализе. Традиционно используемые материалы, такие как диоксид титана (TiO_2) или графитоподобный нитрид углерода, широко применяются в реакциях восстановления CO_2 , генерации водорода и окисления загрязнителей, однако их применение в синтезе сложных органических соединений ограничено рядом факторов. К проблемам их широкого внедрения в органический синтез относится низкая чувствительность к видимому свету (TiO_2 активируется преимущественно УФ-излучением), а также быстрая рекомбинация фотогенерированных носителей заряда (электрон-дырочных пар), снижающая квантовую эффективность и затрудняющая масштабирование фотохимических синтезов. В диссертационном исследовании, выполненном Лопатьевой Е.Р., предложен инновационный подход, сочетающий гетерогенный фотокатализ на TiO_2 с гомогенным органокатализом с использованием N-гидроксифталимида (NHPI). Использование данного гибридного фотокатализатора приводит не только к появлению поглощения в видимой области, нехарактерного для TiO_2 , но также и к образованию на поверхности гетерогенного катализатора фталimid-N-оксильных радикалов, которые далее десорбируются с

поверхности, подавляя рекомбинацию носителей заряда и участвуя в радикально-цепных процессах.

Другим значимым направлением, развивающимся в диссертационной работе, является разработка окислительных систем, не содержащих солей переходных металлов и позволяющих генерировать азидные, пероксильные и N-оксильные радикалы в мягких условиях (комнатная температура, видимый свет). Данные условия критически важны для синтеза термолабильных соединений, таких как органические азиды и пероксиды. Отсутствие следов ионов переходных металлов в продуктах расширяет возможности применения этих соединений в фармацевтике и материаловедении. Предложенные методы соответствуют принципам зелёной химии и используют экологически безопасные окислители (например, t-BuOOH) и возобновляемую энергию света.

Предложенные в работе подходы открывают новые пути для селективного создания связей C–O и C–N, что подтверждено синтезом широкого спектра функционализированных гетероциклов, органических пероксидов и азидов. В свете вышесказанного, диссертационная работа Лопатьевой Елены Романовны на тему «*N*- и *O*-центрированные радикалы в реакциях CH-окисления, окислительного сочетания и присоединения к C=C связям», без сомнения, направлена на решение актуальных задач как для фундаментальной, так и для прикладной химии.

Общая структура работы

Рецензуемая работа построена традиционным образом и изложена на 136 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, включающего 341 источник.

Во введении автор приводит убедительное обоснование актуальности работы, постановки цели исследования, описываются научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Приведенный в работе Лопатьевой Е.Р. литературный обзор посвящен применению N-оксильных радикалов в реакциях окислительного сочетания и присоединения к C=C связям. Литературный обзор логически связан с диссертационным исследованием, поскольку он суммирует известные сведения о реакциях N-оксильных радикалов и обрисовывает круг поставленных задач.

Обсуждение результатов состоит из трех глав. Первая глава посвящена исследованию фталimid-N-оксильного радикала с помощью мониторинга с использованием ЯМР, ЭПР и ИК. Вторая глава иллюстрирует разработку и применение в органическом синтезе фотокатализитической системы на основе оксида титана и N-

гидроксифталимида. В третьей главе описывается дифункционализация алkenов азидными и N-оксильными радикалами.

Экспериментальная часть содержит информацию об экспериментальных методиках проведения реакций, данные по ЯМР-спектрам идентифицированных соединений, описаны условия катализических экспериментов. Экспериментальная часть работы тщательно описана, что позволяет другим исследователям воспроизводить полученные результаты.

В разделе «**Выводы**» представлены результаты исследования, проведенного в рамках диссертационной работы, которые в полной мере отражают достигнутые цели и задачи исследования. Выводы изложены последовательно и логично.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. В работе впервые определены абсолютные концентрации фталиmid-N-оксильного радикала, генерируемые наиболее широко используемыми в синтетических приложениях окислителями. Было установлено, что реакции с N-гидроксифталимидалом могут протекать по двум различным механизмам, в зависимости от конкретной окислительной системы, применяемой в процессе.

В диссертационном исследовании разработан инновационный подход к сенсибилизации TiO₂ для расширения его фотоактивности в видимую область спектра. Метод основан на применении N-гидроксифталимида, выполняющего функцию сенсибилизатора к видимому свету. При облучении на поверхности TiO₂ из N-гидроксифталимида образуются катализически активные частицы: фталиmid-N-оксильные радикалы. Эти радикалы демонстрируют выраженную способность к гомолитическому расщеплению C-H связей, выступая эффективными акцепторами атомов водорода в реакциях окислительного C-C и C-O сочетания. Синергический эффект между полупроводниковым фотокатализатором TiO₂ и N-гидроксифталимидалом, снижающий рекомбинацию носителей заряда, был открыт и описан в диссертационной работе впервые.

Впервые систематически исследовано разложение органических пероксидов с использованием оксида титана как фотокатализатора при облучении видимым светом. Явление разложения гидропероксидов на TiO₂ имеет не только фундаментальную ценность, но также открывает возможность селективного пероксидирования барбитуровых кислот в мягких условиях (атмосферное давление, температура 20–25 °C при облучении видимым светом).

Реализован редкий тип радикальной дифункционализации алkenов с использованием двух короткоживущих реакционноспособных радикалов: азидных и N-оксильных. Как правило, селективность в таких реакциях низка, что приводит к образованию набора продуктов. Основным достижением работы стали условия генерации пары радикалов, при

которых оба радикала образуются быстро и одновременно, а концентрация N-оксильного радикала превышает концентрацию азидного радикала на несколько порядков.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Материалы диссертационной работы Лопатьевой Е.Р. полностью представлены в 10 статьях, опубликованных в высокорейтинговых научных журналах. По теме работы опубликовано 2 обзора в специализированных научных журналах. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень. Результаты работы были доложены на 12 международных и всероссийских конференциях.

Практическая и теоретическая значимость

Практическая значимость работы заключается в разработке новой фотокatalитической системы NHPI/TiO₂, которая может быть применена для широкого ряда органических превращений с участием O-, N-, и C-центрированных радикалов.

Исследования свойств и стабильности фталимид-N-оксильного радикала могут быть полезны для разработки новых, более стабильных катализаторов на основе N-оксильных радикалов, для процессов жидкофазного окисления углеводородов, что имеет несомненную практическую значимость.

Разработана методология дифункционализации алkenов, позволяющая получить соединения с широким потенциалом для последующих химических преобразований. Полученные продукты, содержащие азидные и N-оксильные группы, могут служить универсальной платформой для синтеза гидроксиламинов, аминов, спиртов и триазолов.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что диссертационная работа Лопатьевой Е.Р., несомненно, имеет фундаментальное значение и реальную практическую значимость.

Замечания

Работа Лопатьевой Е.Р. выполнена на высоком экспериментальном уровне, тщательно оформлена, четко и аргументировано изложена. Однако, имеется ряд замечаний и вопросов, носящих дискуссионный характер:

1. В обзоре литературы практически нет данных о гетерогенных фотокatalитических системах, литературные данные о фотокатализе на диокside титана появляются лишь в обсуждении результатов.
2. На Схемах 32-35 и далее по тексту кинетические кривые образования радикалов выходят не из нулевой точки. Какова концентрация радикалов в начале реакции? С чем связано резкое падение величины C_{PINO}/C₀ NHPI для C₀ = 0.0125 в интервале 55-60 мин?
3. В тексте диссертации не приведены подробные характеристики используемых гетерогенных катализаторов (TiO₂, g-C₃N₄). При этом, если коммерчески доступный

диоксид титана, используемый в работе, аттестован производителем, то физико-химические свойства графитоподобного нитрида углерода не ясны.

4. Следовало бы привести спектры испускания используемых диодов и сравнить их со спектрами диффузного отражения изучаемых фотокатализаторов. К сожалению, известно, что светодиодные источники излучения могут иметь довольно широкий спектр испускания, не соответствующий характеристикам от производителя; как уже говорилось выше, оптические характеристики TiO_2 также не приведены в работе. В частности, возникает вопрос об используемом диоде с $\lambda_{max} = 443$ нм, есть ли испускание при $\lambda < 400$ нм и возможно ли поглощение света диоксидом титана.
5. В Схеме 42 отсутствуют данные по продукту 7. Значит ли это, что продукт 7 не образовывался при описанных условиях?
6. Возникают вопросы по механизму, описанному на Схеме 43. Автор не предполагает образования электрон-дырочных пар в структуре диоксида титана при освещении. Возможно ли окислительное превращение NHPI в PINO при взаимодействии с фотогенерированной дыркой h^+ в валентной зоне TiO_2 с одновременным восстановлением кислорода электронами в зоне проводимости?
7. Была ли исследована стабильность системы NHPI/ TiO_2 с точки зрения неизменности состава фотокатализатора? В работе приведены данные по выходам продуктам и конверсии в 3 каталитических циклах (Схема 42), что, в целом, говорит о стабильной работе системы. Диоксид титана не претерпевает каких-либо превращений, однако остается ли в неизменном виде при этом органический компонент гибридной каталитической системы?
8. На стр. 58 говорится о том, что освещение суспензии t-BuOOH и TiO_2 приводит к окрашиванию в светло-желтый цвет. Что является причиной данного явления?

Указанные замечания не снижают научную ценность и значимость представленной работы, а также положительную общую оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему в области органического синтеза. По теме диссертации опубликовано 10 статей в журналах Перечня ВАК и материалы докладов на 12 научных конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание работы. Полученные в диссертации результаты могут быть рекомендованы для применения в научных организациях, в которых изучается гетерогенный катализ и методы получения и применение органических соединений: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Институт катализа

им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, ИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ИОрХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, РУДН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова и др.

Диссертация на тему «*N*- и *O*-центрированные радикалы в реакциях СН-окисления, окислительного сочетания и присоединения к C=C связям» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Лопатьева Е.Р. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук (специальность «Кинетика и катализ», 02.00.15), профессором РАН. Козловой Екатериной Александровной (e-mail: kozlova@catalysis.ru). Отзыв обсужден и единогласно утвержден на заседании Отдела гетерогенного катализа 30.04.2025 года; протокол № 4/1.

Ведущий научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа
Доктор химических наук (02.00.15 — Кинетика и катализ), профессор РАН
Козлова Екатерина Александровна


Заведующий Отделом гетерогенного катализа
Доктор химических наук (02.00.15 — Кинетика и катализ),
Снытников Павел Валерьевич


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
Тел.: +7(383) 330-87-67
E-mail: www@catalysis.ru

Подписи Е.А. Козловой и П.В. Снытникова удостоверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН,

к.х.н.

 / Ю.В. Дубинин/

15 мая 2025 года