ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., чл.-корр. РАН Дильман А. Д., д.х.н., проф. Ракитин О. А., д.х.н., проф. РАН Ферштат Л. Л., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Суржиковой Яны Игоревны ***«Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов»***, (научный руководитель – д.х.н., академик РАН Анаников В.П.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Суржиковой Я.И. "Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов" посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Фоторедокс-катализ открывает широкие возможности для проведения химических превращений, которые нередко оказываются трудноосуществимыми или вовсе недоступными в условиях традиционного катализа. Использование света позволяет генерировать реакционноспособные интермедиаты, прежде всего радикальные частицы, и тем самым обеспечивать протекание процессов с высокой эффективностью. Фоторедокс-катализ существенно расширяет арсенал современных синтетических методов, позволяя осуществлять построение сложных молекулярных структур из доступных исходных соединений. Фотокаталитические подходы представляют особую ценность для развития «зеленой» химии, поскольку позволяют проводить реакции в мягких условиях, в том числе при комнатной температуре, снижая энергозатраты и

увеличивая селективность реакции по целевому продукту. Это делает их перспективными для разработки новых синтетических методологий, получения функциональных материалов, фармацевтически значимых соединений и других практически востребованных веществ.

Несмотря на значительный прогресс в области органического и металлокомплексного фотокатализа, практическое применение фотокаталитических систем по-прежнему связано с рядом нерешенных фундаментальных и прикладных задач. К их числу относится недостаточное понимание поведения фотокатализаторов (ФК) под действием света, включая возможные структурные и химические трансформации, способные существенно влиять на их активность, устойчивость и селективность катализируемой реакции. Во многих случаях именно эти процессы остаются недоучтенными, что затрудняет рациональное конструирование новых каталитических систем и придает поиску эффективных фотокатализаторов преимущественно эмпирический характер.

Не менее важной задачей является создание однокомпонентных фотоактивных систем, в которых органический светопоглощающий фрагмент и металлический центр объединены в одной молекуле, что открывает возможности для реализации кооперативных эффектов. Наряду с этим, существенным ограничением для развития фотохимии остается проблема воспроизводимости, связанная с вариабельностью характеристик источников света, прежде всего светодиодов, используемых в фотохимических экспериментах.

В связи с этим исследование фотоиндуцированных трансформаций фотокатализаторов, разработка новых однокомпонентных фотоактивных систем на основе органических фотокатализаторов и комплексов металлов, изучение механизма их действия, а также создание простых и наглядных подходов для оценки параметров источников излучения являются актуальными задачами современной химии. Решение данных задач важно с точки зрения развития фундаментальных представлений о закономерностях фотокаталитических процессов, и имеет большое значение для повышения

надежности, воспроизводимости и прогнозируемости фотохимических методов в синтетической практике.

Научная новизна. В настоящем диссертационном исследовании впервые показано, что фенотиазин претерпевает фотоиндуцированные трансформации с образованием димерных, тримерных и окисленных олигомерных продуктов, обладающих измененными фотофизическими характеристиками и повышенной каталитической активностью по сравнению с исходным соединением. Разработан, синтезирован и охарактеризован ряд новых однокомпонентных комплексов Pd/NHC, содержащих светопоглощающий фенотиазиновый фрагмент и активный металлический центр в одной молекуле. Впервые с использованием комбинации масс-спектрометрического мониторинга в режиме *operando* и электрохимических методов в условиях, приближенных к каталитическим, зарегистрированы аддукты с TEMPO радикальных интермедиатов реакции фотоокислительного амидирования Pd(I) и Pd(III). Кроме того, в рамках диссертационной работы предложен и апробирован простой визуальный индикатор для оценки оптической мощности и степени деградации светодиодов на основе фенотиазина, что открывает новый практический подход к сопоставлению характеристик LED-источников и повышению воспроизводимости фотохимических экспериментов.

Теоретическая значимость работы. В работе рассматривается важный фундаментальный вопрос превращения органических фотокатализаторов под действием света и влияние данного процесса на формирование истинных каталитически активных частиц. Показано, что в условиях УФ-облучения фенотиазин трансформируется в новые олигомерные фотоактивные формы с измененными фотофизическими, электрохимическими и каталитическими свойствами. Полученные результаты расширяют представления о взаимосвязи между строением, спектральными характеристиками и каталитической активностью фенотиазиновых систем. Существенное теоретическое значение имеет разработка и исследование новых однокомпонентных фотоактивных Pd/NHC-комплексов, содержащих фенотиазиновый фрагмент. Обнаружение ключевых интермедиатов Pd(I) и

Pd(III) каталитического цикла реакции фотоокислительного амидирования вносит вклад в развитие представлений о механизмах фотохимических превращений, катализируемых комплексами Pd/NHC и расширяет представления о фотоиндуцированной химии палладия.

Практическая значимость работы. Олигомерные продукты, полученные в результате УФ-облучения фенотиазина, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окислительного сочетания аминов и окисления сульфидов. Кроме того, данные реакции протекают при облучении видимым светом, что открывает возможность простой и доступной настройки свойств фотокатализатора без сложной многостадийной модификации его структуры. В отличие от исходного фенотиазина, олигомерные продукты сохраняют каталитическую активность даже при проведении реакций под действием низкоэнергетического красного света, что расширяет область практического применения органических фотокатализаторов. Разработанные фотоактивные Pd/NHC-комплексы открывают новые возможности для проведения фотохимических превращений при комнатной температуре, что снижает энергозатраты и расширяет синтетический потенциал традиционных палладиевых комплексов с N-гетероциклическими карбенами. Предложенный визуальный индикатор оптической мощности на основе фенотиазина позволяет быстро и наглядно оценивать степень деградации светодиодов в фотореакторах, что может быть использовано для стандартизации условий проведения фотохимических реакций и повышения воспроизводимости экспериментальных результатов.

Методы и методология исследования. Структура полученных соединений была установлена методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Для ряда соединений, используемых в качестве фотокатализаторов, были зарегистрированы спектры поглощения, испускания, а также кинетика затухания люминесценции. Исследования механизма были проведены с использованием электрохимических экспериментов, методов офлайн и онлайн масс-спектрометрического мониторинга с радикальными ловушками, а также квантово-химических расчетов в рамках теории функционала

плотности. При проведении исследований был осуществлен поиск и анализ информации с использованием современных баз данных: Reaxys (Elsevier), SciFinder (CAS) и Web of Science (Clarivate Analytics).

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью с опубликованными данными, применением комплекса современных методов исследования.

Личный вклад автора заключается в постановке научных задач, сборе и систематизации литературных данных, формулировке гипотез, планировании и проведении экспериментальных работ, синтезе и очистке обсуждаемых в диссертации соединений. Соискатель принимал участие в обсуждении полученных результатов, регистрации масс-спектров, спектров ЯМР, спектров ЭПР и их обработке и интерпретации, анализе данных электрохимических экспериментов. Кроме того, автор оказал существенный вклад в подготовку материалов к публикации.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на North Caucasus Organic Chemistry Symposium (Stavropol, 2022), The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing” (Moscow, 2023), SP2P Web-conference organized by and for young researchers – 2nd edition “Photonline 2023” (Online, 2023), Научной конференции-школе «Лучшие катализаторы для органического синтеза» (Москва, 2023), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), “New Emerging Trends in Chemistry” Conference (NewTrendsChem-2023) (Yerevan, Armenia, 2023), Научной конференции-школе «Искусственный интеллект в химии и материаловедении» (Москва, 2023), The 2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials (SRSCM) (Moscow, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024), XXIX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2025), Всероссийской конференции им. академика В.И. Овчаренко "Органические

радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты" (Москва, 2025).

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 4 публикации, в том числе 2 по теме диссертации. Из них **4 статьи, опубликованные в международных базах цитирования и журналах, рекомендованных ВАК,** (в том числе 2 по теме диссертации), 12 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 12 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов” Суржиковой Я.И. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Суржиковой Я.И. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., Ларионов В.А., ИНЭОС РАН и к.х.н., Нючев А.В., ННГУ) и ведущая организация (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Суржиковой Я.И. по теме “Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов” принято 8 апреля 2026 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., чл-корр. РАН Дильман А. Д.

д.х.н., проф. Ракитин О. А.

д.х.н., проф. РАН Ферштат Л.Л.

Подписи д.х.н., чл-корр. РАН Дильмана А. Д., д.х.н., проф. Ракитина О. А., д.х.н., проф. РАН Ферштата Л.Л. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н. И. К. Коршевец

8 апреля 2026