

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Ионовой Виолетты Алексеевны
на тему: «Гибридные фотокатализаторы на основе комплексов Ru(II) и
Ir(III) для реакций кросс-сочетания под действием видимого света»
по специальностям 1.4.3 Органическая химия
и 1.4.8 Химия элементоорганических соединений

Фотокатализ является современным и активно развивающимся направлением органической химии. Он обладает уникальной способностью трансформировать органический синтез в сторону принципов «зеленой химии», обеспечивая проведение сложных превращений в мягких условиях с использованием видимого света в качестве возобновляемого источника энергии. В отличие от традиционных термических методов, требующих высоких энергозатрат и часто приводящих к образованию побочных продуктов, фотокаталитические подходы, открывают доступ к ранее недоступным реакционным путям. Это критически важно для современного фармацевтического и агрохимического синтеза, где требуется эффективное получение биологически активных соединений с минимальным экологическим следом. Одним из наиболее востребованных направлений является дуальный катализ, в котором используются два типа катализаторов, из которых каждый выполняет свою роль. Поэтому диссертационная работа В.А. Ионовой, направленная на получение и использование каталитических систем, содержащих два металлических центра, является актуальной.

Научная новизна работы заключается в получении и изучении свойств гибридных каталитических систем, содержащих фотоактивный центр и атом металла, который способен промотировать процессы кросс-сочетания. Впервые синтезирован и охарактеризован ряд новых дитопных лигандов на основе фенантролина с варьированием положения дипиридиламинового заместителя. Получена серия ранее неизвестных моноядерных комплексов рутения и иридия,

а также биядерных комплексов рутения/палладия на основе этих лигандов. Впервые систематически изучено влияние положения дипиридиламино-группы в фенантролиновом ядре на фотофизические и электрохимические свойства комплексов, а также на их каталитическую активность.

Диссертационная работа В.А. Ионовой состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка сокращений, списка литературы, а также приложения. Ее объем составляет 197 страниц машинописного текста, список литературы содержит 218 ссылок.

Литературный обзор сфокусирован на современных подходах к металлофоторедокс-катализу, с особым акцентом на создание молекулярных гибридных систем на основе комплексов рутения и иридия. Учитывая бурный рост объема публикаций в данной области, автором был выбран целевой анализ ключевых направлений, которые имеют отношение для решаемых в диссертации задач. В обзоре последовательно рассмотрены: 1) фундаментальные работы по активации классических палладиевых реакций кросс-сочетания видимым светом, заложившие основу современной методологии; 2) передовые достижения в никель-катализируемом синтезе связей C–S и C–N, представляющие высокий интерес для фармацевтики; 3) специфика применения бифункциональных катализаторов, где фотоактивный и металлокомплексный центры ковалентно связаны в единой молекуле, что является центральным объектом данного исследования.

Диссертационную работу можно разделить на две логические части: (а) синтез фенантролиновых лигандов и соответствующих гибридных комплексов на их основе и (б) изучение полученных комплексов в качестве катализаторов в фотопромотируемых реакциях кросс-сочетания.

В первой части вначале была получена серия дитопных лигандов при взаимодействии различных галогензамещённых 1,10-фенантролинов с 2,2'-дипиридиламином. При этом палладий-катализируемое аминирование оказалось нерезультативным, однако требуемые соединения были получены в условиях медь-катализируемой реакции. Затем на основании этих лигандов

были получены биметаллические комплексы, причем вначале к фенантролиному фрагменту координировался рутениевый или иридиевый компонент, а затем к 2,2'-дипиридиламиновому фрагменту присоединялся палладий(II). Отмечу, что структура рутениевого и иридиевого компонента проварьирована в широких пределах. Например, получены иридиевые комплексы, содержащие электроноакцепторные фторированные фенилпиридиновые лиганды, которые придают фотокатализатору окислительные свойства.

Полученные комплексы были очень подробно изучены с помощью набора физико-химических методов. Показано, что мооядерные рутениевые комплексы и биядерные рутений/палладиевые комплексы способны поглощать видимый свет не менее эффективно, чем классические комплексы. Следует отметить, что на основании фотофизических исследований установлено, что фторированный иридиевый комплекс, содержащий дипиридиламиновый фрагмент, обладает более длительным временем жизни возбужденного состояния, чем ранее известный модельный фотокатализатор $\text{Ir}(\text{dFCF}_3)$, а гибридный рутениевый комплекс имеет более длительное время жизни возбужденного состояния по сравнению с известными рутениевыми системами. На основании вольтамперометрических измерений установлено, что положение дипиридиламинового фрагмента в ядре фенантролина в биядерных рутений/палладиевых комплексах не оказывает существенного влияния на потенциал рутений(II)/рутений(III), но оказывает значительное влияние на потенциал восстановления двухвалентного палладия. Поскольку большинство рассмотренных соединений характеризуются именно обратимыми редокс-переходами рутениевых и иридиевых фрагментов, то от этих комплексов можно ожидать активности и стабильности в фоторедокс процессах.

Во второй части работы проведены исследования каталитической активности комплексов. Изучены процессы кросс-сочетания терминальных ацетиленов с арилиодидами. Рассматривался процесс, который реализуется без добавления солей меди, а стадия активации C-H связи ацетилена осуществляется за счет

взаимодействия с интермедиатами двухвалентного палладия. Также исследована никель-катализируемая реакция арилиодидов с сульфинатами, приводящая к сульфонам. В последнем случае установлено, что сульфинат-анион окисляется до соответствующего сульфонильного радикала, который может быть перехвачен на спиновую ловушку.

В работе изучена фотокаталитическая активность комплексов в фоторедокс/никель-катализируемом аминировании арилгалогенидов. При этом акцент делался на проведение реакции в потоке. Отмечу, что применение проточной техники (*flow chemistry*) является критически важным этапом для перевода фотокаталитических реакций из лабораторного масштаба в промышленный. Использование проточных реакторов позволяет существенно сократить оптический путь, обеспечивая равномерное и эффективное поглощение света всей реакционной смесью, что недостижимо в традиционных реакторах или колбах. Показано, что переход от стандартной колбы к проточной системе позволяет использовать менее активный гибридный рутениевый фотокатализатор вместо известного дорогостоящего иридиевого катализатора. Также показано, что в проточных условиях иридиевые комплексы обеспечивают слишком быстрое восстановление никеля(II), что способствует дезактивации никелевой системы за счет образования черни или наночастиц.

Основные положения и выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений.

Замечания по работе носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение экспериментальные результаты, выводы, сделанные на их основе, и высокий уровень работы.

1. В реакции ацетиленов с арилиодидами в оптимальных условиях используется 1 мольный % биядерного катализатора (стр. 95, Таблица 7). Насколько эффективно можно понижать его загрузку?

2. В диссертации использовались очень активные субстраты. Например, арилиодиды или 4-бромацетофенон, который очень легко вовлекается в стадию

окислительного присоединения. Для оценки границ применимости метода целесообразно протестировать слабореакционноспособные ароматические галогениды (например, 4-метоксихлорбензол).

Результаты работы получены с использованием современного комплекса физико-химических методов: ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, люминесцентная спектроскопия. Особо отмечу выполненное отнесение сигналов в спектрах ЯМР полученных комплексов, что приведено в виде таблиц в заключительном разделе (приложении).

В общем, выполнена сильная диссертационная работа в актуальной области органической химии. Следует отметить, что по представленной диссертации было опубликовано пять статей, включая три – в престижных в международных журналах в области органической и координационной химии и катализа (*Adv. Synth. Catal.*, *Dalton Trans.* и *ChemCatChem*), что также является отражением качества полученных результатов и их значимости. Публикации полностью передают содержание диссертации. Также хочется отметить, что диссертация аккуратно и красиво оформлена!

Результаты работы В.А. Ионовой могут быть использованы в организациях, работающих в области органической химии в частности, ИОХ РАН (Москва), ИНЭОС РАН (Москва), СПбГУ (Санкт-Петербург), ИрИХ СО РАН (Иркутск), ИОХ УНЦ РАН (Уфа).

Вместе с тем, 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 специальностям 1.4.3 Органическая химия и 1.4.8 Химия элементоорганических соединений (по химическим наукам), а именно направлениям "Выделение и очистка новых соединений", "Выявление закономерностей типа «структура–свойство»" "Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования". Диссертация

также соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 "Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», 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 Ионова Виолетта Алексеевна 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, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Дильман Александр Давидович

30 апреля 2026 г.

Контактные данные:

Тел: +7 (499) 137-13-53; email: dilman@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.03 – органическая химия

Адрес места работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, E-mail: dilman@ioc.ac.ru, Тел: (499) 137-13-53

Подпись А.Д. Дильмана заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.

Коршевец Ирина Константиновна