

**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**

Фотокаталитические технологии являются активно развивающимся «горячим» направлением в разработке новых современных подходов к селективному синтезу сложных органических соединений, особенно для применения в фармацевтике. Они позволяют повысить эффективность многих химических превращений и процессов, в т.ч. и реакций металлокомплексного катализа, которые являются важным инструментом, позволяющим проводить реакции кросс-сочетания между ненасыщенными атомами углерода, а также образования их связей с гетероатомами (C-C, C-N, C-P). Использование фотоактивации металлокомплексного катализатора может способствовать проведению реакции в более мягких условиях (например, при комнатной температуре), снизить его загрузку и сделать возможным применение «неблагородного» металла (никель, медь и др.) в качестве катализатора кросс-сочетания.

В связи с этим цель диссертационной работы Виолетты Алексеевны ИОНОВОЙ, направленной на создание новых фотокаталитических систем для проведения реакций образования связей  $\cong\text{C}-\text{C}\equiv$ ,  $\cong\text{C}-\text{SO}_2$ ,  $\cong\text{C}-\text{N}$  под действием видимого света является весьма **актуальной и практически значимой**.

В ходе ее выполнения впервые получен новый тип дитопных лигандов, содержащих фенантролиновый фрагмент, способный к координации Ru(II), Ir(III) и выполнению роли фотокаталитического центра, и связанный с ним дипиридиламиновый фрагмент, хелатирующий ионы Pd(II) и Ni(II), и служащий катализатором процесса кросс-сочетания. При исследовании свойств полученных биметаллических комплексов (Ru(Ir)/Pd(Ni)) установлена их большая фотокаталитическая активность по сравнению с известными дуальными системами, содержащими химически не связанные

(фото)каталитические центры Ru/Pd. Показана активность Ni-содержащих гибридных фотокатализаторов в реакциях аминирования и сульфонирования галогенаренов и впервые реализовано их применение в высокоэффективном проточном процессе фотооблучения. Все это определяет **научную новизну и практическую значимость** работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка литературы из 218 наименований и приложения. Работа изложена на 197 страницах и содержит 91 рисунок и 20 таблиц.

*Во введении* (6 стр.) сформулирована актуальность темы диссертации, поставлены цели и задачи, сформулированы положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов и личный вклад автора.

*Вторая глава* диссертации (58 стр.) представляет собой *Обзор литературы*, который охватывает 140 работ, опубликованных с 1912 по 2025 гг и анализирует современную литературу по фотопрототированию реакций кросс-сочетания. В нем рассмотрены принципы и механизмы фотокаталитических процессов, типы имеющихся фотокатализаторов, имеющиеся дуальные и гибридные фотокаталитические системы для Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания. Уделено внимание рассмотрению возможных механизмов действия света и фотокатализаторов на процессы кросс-сочетания на основе комплексов Pd и Ni. Отдельные разделы посвящены Ni-катализируемым реакциям сульфонирования и аминирования галогенаренов в присутствии различных типов фотокатализаторов. Показано, что в последнее время уделяется внимание получению бифункциональных фотокатализаторов на основе биядерных комплексов рутения (Ru/Pd, Ru/Pt, Ru/Co, Ru/Ni, Ru/Re, Ru/Mn, Ru/Au) и иридия Ir/Ni. В заключение литобзора отмечается, что сочетание в одной молекуле фотоактиватора и центра, катализирующего кросс-сочетание, позволяет увеличить эффективность катализа за счет оптимизации процессов переноса энергии и/или электронов между компонентами каталитической системы. Однако, в настоящее время число известных биядерных гибридных

фотокаталитических систем ограничено, а для процессов сульфонирования галогенаренов и модификации ароматических аминов они неизвестны. В целом проведённый автором анализ литературы позволяет оценить новизну и актуальность поставленной в диссертации цели исследования и помог автору выбрать наиболее перспективные подходы для ее достижения.

В *третьей главе* диссертации на 60 страницах обсуждаются полученные в работе результаты. В качестве оригинальной платформы для создания гибридных фотокатализаторов диссертантом выбраны бис(2-пиридил)аминозамещенные фенантролины. В этих соединениях фенантролиновый хелатный центр используется для прочной привязки ионов Ru(II), Ir(III) в составе фотокаталитического центра, а дипиридиламиновый фрагмент для образования каталитического центра кросс-сочетания на основе ионов Pd(II) или Ni(II), причем последний образуется *in situ*. В *Разделе 3.1* разработан метод синтеза дитопных фенантролиновых лигандов, содержащих бис(2-пиридил)аминовый фрагмент в различных положениях (3-, 4-, 5-, а также 4,7-) на основе Cu-катализируемого аминирования соответствующих бром(иод)-замещенных фенантролинов. Отмечено, что использование реакции нуклеофильного замещения или Pd-катализируемого арилирования аминокфенантролинов (за исключением 5-аминозамещенного) оказалось неэффективным. В *Разделе 3.2* представлены данные по синтезу комплексов дитопных лигандов с Ru(II) и Ir(III), а также биядерных комплексов Ru(II)/Pd(II). Все они были надежно охарактеризованы методами MALDI-масс-спектрометрии,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ИК спектроскопии, а структура комплекса Ru(BL3) и двух биядерных комплексов Ru(BL1)Pd и Ru(BL2)Pd установлена методом монокристалльного РСА. В *Разделе 3.3* представлены и обсуждаются физико-химические свойства полученных комплексов – их спектры поглощения и эмиссии, а также результаты электрохимических исследований методом ЦВА. Полученные данные о временах жизни возбужденных состояний, квантовых выходах эмиссии, и потенциалах и локализации процессов восстановления несомненно важны для понимания взаимосвязи фотокаталитической активности комплексов с особенностями их строения.

Автор делает заключение о том, что координация палладия дипиридиламино-вым фрагментом вызывает более интенсивный процесс внутримолекулярного переноса электрона. Этот вывод можно было бы подтвердить, представив спектры возбуждения эмиссии. Интересно, что введение акцепторных фторсодержащих заместителей в координационное окружение иридия практически не влияет на спектры поглощения, но сильно смещает максимум эмиссии комплекса с лигандом BL2 в сторону большей энергии и увеличивает время жизни возбужденного состояния примерно в 40 раз. При этом потенциал окисления значительно возрастает (на 0.6 В, а восстановления меняется мало (на 0.1 В). Этот очень интересный факт требует более детального рассмотрения и объяснения.

В *Разделе 3.4* рассматриваются результаты исследования фотокаталитической активности биядерных комплексов Ru/Pd в «безмедном» варианте реакции Соногасиры между иодаренами и арилацетиленами (подробнее для п-иоданизола и фенилацетилена). Было установлено, что реакция является фотокаталитической, тщательно изучен ее механизм и показано, что хотя ионы палладия в присутствии триарилфосфина выходят из координации с дипиридиламиновым сайтом фотокатализатора, именно действие последнего обеспечивает их восстановление в активную форму Pd(0), и более того способствует активации образующихся наночастиц палладия. В целом при сравнимых условиях (время и загрузка) гибридный фотокатализатор, например, RU(BL2)Pd, обеспечивает более высокий выход дизамещенного ацетилена, чем соответствующая дуальная система.

В *Разделе 3.5* представлены данные по исследованию реакции сульфонилирования галогенаренов арилсульфинатами. Показано, что в фотокаталитическом процессе участвуют образующиеся *in situ* биядерные Ru/Ni комплексы и установлено, что он носит радикальный характер, протекая через стадию образования арилсульфинильного радикала. Предложен механизм фотокатализа и показано, что применение гибридного фотокатализатора позволяет снизить его загрузку до 0.1 мол.% в присутствии

избытка исходного комплекса никеля. Важным результатом является то, что гибридный Ru/Ni фотокатализатор позволяет получать диарилсульфоны в граммовых количествах и по эффективности сравним в традиционным Pd-катализатором, но обеспечивает превращение в более мягких условиях и при гораздо меньших нагрузках (0.1 против 7 мол.%). При исследовании сульфонилирования 2-иодпиридина в присутствии комплекса никеля было проведено сравнение гибридного фотокатализатора Ru(BL2) с моноядерными комплексами Ru и Ir и органическим фотокатализаторами. Показано, что в зависимости от условий сочетание может протекать либо по атому серы с образованием сульфона, либо по кислороду с образованием пиридилсульфината. Результаты исследования фотокаталитического действия гибридных комплексов Ru и Ir в Ni-катализируемом аминировании арилгалогенидов представлены и обсуждаются в *Разделе 3.6*. Интересно, что было изучено два варианта проведения фотокаталитического аминирования – в колбе и в потоке, причем в первом случае более активными оказались комплексы с Ir(III), а во втором с Ru(II). Во всех случаях гибридные фотокатализаторы оказались эффективнее соответствующих дуальных систем.

В *Экспериментальной части (Раздел 4, 34 страницы)* подробно описаны методики синтеза и спектральные характеристики новых соединений, оборудование и методики проведения спектральных измерений и фотокаталитических исследований. Кроме того, охарактеризованы продукты, полученные в процессах фотокаталитического сульфонилирования, аминирования и реакции Соногасиры. Дополнительные спектральные, электрохимические и кристаллографические данные приведены в *Приложении (16 стр.)* Все это свидетельствует о тщательности выполненных экспериментальных исследований и подтверждает **достоверность представленных данных**.

В *Разделе 5* сформулированы основные результаты проведенного исследования и выводы по работе, *научная новизна* которых несомненна. К наиболее важным результатам можно отнести разработанные методы синтеза дитопных лигандов и их моно- и биядерных комплексов, содержащих Ru(II) и

Ir(III) в фенантролиновом узле, способных к обратимому связыванию Pd(II) и Ni(II) в дипиридиламиновом координационном центре, и обнаруженные для них фотокаталитические свойства в реакциях C-C кросс-сочетания по Соногасири, сульфонилирования и аминирования, которые по эффективности превосходят соответствующие дуальные системы. Все выводы обоснованы и не противоречат имеющимся литературным данным.

*Практическая значимость* работы заключается в создании новых гибридных фотокатализаторов реакций C-C кроссочетания, сульфонилирования и аминирования, которые могут найти применение в синтезе сложных органических соединений для медицинских применений. Выявленные закономерности «структура – свойства» позволяют целенаправленно модифицировать лиганды для достижения требуемых каталитических характеристик.

Полученные результаты достаточно полно обнародованы в 5 статьях в престижных рецензируемых журналах (Журнал органической химии, ChemCatChem, Dalton Transactions, Advanced Synthesis and Catalysis, Catalysts), представлялись в докладах на конференциях различного уровня. В целом диссертация по объему выполненной синтетической работы, достоверности представленных результатов, степени их обнародования в рецензируемых научных журналах и на конференциях отвечает общепринятым требованиям к научно-квалификационным работам на учёную степень кандидата наук. Автореферат диссертации отражает её содержание.

Диссертация в целом логично построена, написана грамотным научным языком и хорошо иллюстрирована. При ее прочтении возникли лишь небольшие вопросы и замечания, которые, не затрагивая существа полученных результатов и сделанных выводов, ни коим образом не снижают общую очень высокую оценку ее научной значимости:

- 1) В диссертации приводятся цифровые данные MALDI масс-спектров для однозарядных молекулярных ионов комплексов (для ионных пар). Наблюдалась ли фрагментация комплексов в процессе ионизации за счет потери металла координационной сферой, а также дикатионы в случае Ru комплексов?

- 2) Следовало бы пояснить на основании каких данных делается вывод о локализации редокс-процессов в комплексах (металл или лиганд).
- 3) Стр. 105 Почему триэтиламин и трибутиламин проявляют разный эффект на скорость реакции?
- 4) *Опечатки и грамматические несоответствия:*

*Стр 28:* Наиболее эффектной; *Стр 59:* «...наибольшую стабильность в условия реакции»; *Стр 76:* 2-аминопридина; *Стр 79:* сопряжению не поделенной электронной пары; *Стр 106:* фелидсульфиновой кислоты; *Стр 125:* для арилирования; *Стр 160:* проанализирован значительные объем литературы; *Стр 56:* к повышению активности и активности дуальных; *Стр 63* перехватывается в координационную палладия с высвобождением; *Стр 86:* для которого восстановление Pd<sup>2+</sup>/0 от других двух биядерных комплексов на 150 мВ (?); *Стр 99:* получена колоколообразную зависимость; *Стр 83.* Не расшифрована сноска 4 в Таблице 4.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальностям 1.4.3. Органическая химия (по химическим наукам) (1) выделение и очистка новых соединений; 7) выявления закономерностей типа «структура – свойство»), а также 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (1) Синтез, выделение и очистка новых соединений, 3) Исследование механизмов и стереохимии химических реакций, 6) 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 ИONOBA BИOЛETTA AЛEКСEEBHА зAслуживает 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, профессор кафедры органической химии Факультета органической химии и технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Ивановский государственный химико-технологический университет»

Стужин Павел Анатольевич

6 мая 2026 года

Контактные данные:

тел.: 7(493)2327378, e-mail: stuzhin@isuct.ru

Специальности, по которой официальным оппонентом защищена

диссертация: 02.00.03 – Органическая химия; 02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

153000, г. Иваново, проспект Шереметьевский, д. 7,

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Факультет органической химии и технологии

Тел.: 7(493)2327378; e-mail: stuzhin@isuct.ru

Подпись П.А. Стужина заверяю

Ученый секретарь ФГБОУ ВО ИГХТУ

Хомякова А.А.