

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Ионова Виолетта Алексеевна

**Гибридные фотокатализаторы
на основе комплексов Ru(II) и Ir(III)
для реакций кросс-сочетания под действием видимого света**

1.4.3. Органическая химия

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Диссертация подготовлена на кафедре органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

Белецкая Ирина Петровна

доктор химических наук, профессор, академик РАН

Абель Антон Сергеевич

кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Дильман Александр Давидович

доктор химических наук, член-корреспондент РАН
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, заместитель директора по
научной работе

Стужин Павел Анатольевич

доктор химических наук, профессор
Ивановский государственный химико-технологический
университет, факультет органической химии и технологии,
кафедра органической химии, профессор

Ковалев Владимир Васильевич

доктор химических наук, профессор
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии
нефти и органического катализа, лаборатория
макроциклических рецепторов, главный научный
сотрудник

Защита состоится «22» мая 2026 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.1 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3921>

Автореферат разослан «___» апреля 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

О.А. Малошицкая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фотокатализ под действием видимого света стал «горячей» темой органической химии последнего десятилетия. Если в 20 веке революционные изменения произошли благодаря применению металлокомплексного катализа, то в 21 веке объединение этих двух методологий, получившее название дуальный катализ или металлофоторедокс (metallaphotoredox) катализ, преобразило подход к реакциям кросс-сочетания. Этот симбиоз, основанный на одновременном использовании «неблагородных» металлов (Ni, Cu, Co и др.) и фотокатализаторов, позволяет проводить реакции кросс-сочетания в мягких условиях, при комнатной температуре и под действием видимого света, с высокими выходами и селективностью. Ключевым аспектом успешного металлофоторедокс-катализа является взаимодействие – перенос электрона или энергии – между фотокатализатором и металлокомплексом. Создание благоприятных условий для этого взаимодействия является актуальной задачей, поскольку открывает путь к созданию высокоэффективных фотокаталитических систем. Среди известных типов фотокатализаторов для этих процессов выделяется привилегированный класс – полипиридиновые комплексы Ru(II) и Ir(III). Они обладают благоприятным сочетанием физико-химических свойств: разнообразием ОВ-потенциалов, высокой фотостабильностью, а также длительными временами жизни возбужденного состояния. Однако, настройка этих важнейших свойств для катализа и использование дорогостоящих металлов (например, иридия) неизбежно сопровождаются увеличением стоимости фотокатализаторов, что ограничивает их применимость. Одним из способов решения этой проблемы является повышение эффективности каталитической системы, чтобы использовать малые загрузки фотокатализатора и проводить реакцию за меньшее время. Данная работа посвящена созданию и исследованию новых высокоактивных фотокатализаторов для дуального катализа на основе комплексов Ru(II) и Ir(III), содержащих в своем составе дополнительный хелатирующий сайт для повышения эффективности взаимодействия со вторым переходным металлом, активным в каталитическом цикле кросс-сочетания.

Степень исследованности темы. Сочетание фотокатализатора с металлокомплексным блоком в одной молекуле является одним из перспективных подходов к увеличению эффективности каталитических систем. Природа мостикового лиганда, соединяющего фотокатализатор и переходный металл, оказывает принципиальное влияние на активность каталитической системы. Для металлофоторедокс-катализируемых реакций, представляющих интерес для органического синтеза, данный подход практически не исследован и представлен лишь небольшим числом примеров. По-прежнему актуальной задачей является поиск мостиковых лигандов, способных обеспечить а) простоту и

селективность синтеза гетеробиядерных комплексов и б) оптимальное взаимодействие между фотокатализатором и металлокомплексом в различных превращениях. Известно, что увеличить результативность фотокаталитических реакций можно путем использования проточных реакторов, которые обеспечивают более эффективное поглощение света системой, а также упрощают масштабирование синтеза. Поведение гибридных фотокаталитических систем при облучении «в потоке» ранее не было изучено.

Цель исследования: получение фотоактивных комплексов рутения(II) и иридия(III) с 1,10-фенантролином, содержащих в своем составе дополнительный хелатирующий блок (2,2'-дипиридиламин), и их применение в качестве гибридных фотокатализаторов в реакциях $C(sp^2)-C(sp)$, $C(sp^2)-S(O_2)$, $C(sp^2)-N$ под действием видимого света в различных условиях облучения.

Задачи исследования:

1. разработка синтеза новых дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина с различным положением аминозаместителя в фенантролиновом ядре;
2. синтез комплексов данных лигандов с рутением(II) и иридием(III), изучение их строения, исследование их спектральных, фотофизических и электрохимических свойств;
3. синтез биядерных комплексов рутений(II)-палладий(II) на основе полученных дитопных лигандов, исследование их структурных и физикохимических свойств;
4. изучение каталитической активности полученных биядерных комплексов рутений(II)-палладий(II) в реакции Соногасиры (в «безмедном» варианте) при облучении видимым светом;
5. исследование каталитической активности систем на основе полученных гибридных фотокатализаторов в реакции никель/фоторедокс-катализируемого сульфонилирования галогенаренов;
6. применение полученных гибридных фотокатализаторов в реакции никель/фоторедокс-катализируемого аминирования галогенаренов в различных условиях облучения.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются дитопные лиганды на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина, их комплексы с рутением(II) и иридием(III), а также биядерные комплексы рутений(II)-палладий(II). Предметом исследования являются подходы к синтезу различных дитопных лигандов данного типа, их комплексов с рутением(II), иридием(III), влияние строения комплексов на каталитическую

активность в реакциях образования связей $C(sp^2)-C(sp)$, $C(sp^2)-S(O_2)$, $C(sp^2)-N$ при облучении видимым светом в различных условиях.

Научная новизна. В рамках работы впервые получен ряд дитопных лигандов нового типа на основе 1,10-фенантролина с различным положением 2,2'-дипиридиламинового заместителя, предложены пути и оптимизированы условия их синтеза. Из данных лигандов синтезирована серия неописанных ранее комплексов рутения(II), иридия(III) и биядерных комплексов Ru(II)-Pd(II). На примере данной серии впервые систематически изучено влияние положения 2,2'-дипиридиламинового заместителя в Ru-комплексе на спектральные, электрохимические и фотокаталитические свойства комплексов. На примере реакции Соногасиры (без использования комплексов меди) впервые показана роль биядерного комплекса как эффективного фотоактивируемого предкатализатора для данной реакции. Впервые исследована каталитическая активность гибридных фотокатализаторов в никель/фоторедокс-катализируемых реакциях сульфонилирования и аминирования галогенаренов. Показано преимущество данных систем по сравнению с дуальными (смешанными) системами, описанными в литературе для этих превращений. При использовании гибридного фотокатализатора для арилирования сульфидов натрия под действием видимого света впервые удалось снизить загрузку фотокатализатора до 0.1 мольн.%. На примере реакции никель-катализируемого аминирования под действием видимого света впервые удалось совместить преимущества гибридных фотокатализаторов и техники облучения «в потоке». Также для данной реакции впервые показано, что выбор техники проведения облучения («в колбе» или «в потоке») оказывает колоссальное влияние на результат реакции (выход продукта) при использовании дуальных и смешанных фотокаталитических систем.

Практическая и теоретическая значимость. Разработаны подходы к синтезу нового типа дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина с различным положением аминозаместителя в ядре данного гетероцикла. Предложены условия синтеза и выделения фотоактивных комплексов Ru(II) и Ir(III) с данными дитопными лигандами. Отработана методика синтеза и выделения ранее неописанных биядерных комплексов Ru(II)-Pd(II). В результате систематического исследования спектральных, фотофизических и каталитических свойств синтезированных комплексов выявлены фотокатализаторы, которые проявили каталитическую активность в реакциях под действием видимого света: а) реакция Соногасиры (без использования комплексов меди), б) арилирование сульфидов натрия, в) аминирование галогенаренов. Во всех случаях гибридные катализаторы показали бóльшую эффективность по сравнению с известными для изученных превращений дуальными (смешанными) каталитическими системами. Исследованные фотокатализаторы позволяют

получать широкий спектр продуктов кросс-сочетания, в том числе биологически активные соединения и их предшественники (в некоторых случаях при рекордно низких нагрузках фотокатализатора). Продемонстрирована возможность масштабирования фотокаталитических реакций до граммовых количеств. На примере реакции аминирования показано, что способ облучения реакционной смеси («в колбе» или «в потоке») оказывает значительное влияние на относительную активность фотокаталитических систем. Синтез при облучении «в потоке» позволяет: а) использовать более доступный в сравнении с дорогостоящим коммерческим комплексом иридия рутениевый гибридный фотокатализатор, б) проводить с его помощью модификацию, как алифатических, так и ароматических аминов.

Методология исследования. Дитопные лиганды на основе 1,10-фенантролина получены с использованием реакции медь-катализируемого аминирования. Комплексы получены из соответствующих лигандов и Ru- или Ir-содержащих предшественников. Биядерные комплексы получены из Ru-комплексов и палладиевого прекурсора. Строение и чистота лигандов и комплексов подтверждены с использованием спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , в том числе 2D-спектроскопии, ИК-спектроскопии, а для четырех комплексов – методом РСА. Проведены квантово-химические расчеты для исследования строения биядерных комплексов. Состав полученных лигандов и комплексов подтвержден методом масс-спектрометрии. Каталитические эксперименты проводили в коммерческих и спроектированных в лаборатории ЭОС фотореакторах. Результаты фотокаталитических экспериментов подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H реакционных смесей с использованием внутреннего стандарта. Строение и чистота выделенных продуктов реакций кросс-сочетания под действием видимого света подтверждены с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Положения, выносимые на защиту:

1. Дитопные лиганды на основе 1,10-фенантролина с 2,2'-дипиридиламиновым заместителем (дра) в различных положениях гетероциклического ядра (**BL**) могут быть получены из соответствующих бромзамещенных фенантролинов с использованием Cu-катализируемого аминирования.
2. Положение 2,2'-дипиридиламино-заместителя в фенантролиновом ядре оказывает лишь небольшое влияние на спектральные и электрохимические свойства фотоактивного фенантролинового комплекса (Ru(II) или Ir(III)), но значительно влияет на электрохимические свойства дра-комплекса. В результате фотокаталитическая активность всей системы сильно зависит от положения заместителя в фенантролине.

3. Каталитические системы **Ru(BL2)/[Ni]** и **Ir(BL2)/[Ni]** проявляют повышенную активность в реакциях сульфонилирования галогенаренов по сравнению с дуальными системами сравнения, описанными в литературе.
4. Комплексы иридия(III), а также гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** проявляют фотокаталитическую активность в реакции аминирования арилгалогенидов в условиях Ni/фоторедокс-катализа под действием видимого света. Изменение техники облучения (с «в колбе» на «в потоке») ускоряет реакцию и драматически влияет на ряд активности дуальных и гибридных каталитических систем, приводя к его инверсии.
5. Дополнительный хелатирующий сайт в составе фотокатализатора при облучении в «потоке» обеспечивает оптимальную скорость генерации каталитически активных форм никеля, препятствуя быстрой дезактивации катализатора.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных в данной работе результатов подтверждается совокупностью физико-химических методов: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, спектрофлуориметрия, потенциометрия (в случае комплексов) и спектрофотометрия. Описанные методики синтеза поддаются масштабированию и воспроизводятся, результаты работы согласуются между собой и не противоречат друг другу. Результаты работы апробированы на 11 российских и международных научных конференциях.

Публикации. По материалам исследования опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Личный вклад автора. Диссертантом осуществлен сбор и анализ литературы по теме исследования, а также выполнен основной объем экспериментальной работы по синтезу исследованных в работе соединений и изучению спектральных и каталитических свойств. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, обсуждении и интерпретации всех полученных результатов, в представлении их на конференциях и подготовке текстов статей и тезисов. При опубликовании полученных результатов, подготовленных совместно с соавторами, вклад соискателя во всех публикациях состоял в синтезе соединений [2-5], выполнении каталитических экспериментов [2-5], анализе данных [1-5] и участии в написании и редактировании текстов статей [1-5].

Электрохимические измерения выполнены Дмитриевой А.В. и Магдесиевой Т.В. (МГУ), а также Ермаковой Е.В. (ИФХЭ РАН). DFT-расчеты выполнены Чепраковым А.В. (МГУ). 2D-ЯМР исследования проводились Рознятовским В.А. (МГУ). Времена жизни возбужденного

состояния измерены в группе Тайдакова И.В. (ФИАН). PCA проводили Нефёдов С.Е. (ИОНХ РАН) и Гончаренко В.Е. (МГУ).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из 7 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 197 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 20 таблиц. Список литературы включает 218 наименований.

Благодарности. Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФ (гранты 22-73-00031, 24-43-00069 и 24-73-00111), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024). Автор выражает благодарность своим научным руководителям, коллективу лаборатории ЭОС и всем соавторам.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В данной работе исследованы гибридные фотокатализаторы для реакций кросс-сочетания под действием видимого света на основе комплексов Ru(II) и Ir(III) (рис. 1). Такие катализаторы имеют в своей структуре дитопный лиганд (bridging ligand), который обеспечивает ковалентную связь между фотокатализатором (комплекс Ru или Ir) и переходным металлом, активным непосредственно в каталитических реакциях.

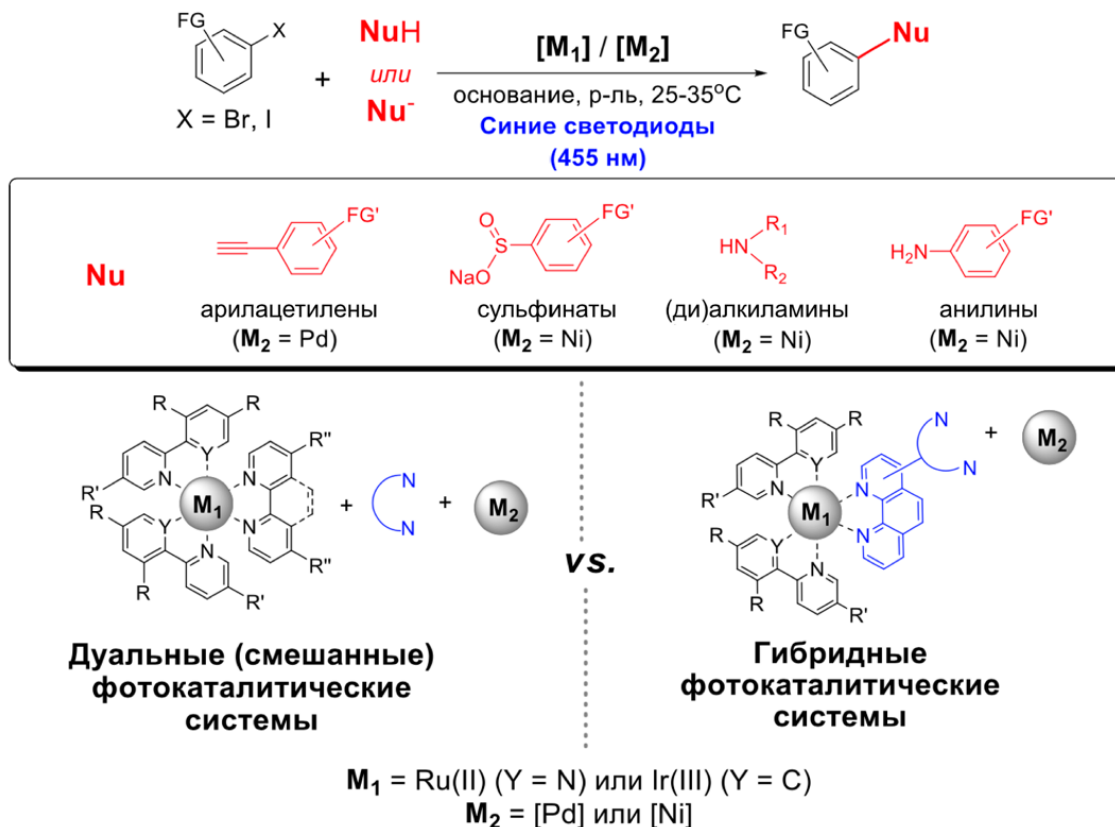


Рисунок 1. Гибридные и дуальные фотокаталитические системы и исследованные в работе реакции кросс-сочетания

Благодаря хемоспецифичному взаимодействию между этими блоками, гибридные каталитические системы превосходят по активности соответствующие дуальные (смешанные) каталитические системы в исследуемых реакциях (рис. 1). Особое внимание в работе уделено сравнению этих двух типов каталитических систем с целью выявления преимуществ гибридных катализаторов: а) увеличение скорости реакции, б) возможность уменьшения загрузки фотокатализатора, в) повышение селективности процесса.

Платформой для создания дитопных лигандов был выбран 1,10-фенантролин. В качестве дополнительного хелатирующего блока был выбран 2,2'-дипиридиламин, поскольку его способность к связыванию катионов металлов выражена слабее, чем у фенантролина, что обеспечивает селективное комплексообразование и упрощает синтез моно- и биядерных комплексов (рис. 2).

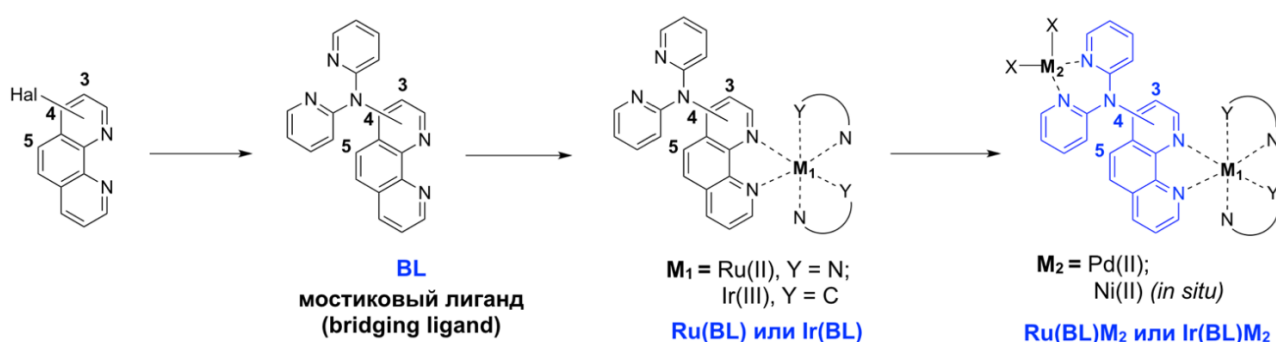


Рисунок 2. Схема синтеза биядерных комплексов

1. Синтез дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина

Синтез неописанных ранее дитопных (мостиковых) лигандов **BL** проводили с помощью Cu-катализируемого арилирования 2,2'-дипиридиламина (dpa) галогензамещёнными 1,10-фенантролинами без растворителя (рис. 3).

Для 3- и 5-замещённых 1,10-фенантролинов выходы **BL1** и **BL3** составили 32% и 31%, соответственно. Выход **BL1** повышается до 70% при использовании более активного 3-йод-1,10-фенантролина. Лиганд **BL2** получен с более высоким выходом 61%, так как атом брома в 4 положении более активен в реакциях замещения. Для лиганда **BL3** найден альтернативный, более эффективный путь синтеза с использованием Pd-катализа.

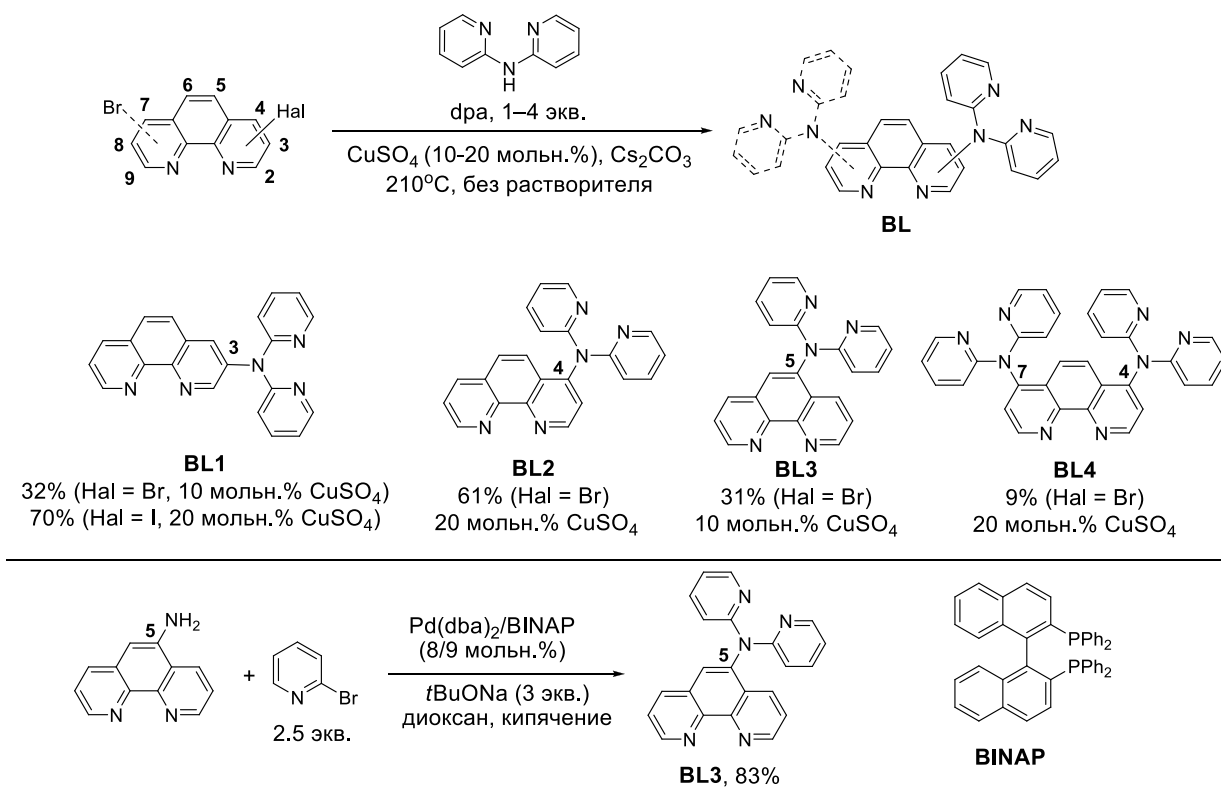


Рисунок 3. Получение дитопных (мостиковых) лигандов **BL**

2. Синтез моноядерных комплексов Ru(II) и Ir(III) и биядерных комплексов Ru(II)-Pd(II)

Моноядерные комплексы **Ru(BL)**, **Ir(BL2)** и **(dFCF₃)Ir(BL2)** получали из лигандов **BL** и соответствующих Ru- и Ir-прекурсоров (рис. 4). Препаративные выходы целевых Ru-комплексов **Ru(BL)** составили 64–84%. Комплексы **Ir(BL2)** и **(dFCF₃)Ir(BL2)** были получены с отличными выходами (87% и 95%, соответственно).

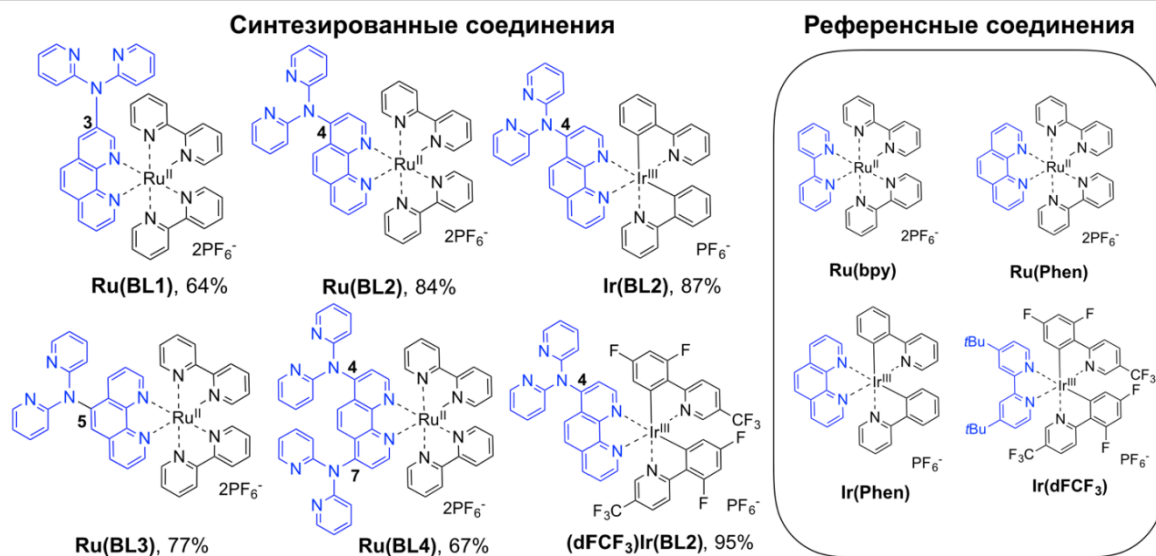
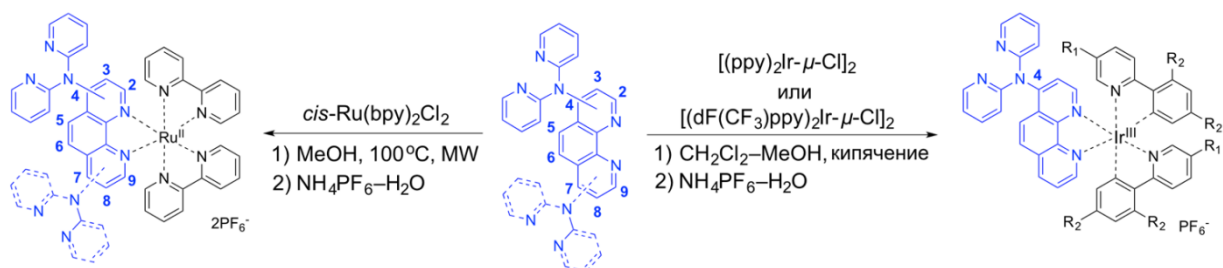


Рисунок 4. Синтез моноядерных комплексов **Ru(BL)**, **Ir(BL2)** и **(dFCF₃)Ir(BL2)**

Гетеробиядерные комплексы **Ru(BL)Pd** получены с высокими выходами (85–90%) в результате реакции комплексов **Ru(BL)** с $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ в дихлорметане при комнатной температуре (рис. 5а). Для сравнения электрохимических и каталитических свойств также синтезирован модельный комплекс **(NPy₂)Pd** (рис. 5б).

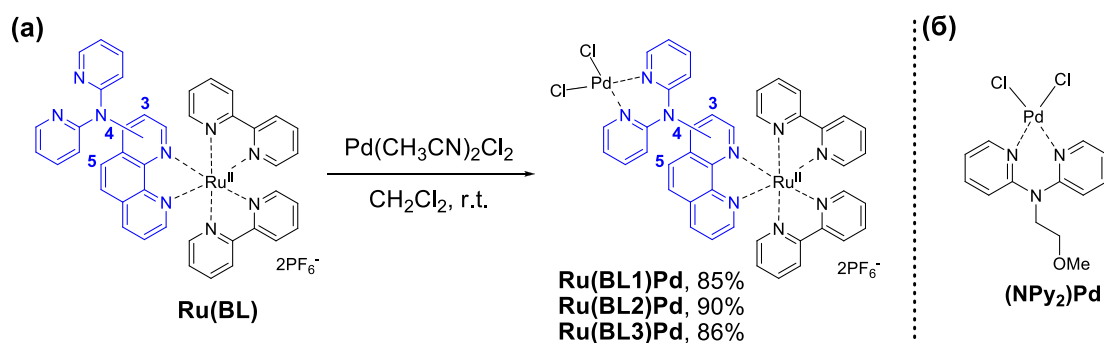


Рисунок 5. (а) Синтез биядерных комплексов **Ru(BL)Pd**; (б) референсный комплекс **(NPy₂)Pd**

Комплексы были охарактеризованы с использованием спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Проведены детальные ЯМР-исследования с помощью двумерной спектроскопии ЯМР, для комплексов **Ru(BL)**, **Ru(BL)Pd**, **Ir(BL2)** и **(dFCF₃)Ir(BL2)** выполнено полное отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C. Примеры спектров ЯМР ¹H с отнесением приведены на рис. 6.

Для всех комплексов подтверждено, что атомы Ru(II) и Ir(III) координированы с участием фенантролинового блока, а второй металл (палладий) связывается дипиридиламиновым фрагментом.

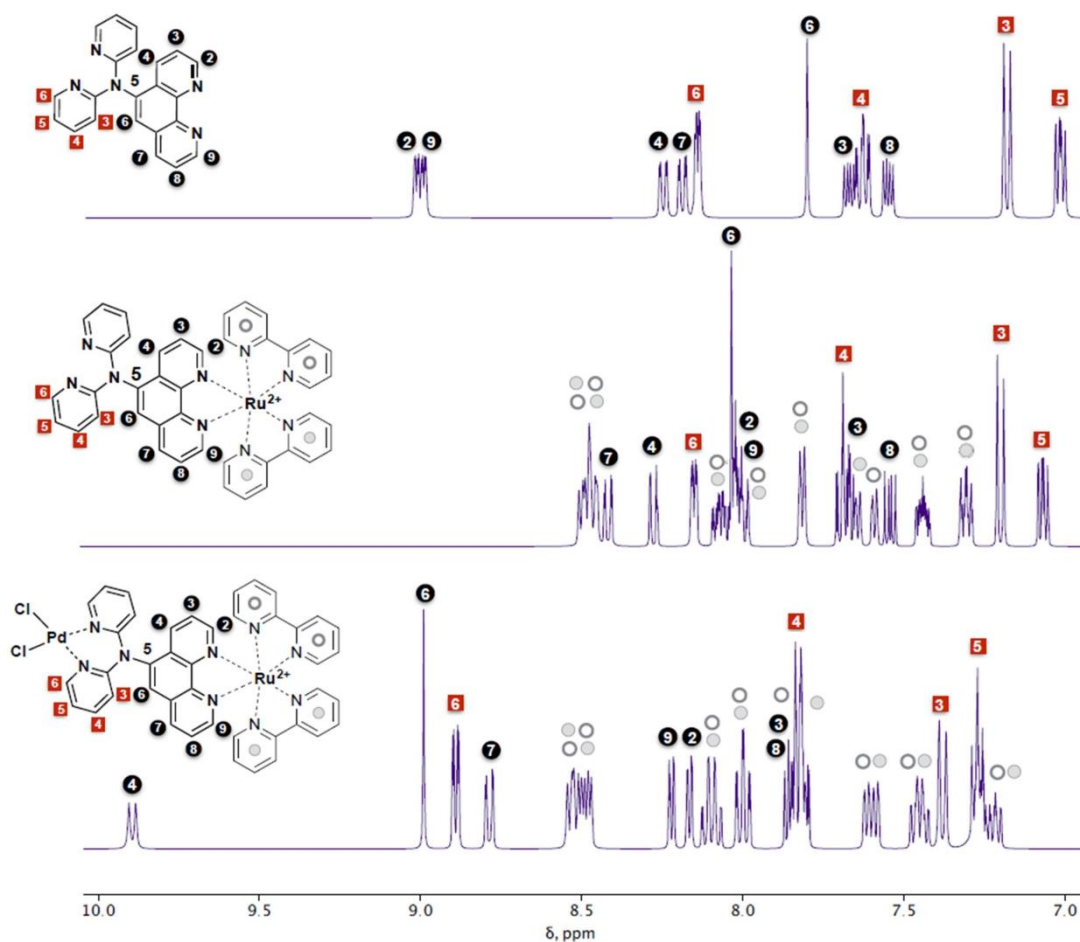


Рисунок 6. Спектры ЯМР ^1H **BL3**, **Ru(BL3)** и **Ru(BL3)Pd** (сверху вниз) в ацетонитриле- d_3 при комнатной температуре

Для комплексов **Ru(BL3)**, **Ru(BL1)Pd**, **Ru(BL2)Pd** и **(NPy₂)Pd** удалось вырастить монокристаллы и дополнительно подтвердить их структуру с помощью РСА (рис. 7).

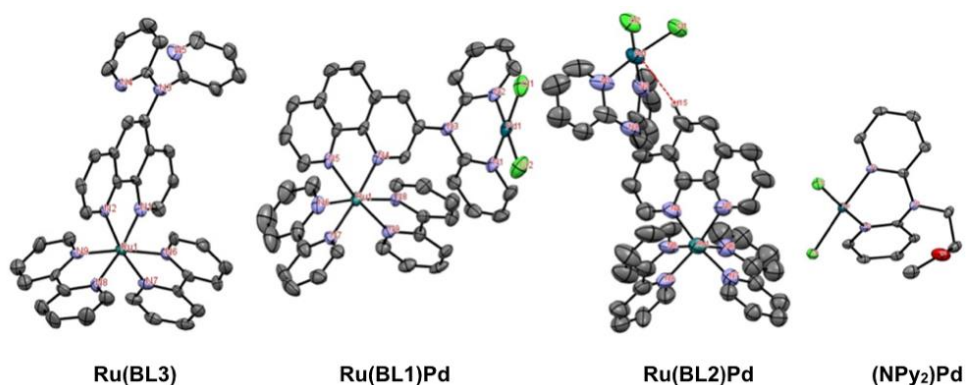


Рисунок 7. Структуры комплексов **Ru(BL3)**, **Ru(BL1)Pd**, **Ru(BL2)Pd** и **(NPy₂)Pd**, установленные методом РСА

3. Физико-химические свойства комплексов Ru(II), Ir(III) и Ru(II)–Pd(II)

Изучено влияние положения дипиридиламинного заместителя (дра) и наличия координированного к нему второго металла (палладия) в составе фенантролинового лиганда на спектральные и фотофизические свойства соответствующих Ru- и Ir-комплексов (табл. 1, рис. 8).

Таблица 1. Спектральные свойства комплексов Ru(II), Ir(III) и Ru(II)–Pd(II) ¹

Комплекс	λ_{abs} , нм ($\epsilon [\times 10^{-3} \times \text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}]$)	$\lambda_{\text{эм}}$, нм ²	$\Phi_{\text{эм}}$ ³	τ , мкс
Ru(bpy)	451 (14.0), 286 (85.0)	609	0.095 ⁴	0.742
Ru(Phen) ⁴	450 (12), 283 (49), 272 (42)	605	0.096(6)	0.798 ⁴
Ru(BL1)	449 (12), 369 (19), 286 (63), 256 (41)	616	0.10(3)	– ⁵
Ru(BL2)	454 (13.8), 286 (52), 268 (40)	625	0.15(3)	1.1
Ru(BL3)	450 (9.1), 285 (42), 265 (32)	616	0.11(2)	– ⁵
Ru(BL4)	452 (17.8), 349 (12), 287 (65), 256 (37)	630	0.11(3)	– ⁵
Ru(BL1)Pd	448 (13.4), 382 (9.2), 343 (17.6), 285 (62)	615	0.020(6)	– ⁵
Ru(BL2)Pd	450 (13.5), 285 (59), 270 (52)	630	0.018(4)	– ⁵
Ru(BL3)Pd	450 (10.4), 286 (44), 265 (36)	624	0.026(7)	– ⁵
Ir(Phen)	413 (3), 370 (6), 264 (51), 252 (47)	594	0.33(5)	0.707 ⁴
Ir(dFCF₃)	380 (6), 310 (34), 260 (55)	470	0.68 ⁵	2.3 ⁴
Ir(BL2)	379(15), 260 (54)	601	0.31(5)	0.754
(dFCF₃)Ir(BL2)	380 (16), 266 (56)	513	0.40(5)	34.6

¹ Измерения проводили в насыщенном аргоне ацетонитриле при 298 К; ² $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм (для комплексов Ru(II)), $\lambda_{\text{ex}} = 410$ нм (для комплексов Ir(III)); ³ измерено относительно **Ru(bpy)**; ⁴ литературные данные; ⁵ измерения не проводились

Влияние положения дра-заместителя исследовали на примере серий **Ru(BL)** и **Ru(BL)Pd**. Все полученные комплексы имеют значительные коэффициенты экстинкции в видимой области спектра (380–500 нм, MLCT-переход), а также обладают выраженной люминесценцией, что указывает на относительную устойчивость возбужденного состояния. Введение дра-заместителя в фенантролиновый лиганд в Ru-комплексе и наличие координированного к нему палладия практически не оказывает влияния на коэффициенты экстинкции и положение полос поглощения в этой области (рис. 8а). Введение дра-заместителя в 1,10-фенантролин в составе Ir-комплексов приводит к заметному изменению коэффициентов экстинкции, делая комплексы **Ir(BL)** и **(dFCF₃)Ir(BL)** близкими по их абсорбционным свойствам (рис. 8б).

Для полученных комплексов зарегистрированы спектры люминесценции и определены квантовые выходы эмиссии (табл. 1). Наличие дра-заместителя в 1,10-фенантролине слабо влияет на квантовый выход и положение максимума эмиссии в случае комплексов **Ru(BL)** (табл. 1) и лишь незначительно – в случае комплексов иридия (рис. 8в).

Квантовые выходы эмиссии комплексов **Ru(BL)Pd** (1.8–2.6%) ниже по сравнению с комплексами **Ru(BL)** (15–10%), что можно объяснить внутримолекулярным переносом электрона.

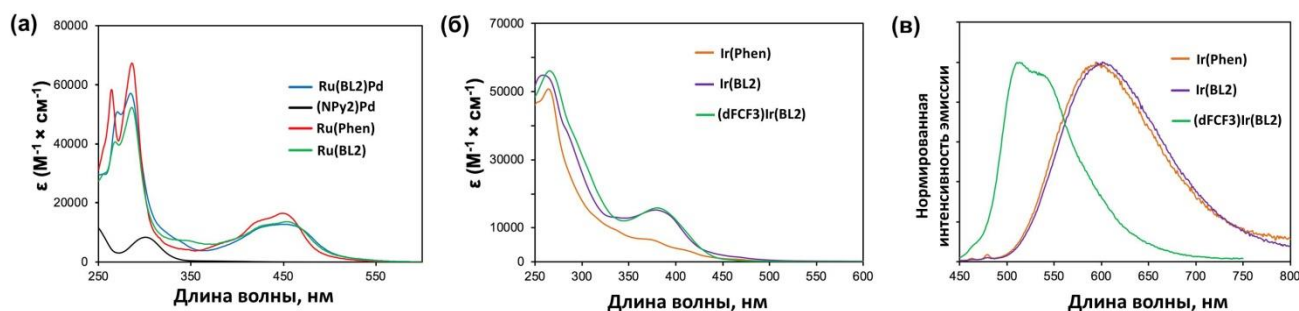


Рисунок 8. (а) Спектры поглощения комплексов **Ru(Phen)**, **Ru(BL2)**, **Ru(BL2)Pd** и **(NPY₂)Pd** (MeCN); (б) Спектры поглощения Ir-комплексов (MeCN); (в) Спектры эмиссии Ir-комплексов ($\lambda_{ex} = 420$ нм, MeCN)

Для избранной серии комплексов были измерены времена жизни возбужденного состояния (τ). И для Ru-, и для Ir-комплексов замена одного из фенантролина на дитопный лиганд **BL2** приводит к увеличению этой характеристики (табл. 1). Неожиданно большим временем жизни обладает комплекс **(dFCF₃)Ir(BL2)** (34.6 мкс), что в 15 раз превосходит значение описанного в литературе фотокатализатора **Ir(dFCF₃)** (2.3 мкс).

Электрохимические свойства комплексов исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Ключевые характеристики комплексов (ОВ-потенциалы в основном и возбужденном состояниях) приведены в таблице 2.

Таблица 2. ОВ-потенциалы основных и возбуждённых состояний избранных комплексов

Комплекс	Окис-	Восстановление				Потенциалы возбуждённого		
	ление	состояния ³				состояния ³		
	E_{1a} , В	E_c (Pd ^{2+/0}), В	E_{1c} (L ₁ ^{0/+}), В	E_{2c} (L ₂ ^{0/+}), В	E_{3c} (L ₃ ^{0/+}), В	E_{00} ⁴ , эВ	$E_{1/2}(PC^+/*PC)$ ⁵ , В	$E_{1/2}(*PC/PC)$ ⁵ , В
Ru(bpy)	1.36 ¹	–	–1.25 ¹	–1.44 ¹	–1.68 ¹	2.04	–0.68	0.79
Ru(Phen)	1.37 ¹	–	–1.25 ¹	–1.43 ¹	–1.70 ¹	2.05	–0.68	0.80
	1.33 ³	–	–1.30 ³	–1.49 ³	–1.76 ³	–	–0.72	0.75
Ru(BL2)	1.28 ³	–	–1.31 ³	–1.50 ³	–1.75 ³	1.99	–0.71	0.68
Ir(Phen)	1.31 ³	–	–1.32 ³	–	–	2.09	–0.78	0.77
Ir(dFCF₃)	1.81 ³	–	–1.31 ³	–	–	2.64	–0.83	1.33
Ir(BL2)	1.33 ³	–	–1.31 ³	–	–	2.07	–0.74	0.76
(dFCF₃)Ir(BL2)	1.94 ^{3,6}	–	–1.21 ³	–	–	2.42	–0.48	1.21
(NPY₂)Pd	–	–0.88 ²	–	–	–	–	–	–
Ru(BL1)Pd	1.39 ¹	–0.57 ²	–1.25 ¹	–1.43 ¹	–1.74 ²	2.02	–0.63	0.77
Ru(BL2)Pd	1.38 ¹	–0.57 ²	–1.24 ¹	–1.38 ¹	–1.72 ²	1.97	–0.59	0.73
Ru(BL3)Pd	1.40 ¹	–0.72 ²	–1.22 ¹	–1.39 ¹	–1.73 ²	1.99	–0.59	0.77

¹ Потенциал полуволны (В, относительно Ag⁺/Ag, KCl_{нас.}) в MeCN (0.05 М ТВАВF₄, Pt электрод, 100мВ/с).

² Потенциал пика, В. ³ Потенциал полуволны (В, относительно Ag⁺/Ag, KCl_{нас.}) в MeCN (0.1 М ТВАВF₆, стеклогуглеродный электрод Ø 3мм; 100мВ/с). ⁴ Величина рассчитана из значения максимума эмиссии. ⁵ Значения рассчитаны добавлением или вычитанием E_{00} к E_{1c} или E_{1a} , соответственно. ⁶ Необратимый.

Положение *dra*-заместителя слабо влияет на потенциалы $\text{Ru}^{2+/3+}$ и $\text{Ir}^{3+/4+}$ в моноядерных комплексах, но оказывает значительное влияние на потенциал восстановления $\text{Pd}^{2+/0}$ в составе биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** (табл. 2).

Таким образом, полученные комплексы представляют собой перспективные фотокатализаторы, поскольку большинство рассмотренных соединений характеризуются именно обратимыми ОВ-переходами. Выбор металла для фотоактивного комплекса (Ru(II) или Ir(III)) и заместителей в периферических лигандах позволяют подбирать фотофизические свойства фотокаталитического блока в соответствии с природой реакции. Изменение положения хелатирующего 2,2'-дипиридиламинового фрагмента в фенантролиновом ядре может служить способом тонкой настройки ОВ-свойств второго металлического центра.

4. Исследование активности комплексов **Ru(II)-Pd(II)** в реакции Соногасиры

Влияние положения комплексного заместителя (**(NPy₂)Pd** в 1,10-фенантролине на каталитическую активность биядерной системы **Ru(BL)Pd** исследовано на примере известной модельной реакции Соногасиры без комплексов меди под действием видимого света (рис. 9). Сравнение каталитической активности проводили на примере биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** и дуальной каталитической системы **Ru(bpy)/(NPy₂)Pd**.

ЯМР-мониторинг реакции в оптимизированных условиях показал, что в случае гибридных систем продукт образуется с большей скоростью, чем в случае смешанной каталитической системы. Системы **Ru(BL1)/[Pd]** и **Ru(BL2)/[Pd]** оказались наиболее активными и проявили себя аналогичным образом, превосходя дуальную систему по активности в 3 раза (рис. 9а).

Полученные результаты каталитической активности находятся в хорошей корреляции с электрохимическими данными (способностью фотокатализаторов генерировать Pd(0)). Контрольные эксперименты подтверждают фотокаталитический характер реакции: в темноте реакция не останавливается, но продолжается при дальнейшем облучении (рис. 9б). На основании контрольных экспериментов предложен возможный механизм реакции, включающий фотогенерацию активных Pd-форм и образование неактивных наночастиц палладия (**Pd-NPs**) (рис. 9в). Предкатализатор **Ru(BL2)Pd** позволяет получить диарилацетилены из представительного ряда субстратов с хорошими и отличными выходами (табл. 3).

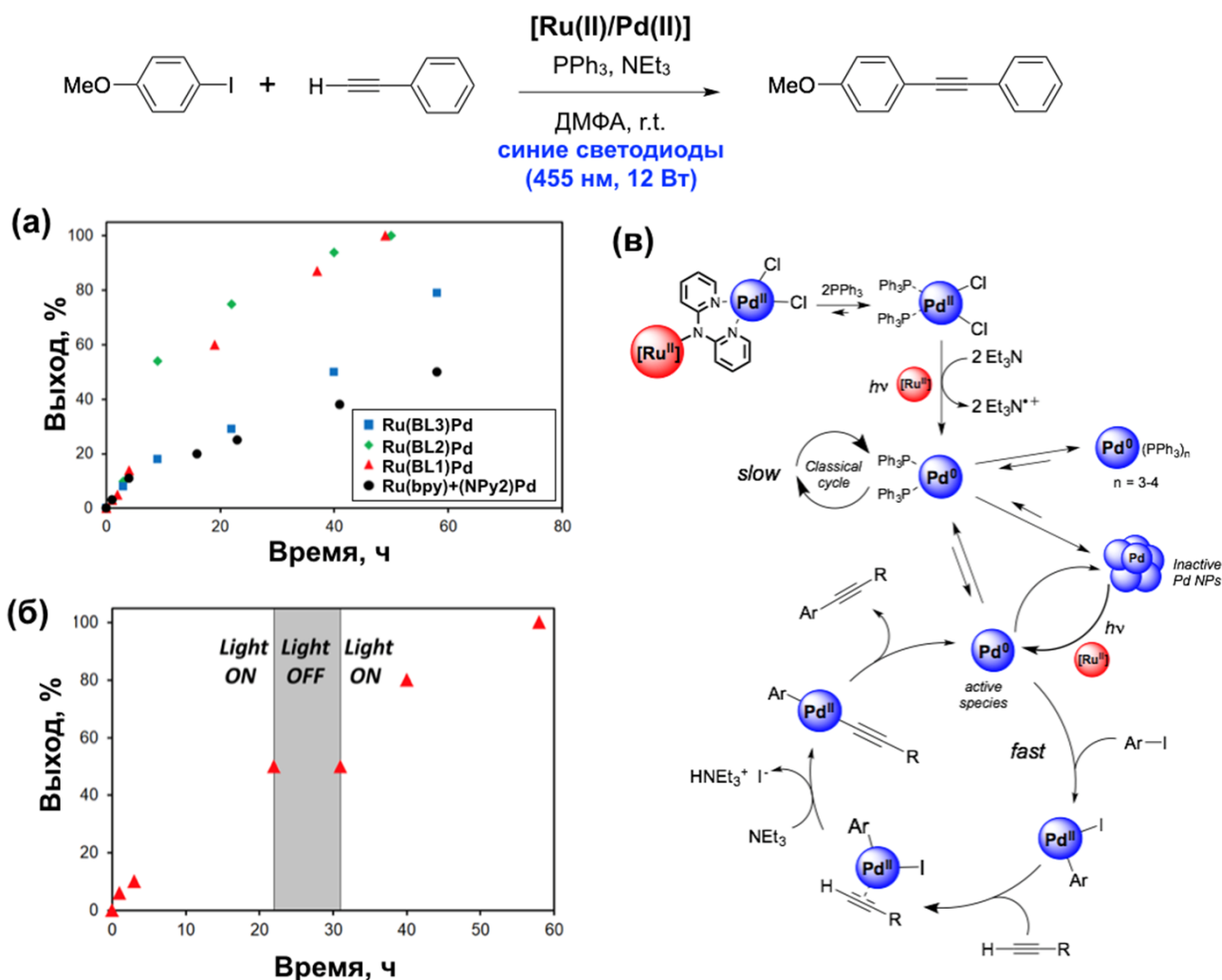


Рисунок 9. (а) ЯМР-мониторинг реакции Соногаширы в присутствии биядерных комплексов Ru(BL)Pd и дуальной системы Ru(bpy)/(NPy)₂Pd; (б) ЯМР-мониторинг реакции в присутствии Ru(BL1)Pd при «ON/OFF» тесте; (в) предполагаемый механизм реакции

Таблица 3. Арилирование ацетиленов под действием видимого света

Опыт ¹	R ₁	R ₂	Продукт	Выход, %	
				22 ч ²	40 ч ³
1	OMe	H	3a	75	95
2	C(O)CH ₃	H	3b	63	95
3	H	H	3c	81	89
4	H	4-OMe	3a	50	67
5	H	3-COOMe	3d	66	88

¹ Условия: арилацетилен (0.25 ммоль), йодарен (0.2 ммоль), Ru(BL2)Pd (1 мольн.%), PPh₃ (2 мольн.%), Et₃N (1 мл), ДМФА (4 мл), атмосфера аргона, синие светодиоды (12 Вт), комн. температура. ² Выходы определены по ЯМР ¹H реакционной смеси. ³ Препаративные выходы.

Таким образом, изменение положения *para*-заместителя в дитопном лиганде **BL** обеспечивает настройку эффективности фотокаталитической системы **Ru(BL)/[Pd]** благодаря специфическому взаимодействию между фотокатализатором и металлом.

5. Фотокаталитическая активность комплексов **Ru(II)** и **Ir(III)** в **Ni**-катализируемом арилировании сульфидов

Гибридные фотокатализаторы **Ru(BL)** и **Ir(BL2)** исследованы в **Ni**/фоторедокс-катализируемой реакции арилирования сульфидов (рис. 10). Системой сравнения каталитической активности была известная дуальная система **Ru(bpy)/bpy/[Ni]**.

Гибридные системы кратно превосходят дуальную по активности в модельной реакции сочетания *n*-йоданизола и фенилсульфината натрия (рис. 10а). Сравнение дуальной и гибридной каталитических систем **Ru(bpy)/bpy/[Ni]** и **Ru(BL2)/[Ni]** при разных загрузках фотокатализатора показало, что только в случае **Ru(BL2)** загрузка может быть снижена до 0.1 мольн.% без потери выхода продукта **5a** (рис. 10б). Это значение является минимальной известной загрузкой фотокатализатора для данной реакции.

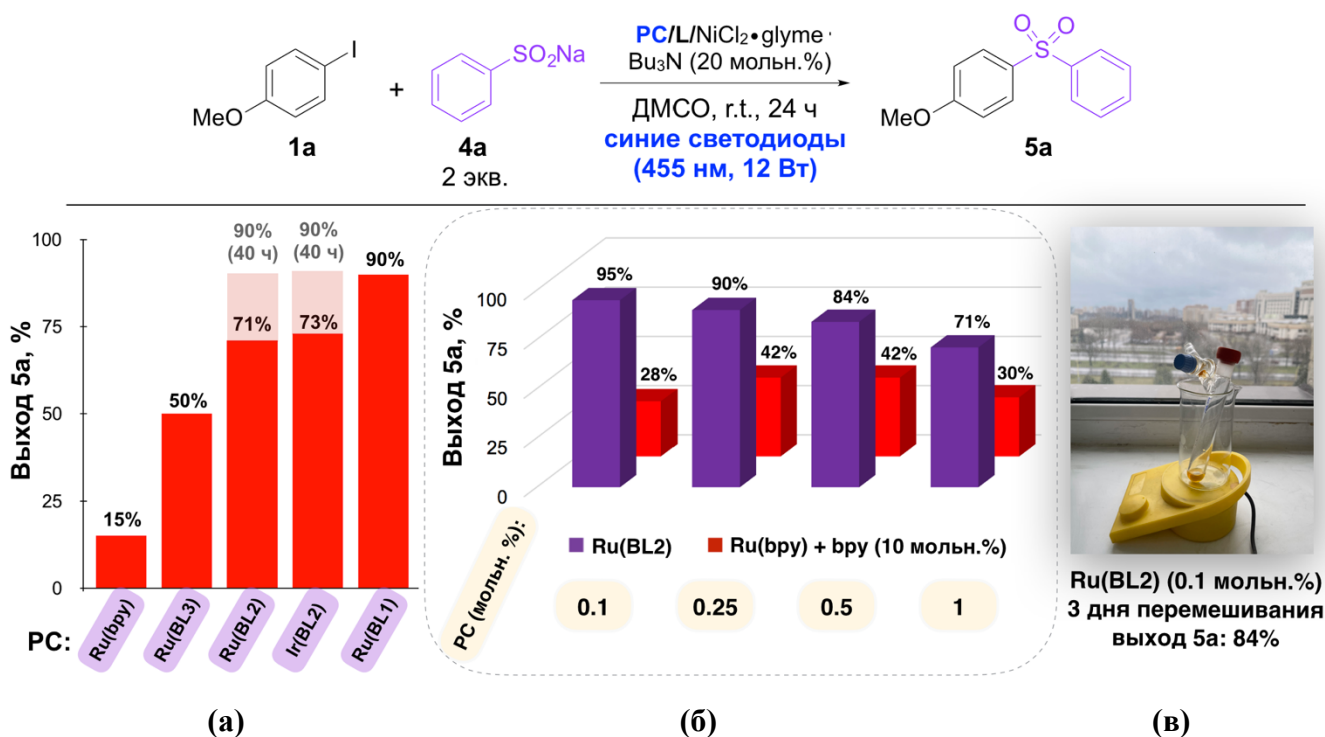


Рисунок 10. (а) Сравнение активности каталитических систем **Ru(bpy)/bpy/[Ni]** (1/10/1 мольн.%), **Ru(BL)/[Ni]** и **Ir(BL2)/[Ni]** (1/10 мольн.%) в сульфенировании 4-йоданизола; (б) активность каталитических систем **Ru(BL2)/[Ni]** и **Ru(bpy)/bpy/[Ni]** при различных загрузках фотокатализатора; (в) проведение реакции под действием солнечного света (сентябрь 2023, Москва)

Показано, что в этих условиях система **Ru(BL2)/[Ni]** позволяет проводить реакцию даже под действием солнечного света (рис. 10в).

Гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** использован в условиях сниженной загрузки (0.1 мольн.%) для синтеза широкой библиотеки диарилсульфонов (рис. 11). В частности, осуществлен синтез биологически активных соединений (ингибитора NAMPT, **5q**) и их предшественников (**5r** и **5s**). Стоит отметить, что реакция отлично масштабируется до граммовых количеств. В реакции 2-йодпиридина также наблюдалось образование побочного продукта C–O сочетания **6**.

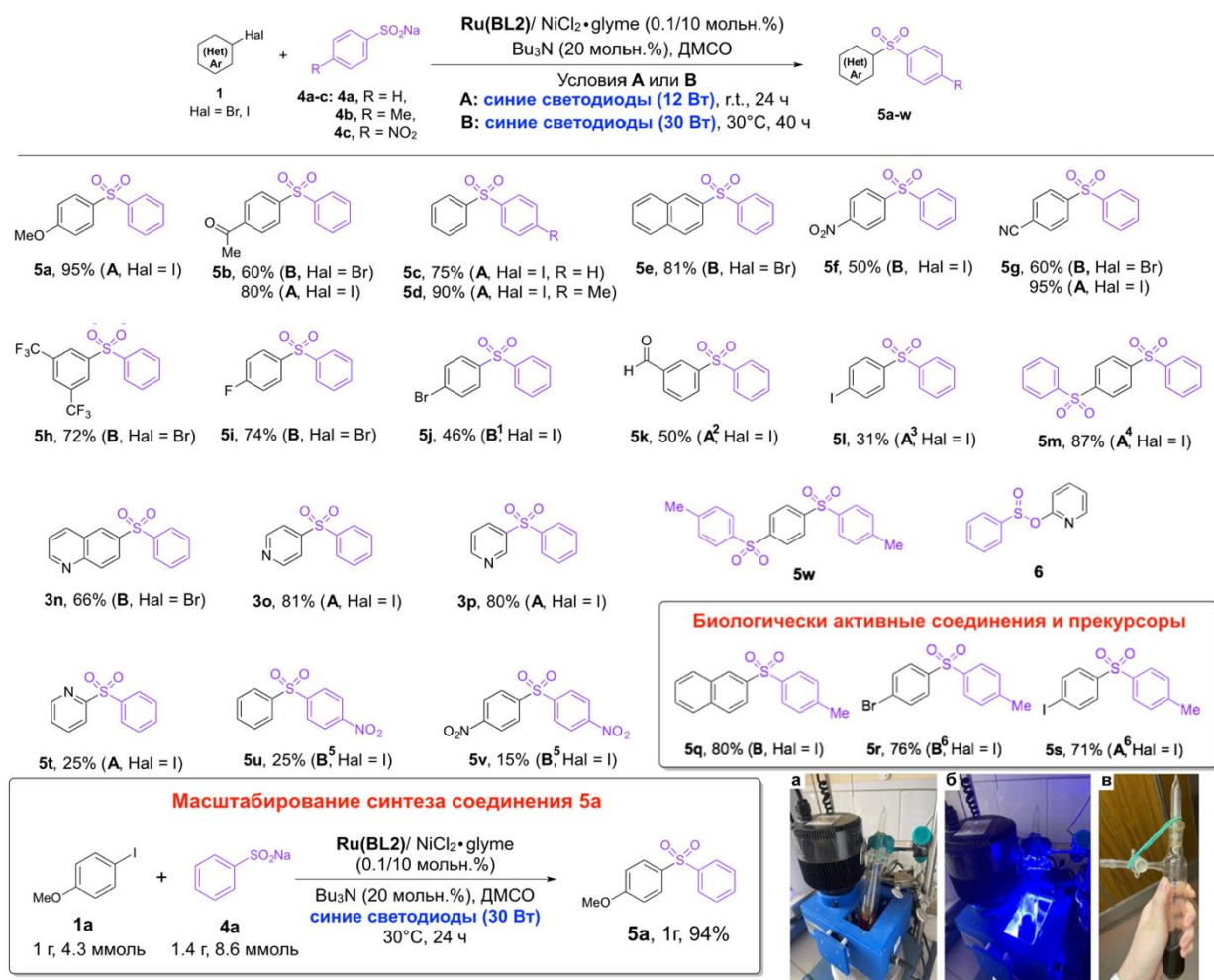


Рисунок 11. Синтез диарилсульфонов в присутствии каталитической системы **Ru(BL2)/[Ni]**.

¹ Время реакции 24 ч; ² Время реакции 40 ч; ³ 1.5 экв. PhSO₂Na; ⁴ 4 экв. PhSO₂Na; ⁵ Время реакции 96 ч, выходы определены по ЯМР; ⁶ 1.5 экв. *p*-TolSO₂Na

Таким образом, фотокаталитический подход к синтезу диарилсульфонов является заслуженной альтернативой дорогому методу Pd-катализа, поскольку позволяет значительно снизить энергетические затраты. Использование гибридных фотокатализаторов позволяет улучшить известные в литературе дуальные системы и значительно снизить загрузку рутениевого фотокатализатора в данной реакции.

6. Исследование фотокаталитической активности комплексов Ru(II) и Ir(III) в Ni/фоторедокс-катализируемом аминировании арилгалогенидов

Гибридные фотокатализаторы **Ru(BL2)**, **Ir(BL2)** и **(dFCF₃)Ir(BL2)** протестированы в Ni-катализируемом аминировании арилгалогенидов под действием видимого света. Реакция образования связи C(sp²)-N является ключевым этапом синтеза многих биологически активных соединений и лекарств. Важным аспектом синтеза таких соединений является масштабирование. В фотокатализе проблема масштабирования решается использованием проточных реакторов, поскольку они обеспечивают сокращение оптического пути и более эффективное поглощение света. Именно поэтому активность гибридных (**Ir(BL2)**)/[Ni] и **Ru(BL2)**/[Ni] и дуальных (**Ir(dFCF₃)dtbbpy**)/[Ni] и **Ir(Phen)**/[Ni] фотокаталитических систем сравнивалась при использовании двух техник облучения: «в колбе» и «в потоке» (рис. 12).

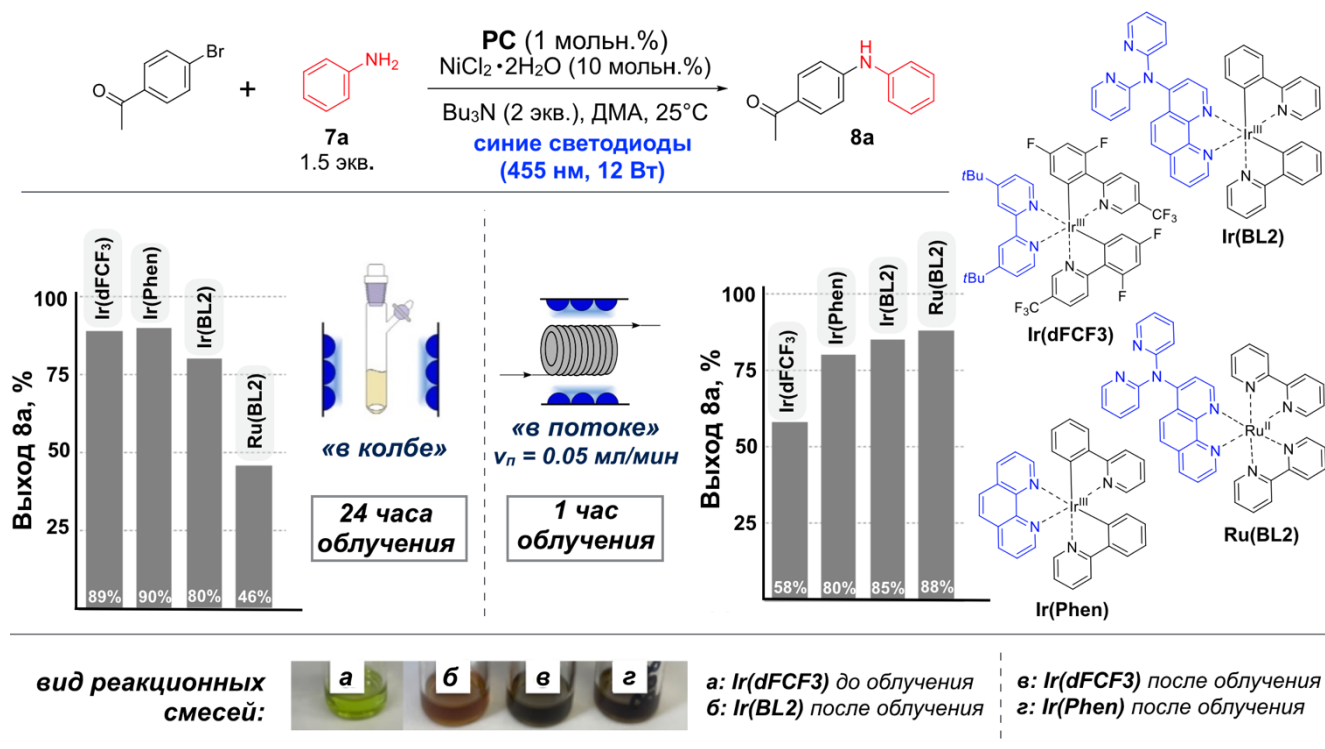


Рисунок 12. Сравнение активности гибридных и дуальных фотокаталитических систем при облучении «в колбе» и «в потоке»

Эта реакция показала удивительные результаты именно при использовании проточной техники. Обнаружено, что относительная каталитическая активность исследуемых каталитических систем зависит от техники облучения («в колбе» или «в потоке»). Активность фотокатализаторов при облучении «в колбе» в терминах выхода продукта реакции отражает следующий ряд: **Ir(Phen)** (90%) \approx **Ir(dFCF₃)** (89%) > **Ir(BL2)** (80%) >

Ru(BL2) (46%). Он полностью инвертируется при облучении «в потоке»: **Ru(BL2)** (88%) > **Ir(BL2)** (85%) > **Ir(Phen)** (80%) > **Ir(dFCF₃)** (58%) (рис. 12).

Вид реакционных смесей сразу после реакции свидетельствует об образовании никелевой черни в результате Оствальдовского созревания (рис. 12). Так, каталитическая система **Ir(dFCF₃)/[Ni]**, наиболее активная «в колбе», оказалась неэффективной «в потоке», поскольку приводила к чрезмерному восстановлению никеля в его неактивные формы (наночастицы или чернь). Наконец, система **Ru(BL2)/[Ni]**, которая была малоактивной при облучении в стационарном реакторе, «в потоке» проявила наибольшую эффективность. Это объясняется тем, что при более интенсивном поглощении света в проточном реакторе именно данный фотокатализатор обеспечивает высвобождение каталитически активных форм никеля («slow release») с оптимальной скоростью, что создает условия для эффективного катализа и высокой селективности реакции.

Механизм реакции остается дискуссионным, известно два принципиальных варианта: цикл с участием Ni(0)/Ni(II)/Ni(III)/Ni(I) и Ni(I)/Ni(III) (рис. 13а и 13б). Однако, оба варианта предполагают, что скорость-лимитирующей стадией является генерация активных частиц никеля в результате фотовосстановления, которое определяется эффективностью взаимодействия между фотокатализатором и металлокомплексом.

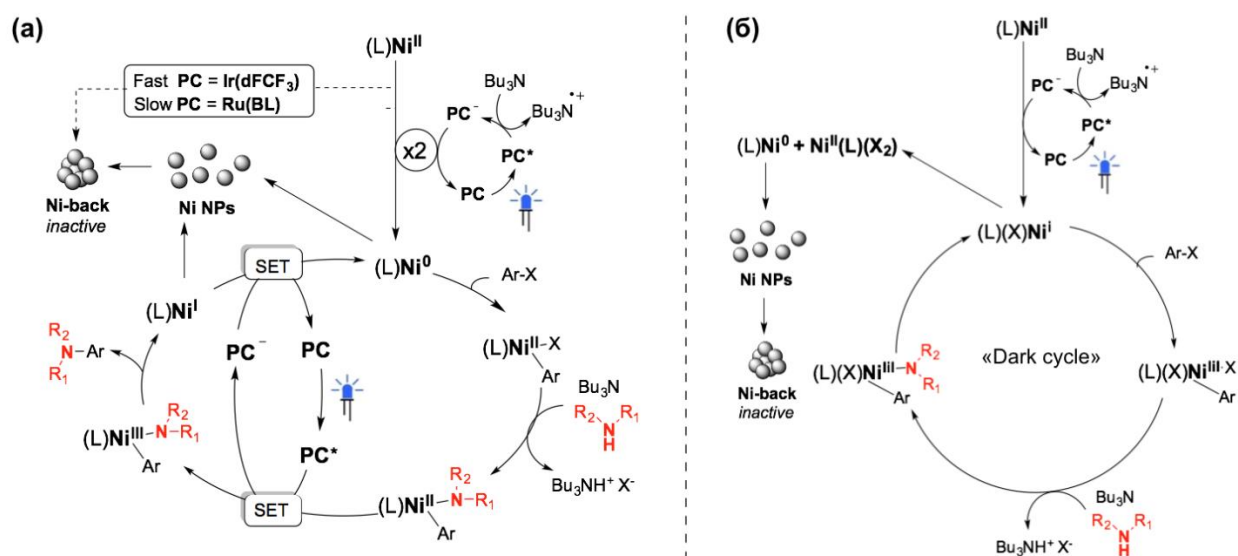


Рисунок 13. Возможные механизмы реакции Ni-катализируемого C–N сочетания

Важно отметить, что всего лишь изменение техники облучения с «в колбе» на «в потоке» позволяет использовать более доступный рутениевый фотокатализатор **Ru(BL2)**, вместо более дорогих систем на основе иридия, что является отрядным результатом с точки зрения экономики процесса.

Система **Ru(BL2)/[Ni]** в условиях синтеза «в потоке» успешно катализирует сочетание *n*-йодацетофенона с алифатическими аминами различного строения **7b-j** (рис. 15). В результате соединения **8b-h** получены с хорошими или отличными выходами (50–91%) в течение 30–80 мин облучения, реакция протекает с высокой селективностью.

Комплексы **Ir(BL)** и **Ru(BL)** при арилировании ароматических аминов проявляли сходную активность (рис. 16). Продукты **8a** и **8k-m** получены с хорошими или высокими выходами (50–88%) после 1 ч облучения. Важно отметить, что гибридная система **Ru(BL)/[Ni]** обеспечивает арилирование даже стерически затрудненных *орто*-замещенных анилинов (продукты **8k** и **8l**) и превосходит описанную в литературе систему **Ir(dFCF₃)/[Ni]**.

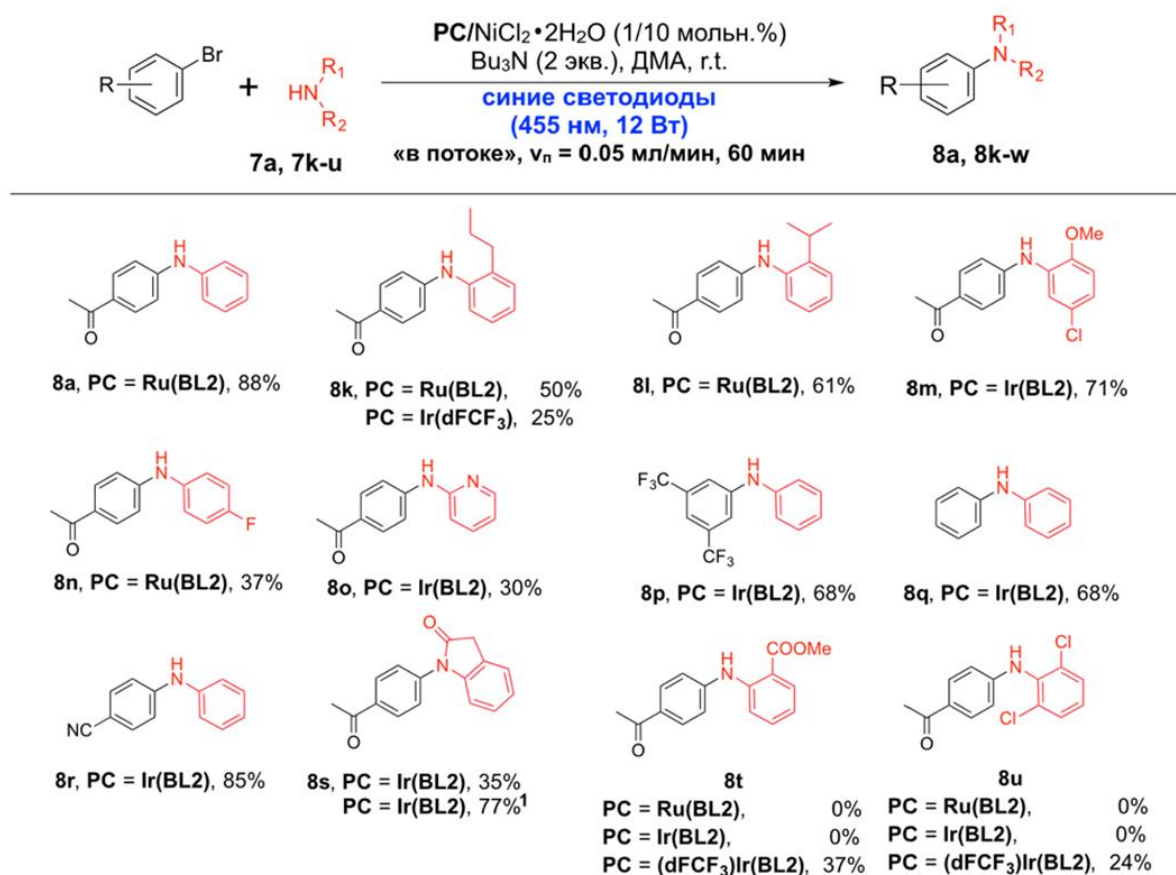


Рисунок 16. Ni/фоторедокс-катализируемое арилирование ароматических аминов.

¹ Реакцию проводили при облучении «в колбе»

Показана возможность получения с помощью гибридных катализаторов синтетических предшественников лекарственных препаратов Piperazine и Ribociclib (рис. 17).

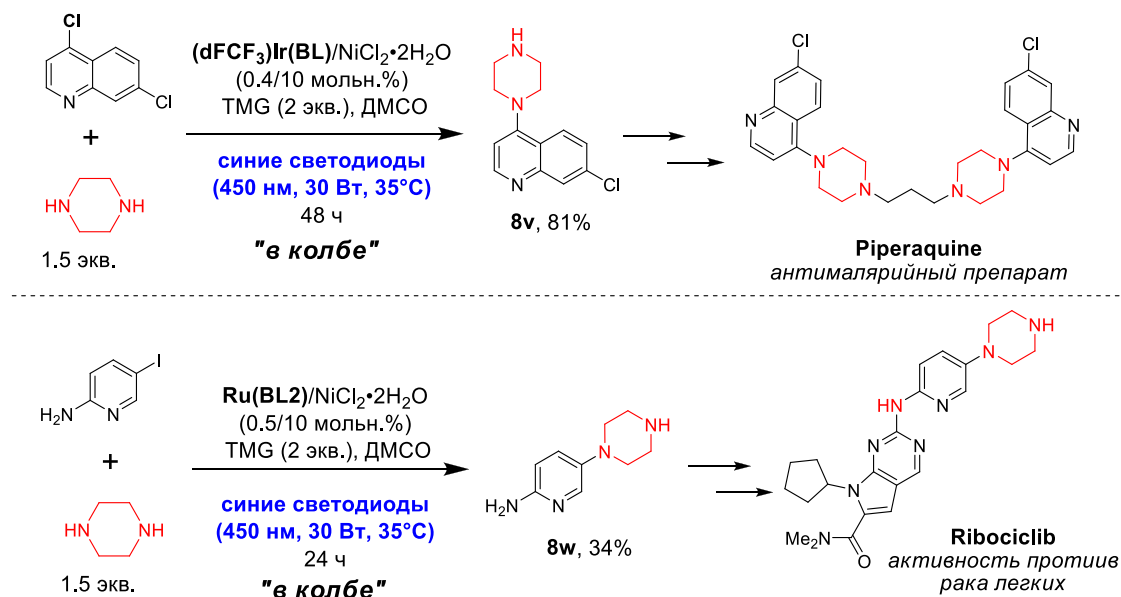


Рисунок 17. Ni/фоторедокс-катализируемый синтез предшественников лекарственных препаратов Piperazine и Ribociclib

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан синтез нового типа дитопных лигандов (**BL**) на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина (дра), содержащих аминозаместитель в различных положениях фенантролинового ядра.
2. Получена и охарактеризована серия фотоактивных комплексов **Ru(BL)** и **Ir(BL)**. Установлено, что лиганды **BL** селективно образуют комплексы с Ru(II) и Ir(III) с участием фенантролинового фрагмента. На примере комплексов **Ru(BL)Pd**, продемонстрировано, что лиганды **BL** могут служить платформой для селективного постадийного синтеза биядерных комплексов.
3. Установлено, что электрохимические и спектральные свойства комплексов Ru(II) и Ir(III) практически не изменяются при введении дра-заместителя в фенантролиновый лиганд. На примере биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** продемонстрировано, что положение заместителя в 1,10-фенантролине в структуре мостикового лиганда оказывает значительное влияние только на ОВ-потенциал металла, координированного к 2,2'-дипиридиламиново му заместителю. Комплексы **Ru(BL)**, **Ir(BL)** и биядерные комплексы на их основе эффективно поглощают видимый свет и обладают значительным временем жизни возбужденного состояния. Это позволяет использовать их в качестве гибридных фотокатализаторов.
4. Показана возможность использования биядерных комплексов **Ru(BL)Pd** в качестве эффективных фотоактивируемых предкатализаторов в реакции Соногасиры (без использования комплексов меди). Продемонстрировано, что положение дра-фрагмента в структуре биядерного комплекса позволяет настраивать активность фотокаталитической системы.

5. Каталитические системы **Ru(BL)/[Ni]** и **Ir(BL2)/[Ni]** обладают повышенной активностью в реакции арилирования сульфидов под действием видимого света, кратно превосходя известную ранее дуальную систему **Ru(bpy)/bpy/[Ni]**. Установлено, что комплекс **Ru(BL2)** может быть использован при рекордно низкой загрузке 0.1 мольн.% в данной реакции для синтеза представительной библиотеки диарилсульфидов, в том числе биологически активных соединений и их предшественников.

6. Исследовано Ni/фоторедокс-катализируемое аминирование галогенаренов в присутствии дуальных и гибридных каталитических систем с использованием двух техник облучения: «в колбе» и «в потоке». Изменение техники облучения (с «в колбе» на «в потоке») влияет на эффективность реакции (выход продукта) и позволяет использовать менее активный рутениевый гибридный фотокатализатор **Ru(BL2)** вместо известного дорогостоящего иридиевого катализатора. Установлено, что в этих условиях иридиевые комплексы обеспечивают слишком быстрое восстановление Ni(II)-прекурсора, что способствует дезактивации никеля в катализе (образование неактивных наночастиц или черни). Данное наблюдение носит общий характер для металлофоторедокс-катализа и будет изучено автором работы в дальнейшем.

7. Каталитическая система **Ru(BL2)/[Ni]** при облучении реакционной смеси «в потоке» превосходит известные в литературе системы на основе иридиевых комплексов и может быть использована для арилирования как ароматических, так и алифатических аминов. Продемонстрировано, что наличие хелатирующего блока (dpa) в составе фотокатализатора при облучении «в потоке» способствует не только генерации каталитически активных форм никеля с нужной скоростью, но и их стабилизации.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты
в диссертационных советах МГУ по специальностям

1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

1. **Ionova V.A.**, Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P. Heterobinuclear Metallocomplexes as Photocatalysts in Organic Synthesis (Обзор) // *Catalysts* – **2023**. – Vol. 13, № 4. – P. 768. EDN: CRQTDB. Импакт-фактор 4.0 (JIF). Объем 1,875 п.л.
2. **Ionova V.A.**, Dmitrieva A.V., Abel A.S., Sergeev A.D., Evko G.S., Yakushev A.A., Gontcharenko V.E., Nefedov S.E., Roznyatovsky V. A., Cheprakov A.V., Averin A.D., Magdesieva T.V., Beletskaya I.P. Di(pyridin-2-yl)amino-substituted 1,10-phenanthrolines and their Ru(II)–Pd(II) dinuclear complexes: synthesis, characterization and application in Cu-free Sonogashira reaction // *Dalton Transactions* – **2024**. – Vol. 53, № 41. – pp. 17021–17035. EDN: RJSXKD. Импакт-фактор 3.3 (JIF). Объем 0,9375 п.л.
3. **Ionova V.A.**, Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P. Hybrid Catalysts in Photoredox Arylation of Sodium Arylsulfonates // *Advanced Synthesis and Catalysis* – **2024**. – Vol. 366, № 14. – pp. 3173–3180. EDN: NNGCVQ. Импакт-фактор 4.0 (JIF). Объем 0,5 п.л.
4. **Ionova V.A.**, Ermakova E.V., Zazerin K. S., Abel A.S., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Beletskaya I.P. Molecular Hybrid Catalysts in Ni/Photoredox C–N Coupling: Comparison of “in Batch” and “in Flow” Irradiation Techniques // *ChemCatChem* – **2025**. – Vol. 17, № 20. – P. e00964. EDN: CEXJKY. Импакт-фактор 3.9 (JIF). Объем 0,625 п.л.
5. **Ионова В.А.**, Абель А.С., Белецкая И.П. Хемодивергентность в фотокаталитической реакции фенилсульфината натрия с 2-йодпиридином // *Журнал Органической Химии* – **2025**. – Т. 61, № 7. – С. 1054–1058. EDN: ZCLKWK. Импакт-фактор 0.376 (РИНЦ). Объем 0,3125 п.л. [**Ionova V.A.**, Abel A.S., Beletskaya I.P. Chemodivergent Photocatalytic Reaction of Sodium Benzenesulfinate and 2-Iodopyridine // *Russian Journal of Organic Chemistry* – **2025**. – Vol. 61, № 10 – pp. 1985–1989].