В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Ларионов Владимир Анатольевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией стереонаправленного синтеза биоактивных соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Суржиковой Яны Игоревны на тему: «Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу https://zioc.ru/events/novosti-dissertaczionnyix-sovetov с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

д.х.н., в.н.с., зав. Лабораторией стереонаправленного синтеза биоактивных соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН) В.А. Ларионов

Подпись д.х.н. В.А. Ларионова заверяю
к.х.н., Ученый секретарь ИНЭОС РАН Е.Н. Гулакова

09 апреля 2026 г.

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Суржиковой Яны Игоревны
«Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов» по специальности 1.4.3. Органическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Ларионов Владимир Анатольевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Занимаемая должность	ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией стереонаправленного синтеза биоактивных соединений
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова д. 28, стр. 1
Веб-сайт	http://ineos.ac.ru/
Телефон	+7 499 135 50 47
Адрес электронной почты	larionov@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Khromova O.V., Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Bodunova E.E., Prima D.O., Smol'yakov A.F., Eremenko I.L., Maleev V.I., **Larionov V.A.** Post-Modification of Octahedral Chiral-at-Metal Cobalt(III) Complexes by Suzuki–Miyaura Cross-Coupling and Evaluation of Their Catalytic Activity // Organometallics. – 2023. – V. 42, Issue 18. – P. 2505–2513.

	2. Gugkaeva Z.T., Mardiyan Z.Z., Smol'yakov A.F., Poghosyan A.S., Saghyan A.S., Maleev V.I., **Larionov V.A.** Sequential Heck Cross-Coupling and Hydrothiolation Reactions Taking Place in the Ligand Sphere of a Chiral Dehydroalanine Ni(II) Complex: Asymmetric Route to β-Aryl Substituted Cysteines // Organic Letters. – 2022. – V. 24, Issue 33. – P. 6230–6235. 3. Gugkaeva Z.T., Stukalova M.P., Smol'yakov A.F., Tsaloev A.T., Maleev V.I., **Larionov V.A.** Asymmetric Metal-Templated Approach to Amino Acids with a CF_3-Containing 3,2'-Pyrrolidinyl Spirooxindole Core via a Michael/Mannich [3+2]-Cycloaddition Reaction // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2024. – V. 366, Issue 5. – P. 1205–1211. 4. Gugkaeva Z.T., Stukalova M.P., Savelyeva T.F., Tsaloev A.T., Smolyakov A.F., **Larionov V.A.**, Maleev V.I. Chiral Ni(II) Dehydroalanine Complex in the Michael 1,4-Addition Reaction with Tryptanthrin CF_3-Derivative // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – V. 94, Issue 12. – P. 3234–3240. 5. Arsenov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Savel'yeva T.F., Maleev V.I., Loginov D.A., **Larionov V.A.** A Synthetic Route to Artificial Chiral α-Amino Acids Featuring a 3,4-Dihydroisoquinolone Core Through a Rh(III)-Catalyzed Functionalization of Allyl Groups in Chiral Ni(II) Complexes // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2023. – V. 21, Issue 46. – P. 9143–9149. 6. Zilberg R.A., Teres J.B., Vakulin I.V., Bulysheva E.O., Mukhametdinov G.R., Sycheva M.A., Volkova A.A., Titov A.A., Maleev V.I., **Larionov V.A.** Voltammetric Sensor for Naproxen Enantiomers Based on a Paste Electrode Modified With a Chiral Nickel(II)

	Complex // Chirality. – 2025. – V. 37, Issue 2. – № e70025. 7. Khromova O.V., Yashkina L.V., Stoletova N.V., Maleev V.I., Belokon Y.N., **Larionov V.A.** Selectivity Control in Nitroaldol (Henry) Reaction by Changing the Basic Anion in a Chiral Copper(II) Complex Based on (*S*)-2-Aminomethylpyrrolidine and 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyde // Molecules. – 2024. – V. 29. – № 5207. 8. Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Tyutyunov A.A., Maleev V.I., **Larionov V.A.** A Radical Hydrohaloalkylation of the Ligand Sphere of a Chiral Dehydroalanine Ni(II) Complex: An Asymmetric Route to Halogenated α-Amino Acid Derivatives // Tetrahedron Chem. – 2025. – V. 13. – № 100118. 9. Fu C., He L., Chang X., Cheng X., Wang Z.-F., Zhang Z., **Larionov V.A.**, Dong X.Q., Wang C.-J. Copper/Ruthenium Relay Catalysis for Stereodivergent Access to δ-Hydroxy α-Amino Acids and Small Peptides // Angew. Chem. Int. Ed. – 2024. – V. 63, Issue 7. – № e202315325.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель	Не являюсь

ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Д.х.н., в.н.с., зав. Лабораторией стереонаправленного синтеза биоактивных соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН) В.А. Ларионов

Подпись д.х.н. В.А. Ларионова заверяю
к.х.н., Ученый секретарь ИНЭОС РАН Е.Н. Гулакова

О Т З Ы В

официального оппонента Ларионова Владимира Анатольевича
на диссертационную работу **Суржиковой Яны Игоревны**
«*Разработка фотокаталитических систем на основе фенотиазина: фотоиндуцированные трансформации, фотоактивные Pd/NHC-комплексы и визуальный индикатор для фотохимических процессов*»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Суржиковой Я. И. посвящена комплексному решению одной из наиболее интенсивно развивающихся задач современной органической химии – рациональному дизайну фотокаталитических систем. Фоторедокс-катализ за последнее десятилетие превратился из академической экзотики в практический инструмент, активно используемый в синтезе фармацевтических субстанций, функциональных материалов и в задачах поздней функционализации сложных молекул. Однако его широкое внедрение по-прежнему сдерживается рядом нерешённых фундаментальных проблем: недостаточным пониманием поведения фотокатализаторов под действием света, отсутствием рациональных подходов к созданию однокомпонентных фотоактивных металлокомплексов, а также общей проблемой воспроизводимости фотохимических экспериментов, связанной с вариабельностью характеристик источников излучения. Все три перечисленные проблемы являются предметом рассмотрения в представленной диссертации, причём не по отдельности, а в логически связанной последовательности – от изучения трансформаций модельного органического фотокатализатора (фенотиазина), через создание на его основе нового класса фотоактивных Pd/NHC-комплексов и до разработки простого практического инструмента контроля состояния светодиодных источников. Такой комплексный подход к работе, объединяющий фундаментальные и прикладные аспекты, безусловно отвечает приоритетным направлениям развития химической науки и подтверждает **высокую актуальность темы**.

Диссертация изложена на 177 страницах и имеет классическую структуру: список сокращений, введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы и список литературы. Работа содержит 63 рисунка, 87 схем и 16 таблиц; библиографический список включает 227 наименований, в подавляющем большинстве – публикации последних 5–10 лет в ведущих международных журналах, что отражает современный уровень проработки темы.

Литературный обзор (Глава 1) тематически структурирован и логически предшествует постановке задач исследования: рассмотрены фотофизические свойства производных фенотиазина, их применение в

фотокатализе, трансформации органических и металлокомплексных фотокатализаторов и проблема воспроизводимости фотохимических реакций. Таким образом, обоснована ниша настоящего исследования. С учетом актуальности направления и на основании рассмотренных в обзоре литературы данных сформулирована следующая **цель работы**: разработка многоступенчатого подхода к дизайну фотокаталитических процессов на примере реакций с участием фенотиазина (PHT).

Раздел *обсуждения результатов* (Глава 2) состоит из трех логически связанных частей. В первой части рассмотрены трансформации фенотиазина под действием света и их влияние на фотокатализ. Автор показывает образование олигомерных форм фенотиазина, исследует их фотофизические свойства и демонстрирует их каталитическую активность. Во второй части представлены синтез, характеристика и каталитическое применение фотоактивных Pd/NHC-комплексов с фенотиазиновым фрагментом. Особое внимание уделено механистическим исследованиям, включая регистрацию интермедиатов Pd(I) и Pd(III). В третьей части предложен метод мониторинга состояния фотореакторов с помощью визуального индикатора на основе фенотиазина.

Экспериментальная часть (Глава 3) содержит необходимые сведения о методиках синтеза, условиях проведения реакций и характеристике полученных соединений. Представленные данные позволяют оценить воспроизводимость проведенных экспериментов.

В **заключении** сформулированы выводы (шесть пунктов), которые лаконичны и адекватно отражают содержание работы.

Научная новизна и теоретическая значимость. Во-первых, впервые систематически изучены фотоиндуцированные трансформации фенотиазина под действием УФ-излучения. Установлено, что протекающий процесс является не деградацией, а продуктивной окислительной олигомеризацией, приводящей к образованию димеров, тримеров и их окисленных форм. Совокупное использование ВЭЖХ, ESI-MS, MALDI-MS и одномерных/двумерных ЯМР-экспериментов позволило не только идентифицировать состав образующегося «коктейля» фотокатализаторов, но и независимо подтвердить структуры выделенных индивидуальных димера и тримера, а также сопоставить их с продуктами химической окислительной олигомеризации. Эта концептуально важная переориентация – рассмотрение фотодеградации как механизма формирования истинно активной формы фотокатализатора – обладает несомненной новизной и имеет общеметодологическое значение.

Во-вторых, впервые синтезирован ряд однокомпонентных фотоактивных комплексов Pd/NHC, в которых фенотиазиновый светопоглощающий фрагмент ковалентно интегрирован в структуру металлокомплекса. Систематически проварьированы заместители при

имидазольном цикле, при фенотиазине и тип мостикового фрагмента, что позволило установить корреляции «структура–фотофизика–активность». Разработанная синтетическая методика отличается простотой и не требует дорогостоящих прекурсоров.

В-третьих, впервые с помощью комбинации масс-спектрометрического мониторинга в режиме *operando* и радикальной ловушки TEMPO зарегистрированы и охарактеризованы радикальные палладиевые интермедиаты степеней окисления Pd(I) и Pd(III) в реакции фотоокислительного амидирования. Получение таких аддуктов с точностью идентификации m/z в пределах 0.3–2.3 м.д. является ценным вкладом в развитие представлений о фотоиндуцированной химии палладия.

В-четвёртых, разработан и апробирован простой визуальный индикатор оптической мощности светодиодов на основе фотохромного отклика фенотиазина. Этот результат, выходящий за рамки чисто синтетической химии, представляет собой удобный методический приём, открывающий путь к стандартизации фотохимических экспериментов.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке новых фотокаталитических систем, способных работать в мягких условиях и обеспечивать высокие выходы продуктов. Фотоактивные Pd/NHC-комплексы показали эффективность в реакции фотоокислительного амидирования ароматических альдегидов с получением широкого ряда амидов, включая производные природных соединений, с выходами до 92%. Кроме того, предложенный визуальный индикатор на основе фенотиазина может быть использован для мониторинга состояния фотореакторов и повышения воспроизводимости фотохимических экспериментов.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается применением широкого арсенала современных физико-химических методов исследования. Структура впервые синтезированных соединений однозначно установлена методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{1}H и ^{13}C (включая двумерные эксперименты ^{1}H–^{13}C HSQC и ^{1}H NOE), масс-спектрометрии высокого и сверхвысокого разрешения (ESI- и MALDI-MS), а в случае комплекса Pd-**1Б** – методом рентгеноструктурного анализа. Фотофизические характеристики охарактеризованы регистрацией спектров поглощения, испускания и кинетики затухания люминесценции методом TCSPC. Электрохимическое поведение охарактеризовано циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрией. Особо следует отметить использование масс-спектрометрического мониторинга в режиме *operando* в сочетании с радикальной ловушкой TEMPO для регистрации короткоживущих интермедиатов каталитического цикла.

Экспериментальные данные подкреплены квантово-химическими расчётами, что позволило интерпретировать природу возбуждённых электронных состояний и предложить детальный механизм каталитического

цикла. Согласованность экспериментальных и расчётных данных служит дополнительным аргументом в пользу обоснованности сформулированных выводов.

В результате проделанной работы опубликованы **2 статьи** в международных журналах (*J. Am. Chem. Soc.* и *ChemPhotoChem*), а также результаты исследований прошли широкую апробацию на 12 конференциях с публикацией тезисов докладов.

Автореферат и **публикации** полностью отражают содержание диссертационной работы.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно заявить, что **цель работы**, поставленная автором, **достигнута**, а соответствующие ей **задачи полностью выполнены**. Положения, выносимые на защиту, являются обоснованными и полностью отвечают сути проделанной работы.

При в целом высоком уровне исполнения диссертации, в качестве официального оппонента считаю необходимым высказать ряд замечаний и пожеланий, которые имеют преимущественно дискуссионный характер и не снижают общей положительной оценки работы:

1) В Таблицах 5–7 согласно условиям проведения реакций, концентрация субстрата отличается: для димера и тримера (0,05 М), а для остальных катализаторов (0,25 М). В таком случае корректно ли сравнивать каталитические результаты?
2) Регистрировался ли ЭПР-спектр реакционной смеси непосредственно в условиях реакции фотоокислительного амидирования (с Pd-**1Б** и в присутствии TEMPO)? Если да, наблюдаются ли сигналы, относимые к Pd-радикалам, и каковы их g-факторы?
3) Субстратная специфичность реакции фотоокислительного амидирования (Рисунок 22) представлена в основном ароматическими и гетероароматическими альдегидами. Пробовали ли использовать алифатические альдегиды или, например, коричный альдегид?
4) Раздел 2.3 о визуальном PHT-индикаторе носит преимущественно качественный характер: оценка проводится по цвету раствора и положению полос в УФ-видимом спектре. Для более широкого практического применения предлагаемого метода желательной была бы количественная калибровка (например, зависимость интегральной оптической плотности раствора в фиксированном диапазоне длин волн от дозы облучения), позволяющая использовать его не только как качественный «маркер деградации», но и как простой химический актинометр для маломощных лабораторных светодиодов.
5) Таблица 10. Следовало привести схему реакции.

Ни одно из замечаний не ставит под сомнение достоверность выводов или ценность полученных результатов. В целом, качество проведённого исследования очень высокое и диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу. В работе решена актуальная научная задача, связанная с разработкой и исследованием фотокаталитических систем на основе фенотиазина. Диссертационная работа по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п. 7 «Выявление закономерностей типа “структура – свойство”» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия.

На основании проведенного анализа можно заявить, что по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, **Суржикова Яна Игоревна** несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук Ларионов Владимир Анатольевич
(специальность – 1.4.3. Органическая химия)
заведующий лабораторией
Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений,
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

Наименование организации:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Почтовый адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Телефон: +7 (499) 135 5047
E-mail: larionov@ineos.ac.ru
Сайт организации: https://ineos.ac.ru/

Подпись Ларионова В.А. заверяю:
Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. _____ / Гулакова Е. Н. /
19 мая 2026 г.