

**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**

Актуальность. Диссертационная работа Ионовой В.А. посвящена разработке и исследованию новых гибридных фотокаталитических систем на основе комплексов рутения(II) и иридия(III) для реакций кросс-сочетания под действием видимого света. Тематика исследования относится к числу наиболее активно развивающихся направлений современной органической химии – металлофоторедокс-катализу, объединяющему преимущества фотокатализа и металлокомплексного катализа. В последние годы данный подход позволил существенно расширить границы классических реакций кросс-сочетания, обеспечив их протекание в мягких условиях, при комнатной температуре и с использованием видимого света. Это особенно важно для синтеза сложных органических молекул, включая биологически активные соединения, чувствительные к жестким условиям. Однако эффективность таких процессов во многом определяется эффективностью взаимодействия между фотокатализатором и металлокомплексным компонентом. В этой связи особый интерес представляет создание гибридных фотокатализаторов, в которых оба функциональных блока объединены в одной молекуле. Такой подход позволяет повысить эффективность переноса электрона или энергии, уменьшить загрузку катализатора и повысить селективность процессов. Несмотря на значительный прогресс в данной области, число систематических исследований в этом направлении остается ограниченным, что подчеркивает актуальность выполненной Ионовой В.А. работы .

Научная новизна. Переходя к оценке новизны полученных результатов, следует отметить, что в работе реализован комплексный и системный подход к созданию новых фотокаталитических систем: (1) разработаны способы синтеза дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридиламина; (2) осуществлен синтез комплексов данных лигандов рутением (II) и иридием (III) и изучены их фотофизические и электрохимические свойства; (3) синтезированы и изучены каталитические свойства биядерных комплексов Ru(II)-Pd(II) в реакции Соногаширы; (4) исследована каталитическая активность гибридных фотокатализаторов в реакции никель/фоторедокс-катализируемого сульфонилирования и аминирования галогенаренов.

Ключевое значение для достижения полученных в работе результатов имеет использование в работе дитопных лигандов на основе 1,10-фенантролина, содержащих 2,2'-дипиридиламиновый фрагмент в различных положениях гетероциклического ядра фенантролина. Для получения данных соединений автором были разработаны и оптимизированы методы синтеза, основанные на медь-катализируемом аминировании галогенфенантролинов 2,2'-дипиридиламином, позволяющие эффективно варьировать структуру лигандов.

На основе полученных лигандов синтезирована серия ранее неописанных комплексов Ru(II) и Ir(III), а также биядерные комплексы Ru(II)-Pd(II). Важным результатом является установление влияния положения дипиридиламинового заместителя на фотофизические, электрохимические и каталитические свойства комплексов. Большая и качественная работа была выполнена по исследованию физико-химических свойств полученных комплексов Ru(II), Ir(III) и Ru(II)-Pd(II). Показано, что именно изменение структуры лиганда позволяет направленно регулировать редокс-потенциалы, спектральные характеристики и времена жизни возбужденных состояний, что непосредственно влияет на каталитическую

активность. Эти исследования показали, что полученные комплексы представляют собой перспективные фотокатализаторы, поскольку большинство рассмотренных соединений характеризуются именно обратимыми ОВ-переходами.

Центральное место в работе занимает изучение каталитической активности синтезированных комплексов. Впервые было показано, что биядерные комплексы Ru(II)–Pd(II) могут выступать в качестве эффективных фотоактивируемых предкатализаторов в реакции Соногаширы (без использования комплексов меди), причем изменение положения dpa-заместителя в мостиковом лиганде (**BL**) обеспечивает настройку эффективности фотокаталитической системы **Ru(BL)/[Pd]** благодаря хемоспецифичному взаимодействию между фотокатализатором и металлом.

Особо следует отметить результаты, полученные при исследовании Ni/фоторедокс-катализируемых реакций. Оказалось, что разработанные гибридные фотокатализаторы проявляют высокую активность в реакциях сульфонирования и аминирования галогенаренов. При этом было показано их существенное преимущество по сравнению с традиционными дуальными системами.

Очень важным результатом является достижение рекордно низких загрузок фотокатализатора (до 0.1 мольн.%), что имеет существенное практическое значение. Говоря об особенностях этих реакций можно отметить следующее: в реакции сульфонирования система **Ru(BL2)/[Ni]** работает даже под действием солнечного света, отлично масштабируется до граммовых количеств и позволяет значительно снизить энергетические затраты. Весьма интересный в практическом отношении результат был обнаружен при изучении реакции аминирования: Оказалось, что выбор условий облучения («в колбе» или «в потоке») оказывает принципиальное влияние на эффективность каталитических процессов. Структура гибридных фотокатализаторов драматически влияет на оптимальную скорость

высвобождения каталитически активных форм никеля, что создает условия для эффективного катализа и высокой селективности реакции или "в колбе", или "в потоке".

Замечательно, 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. Данное наблюдение носит общий характер для металлофоторедокс-катализа и планируется продолжить изучать автором работы в дальнейшем.

Экспериментальная часть и достоверность результатов. В работе представлен значительный объем экспериментального материала. Синтезированные соединения (лиганды, комплексы и продукты реакций кросс-сочетания) охарактеризованы с использованием современных методов анализа: ЯМР-спектроскопии (включая 2D-методы), масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа, что особенно важно, для ряда комплексов. Проведены квантово-химические расчеты, позволяющие подтвердить строение биядерных комплексов и интерпретировать их свойства. Каталитические исследования выполнены с использованием как стандартных, так и специально разработанных фотореакторов, включая проточные системы. Полученные результаты согласуются между собой, воспроизводимы и не вызывают сомнений. Достоверность данных подтверждается комплексным использованием различных методов анализа.

Практическая значимость. Разработанные в работе фотокатализаторы позволяют эффективно проводить реакции образования связей $C(sp^2)-C(sp)$, $C(sp^2)-S(O_2)$ и $C(sp^2)-N$ под действием видимого света. Полученные результаты имеют важное значение для развития методов органического синтеза и могут быть использованы при создании новых биологически активных соединений. Отдельно следует отметить возможность масштабирования процессов и использования

проточных реакторов, что делает разработанные системы перспективными для практического применения.

Замечания и пожелания. Несмотря на высокий научный уровень работы, можно отметить ряд замечаний, носящих дискуссионный характер.

1. В работе подробно исследованы каталитические свойства комплексов, предложены механизмы реакций, однако механизмические аспекты взаимодействия фотокатализатора и металлокомплексного центра могли бы быть рассмотрены более детально.

2. Представляется целесообразным расширить квантово-химические исследования для более глубокого анализа фотофизических процессов.

3. Интерес представляет более детальное сравнение гибридных и дуальных каталитических систем с точки зрения кинетики реакций.

4. В работе недостаточно обсуждается возможность дезактивации каталитических систем и их устойчивость при длительном использовании.

5. Почему в реакциях кросс-сочетания (в условиях дуального катализа) природа заместителя в галогенарене не влияет на направление реакции?

Следует подчеркнуть, что указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки работы.

Структура и востребованность диссертации. Диссертация построена по классической схеме; разделы «Обзор литературы», «Обсуждение результатов» и «Экспериментальная часть» соразмерны по объему, иллюстративный материал

(рисунки и таблицы) информативен и облегчает восприятие. Полученные результаты представляют интерес для специалистов в области органического синтеза, металлокомплексного катализа и химии наноматериалов. Содержание диссертации, на мой взгляд, будет востребовано в профильных научных организациях и на кафедрах органической химии и катализа, в частности в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова и на химических факультетах ведущих университетов.

Соответствие требованиям МГУ им. М.В. Ломоносова. По актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне, методическому уровню и практической значимости диссертационная работа Ионовой В.А. соответствует 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”, “Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул”, “Выявление закономерностей типа «структура – свойство»”.

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, профессор

главный научный сотрудник, заведующий лабораторией макроциклических рецепторов кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени

М.В. Ломоносова

Ковалев Владимир Васильевич

12 мая 2026 года

Контактные данные:

тел.: +74959391302, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 Органическая химия

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Тел.: +74959391302; e-mail: