

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

## СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Логинов Дмитрий Александрович, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Курганского Владимира Ивановича на тему: «Селективная окислительная функционализация  $C=C$  и  $C-H$  групп в присутствии хиральных бис-амино-бис-пиридиновых комплексов  $Mn$ » на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ 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-dissertacziionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук, заместитель директора  
по научной работе ИНЭОС РАН

Подпись д.х.н. Д. А. Логинова заверяю  
Учёный секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Д. А. Логинов

Е. Н. Гулакова

25 августа 2025 г.

**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертации Курганского Владимира Ивановича  
 «Селективная окислительная функционализация С=С и С–Н групп в присутствии  
 хиральных *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Мп»  
 по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ  
 на соискание учёной степени кандидата химических наук

|                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Фамилия, имя, отчество                                                                                                                       | Логинов Дмитрий Александрович                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Гражданство                                                                                                                                  | РФ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация                                          | Доктор химических наук<br>02.00.08 – химия элементоорганических соединений                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Ученое звание                                                                                                                                | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Полное наименование организации в соответствии с уставом                                                                                     | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук                                                                                                                                                                                                                                  |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом                                                                                | ИНЭОС РАН                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Ведомственная принадлежность организации                                                                                                     | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Полное наименование лаборатории                                                                                                              | Лаборатория π-комплексов переходных металлов № 102                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Почтовый индекс, адрес организации                                                                                                           | 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Веб-сайт                                                                                                                                     | <a href="https://ineos.ac.ru/">https://ineos.ac.ru/</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Телефон                                                                                                                                      | +7 (499) 135-92-02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Адрес электронной почты                                                                                                                      | larina@ineos.as.ru                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций) | 1. Kharitonov V. B., Antonova A. S., Muratov D. V., Navasardyan M. A., Loginov D. A. Rhodium Catalysts Based on Polyphenyl-Substituted Cp Ligands for Regioselective Annulation of Aryl Hydroxamates with Terminal Alkenes. <i>Organometallics</i> . <b>2025</b> .<br>2. Kharitonov V. B., Chusova O. G. E., Bekshaite I. O., Vasiliev K. A., Rodionov A. N., Nelyubina Y. V., |



- Dorovatovskii P. V., Loginov D. A. Rhodium(III)-catalyzed C–H annulation for the construction of antifungal agents based on isocoumarin framework. *Mendeleev Communications*. **2025**, 35 (5), 602-605.
3. Arsenov M. A., Semenikhin A. V., Loginov D. A. Step-by-step synthesis of unsymmetrically substituted pyranisocoumarins from terephthalic acid. *ИХЭОС OPEN*. **2024**, 8 (1-3), 37-39.
4. Kharitonov V. B., Loginov D. A. Available strategies for the synthesis of indenenes for metal complex catalysis. *Russian Chemical Bulletin*. **2024**, 73 (10), 2787-2800.
5. Kharitonov V. B., Muratov D. V., Rodionov A. N., Nelyubina Y. V., Navasardyan M. A., Nechaev M. S., Loginov D. A. Rhodium Catalysts Based on Phenyl Substituted Cp Ligands for Indole Synthesis via Oxidative Coupling of Acetanilides and Alkynes. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2024**, 366 (22), 4729-4736.
6. Kharitonov V. B., Podyacheva E., Chusov D., Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Loginov D. A. Planar Chiral Rhodium Complex Based on the Tetrahydrofluorenyl Core for Enantioselective Catalysis. *Organic Letters*. **2023**, 25 (49), 8906-8911.
7. Arsenov M. A., Stoletova N. V., Smol'yakov A. F., Savel'yeva T. Y. F., Maleev V. I., Loginov D. A., Larionov V. A. A synthetic route to artificial chiral  $\alpha$ -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**, 21 (46), 9143-9149.
8. Losev M. A., Kozlov A. S., Kharitonov V. B., Afanasyev O. I., Kliuev F. S., Bulygina L. A., Khrushcheva N. S., Loginov D. A., Chusov D. Reductive coupling of nitroarenes with carboxylic acids—a direct route to amide synthesis. *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2023**, 21 (42), 8477-8481.

|                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                            | <p>9. Kharitonov V. B., Muratov D. V., Nelyubina Y. V., Loginov D. A. Effect of Alkoxy Substituents on the Regioselectivity of Catalytic C–H Activation in Benzoic Acids: Experimental and DFT Study. <i>Catalysts</i>. 2023, 13 (2), 389.</p> <p>10. Arsenov M. A., Stoletova N. V., Savel'yeva T. F., Smol'yakov A. F., Maleev V. I., Loginov D. A., Larionov, V. A. An asymmetric metal-templated route to amino acids with an isoquinolone core via a Rh(III)-catalyzed coupling of aryl hydroxamates with chiral propargylglycine Ni(II) complexes. <i>Organic &amp; Biomolecular Chemistry</i>. 2022, 20 (47), 9385-9391.</p> |
| 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 ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)? | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?                                                                                                                                             | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Являетесь ли Вы членом                                                                                                                                                                                                                                     | Не являюсь                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |



|                                                                                                               |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?    |            |
| 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. А. Логинов

Подпись д.х.н. Д. А. Логинова заверяю  
Учёный секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Е. Н. Гулакова

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Курганского Владимира Ивановича** по теме «Селективная окислительная функционализация C=C и C–H групп в присутствии хиральных *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов Mn», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Поиск и исследование новых селективных путей функционализации органических соединений является **приоритетной задачей** современной химии. Решение данной задачи находится в соответствии со стратегиями научно-технического развития Российской Федерации (утвержденными Указом Президента РФ от 28 февраля 2024 г. №145), в том числе в части перехода к передовым технологиям проектирования и создания высокотехнологичной продукции, основанном на применении новых материалов и химических соединений, а также повышения эффективности добычи и глубокой переработки сырья. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние несколько десятилетий в области использования металлокомплексного катализа для тонкого органического синтеза, сохраняется проблема регио- и стереоселективного окисления органических соединений вследствие высокой активности и неизбирательности многих окислителей. Наиболее сложной задачей является поиск селективных систем для окисления  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода в алканах и их производных, являющихся основным добываемым органическим сырьем для последующих превращений. В частности, выходы целевых соединений для большинства известных на данный момент процессов окисления углеводородов редко превышают 50%. В тоже время, многие продукты окисления, такие как спирты, кетоны и эпоксиды являются предшественниками ряда биологически активных соединений и современных фармпрепаратов. Данные обстоятельства определяют **высокую актуальность диссертационной работы** Курганского Владимира Ивановича, целью которой была разработка регио- и энантиоселективных каталитических подходов к окислительной функционализации C=C и C–H групп в енамидах и карбоновых кислотах, соответственно.

Структура диссертации Курганского В.И. включает все основные разделы, принятые в работах на соискание ученой степени кандидата химических наук: Список сокращений, Введение, Обзор литературы, Экспериментальную часть, две главы Обсуждения результатов, Выводы, Список публикаций автора по теме работы, Список использованной литературы и Приложение. Работа изложена на



160 страницах, содержит 61 схему, 12 рисунков и 21 таблицу. Библиографический список цитируемой литературы включает 149 наименований.

Литературный обзор соответствует теме диссертационного исследования и хорошо отражает картину современного состояния в данной области. В частности, он охватывает основные этапы развития каталитических систем на основе *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов марганца для энантиоселективных реакций эпексидирования и *син*-1,2-дигидроксидирования олефинов, а также процессов селективного окисления алифатических C-H групп. Отдельный раздел посвящен анализу имеющейся в литературе информации по эпексидированию енамидов, исследование которого является одной из целей диссертационной работы. Кроме того, особое внимание уделено описанию механизмов как самих каталитических реакций, так и процесса активации комплексов марганца посредством добавки карбоновых кислот. Завершается литературный обзор развернутым заключением, подчеркивающим основные преимущества комплексов марганца как селективных катализаторов для окисления органических соединений под действием пероксида водорода, а также перспективы дальнейшего развития этой области. Литературный обзор написан хорошим языком и значительно облегчает понимание полученных в работе результатов.

Основные результаты диссертационного исследования изложены автором в двух основных частях:

- *Энантиоселективное эпексидирование  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов*

В данной части работы автором была исследована каталитическая активность четырех *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов марганца в реакции энантиоселективного эпексидирования енамидов под действием пероксида водорода. Показано, что в этом процессе в качестве добавки лучше всего работает 2-этилгексановая кислота, а для ряда субстратов – 2,2-диметилбутановая кислота. Автору впервые удалось эпексидировать *цис*-енамиды; ранее такие субстраты в этой реакции не использовались. Причем было установлено, что энантиоселективность в этом случае зависит от природы заместителя при атоме азота амидной группы и значительно увеличивается для субстратов, содержащих N-H фрагмент. Для объяснения этого явления в работе выдвинуто предположение о стабилизации одного из интермедиатов каталитического цикла за счет образования водородной связи между атомом водорода амидной группы субстрата и атомом кислорода карбоксильной группы карбоновой кислоты, которое выглядит вполне логичным. В результате проведенных исследований были разработаны



эффективные каталитические системы для эпоксидирования как *транс*-, так и *цис*-енамидов с производительностью до 100 TON и энантиомерным избытком до 99.5%. Предложенный подход был с успехом использован для синтеза прекурсоров ряда природных соединений и фармпрепаратов, в том числе антидепрессанта Прозак.

*- Региоселективное C–H окисление карбоновых кислот*

В этом разделе была решена задача по разработке хемоселективных каталитических систем для окисления линейных и разветвленных алифатических карбоновых кислот. Несомненным достижением автора является обнаружение двух типов условий протекания реакции (отличающихся в основном температурой реакции), которые позволяют переключать процесс окисления между  $\gamma$ - и ( $\omega$ -1)-положениями. В первом случае при +10°C селективность окисления по  $\gamma$ -C–H положению определяется прекоординацией карбоновой кислоты на марганце, а последующий внутримолекулярный процесс приводит к получению  $\gamma$ -лактонов – ценных прекурсоров в синтезе полимеров. Автором было показано, что для ряда  $\gamma$ -арилзамещенных бутановых кислот эту реакцию можно проводить с энантиомерным избытком до 67%. При более низкой температуре (-40°C) предположительно реализуется межмолекулярный механизм, приводящий к окислению ( $\omega$ -1)-положения. В этом случае для лактонизации образующихся на первой стадии ( $\omega$ -1)-гидроксикислот требуется добавка сильной бренстедовской кислоты. Для подтверждения предполагаемых путей реакции автор элегантно использовал в качестве субстрата изотопно-обогащенную [ $^{18}\text{O}_2$ ]капроновую кислоту, которая при низкой температуре в составе продуктов теряла один из двух меченных атомов кислорода, а при +10°C – сохраняла.

Экспериментальная часть диссертации наглядно демонстрирует большой объем выполненной автором работы и включает методики синтеза как комплексов марганца, так и входящих в их состав органических лигандов и субстратов каталитических реакций исходя из коммерчески доступных прекурсоров. Строение органических соединений однозначно подтверждено на основании данных  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии. Структура всех впервые синтезированных в работе комплексов марганца установлена методом РСА. Однако чистота и однородность фаз для комплексов марганца вызывает вопросы (см. замечания, касающиеся элементного анализа).

В целом, работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования,



что гарантирует надежность полученных результатов. Все поставленные задачи выполнены. Диссертация и автореферат отличаются ясностью и логичностью изложения материала, хорошо оформлены и практически не содержат опечаток. Сделанные автором выводы обоснованы и не вызывают сомнений. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание работы. Результаты исследования изложены в 7 печатных работах, в том числе в 3 статьях, опубликованных в ведущих зарубежных журналах в области катализа и органического синтеза (Advanced Synthesis & Catalysis, Organic Letters и ACS Catalysis).

Диссертационная работа Курганского В.И. является законченным исследованием и существенных недостатков не содержит. Тем не менее, по содержанию диссертации возникли следующие замечания и вопросы для обсуждения на заседании диссертационного совета:

1. При обсуждении механизмов генерирования эффективных каталитических частиц из комплексов марганца(II) под действием пероксида водорода (схемы 7, 8, 35 и др.) автор не указывает, что образующиеся уже на первой стадии комплексы в действительности имеют дикатионную природу и два трифлат-аниона во внешней сфере, что несколько затрудняет понимание происходящих окислительно-восстановительных процессов.
2. В разделе 2.3 экспериментальной части, посвященном синтезу парамагнитных комплексов марганца (II), не приведено данных подтверждающих строение и чистоту получаемых соединений за исключением данных РСА для четырех примеров. Последние могут быть получены лишь для одного случайного монокристалла и никак не характеризуют однородность состава и строения всей массы получаемого образца. Возможная неоднородность состава катализатора может влиять как на природу истинной каталитической частицы, так и на численные значения эффективности каталитической системы, например, TON. Для подтверждения чистоты желательно приводить данные элементного или рентгенофазового анализов.
3. В первом разделе обсуждения результатов, посвященном каталитическому эпоксидированию  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных амидов (страницы 101-110) недостаточно обоснована необходимость проведения таких исследований. Еще в литературном обзоре автор описывает известные примеры использования комплексов марганца в катализе асимметрического эпоксидирования енамидов (раздел 1.2, страницы 26-31), причем эффективность указанных каталитических систем достигает до 435



TON и 99.6% ЭИ. В тоже время, лучший катализатор, предложенный автором диссертационной работы, комплекс **39** демонстрирует TON до 100, что значительно ниже, чем в случае известных аналогов. Лишь ознакомившись с оригиналом опубликованной по диссертации статьи (*Adv. Synth. & Catal.*, **2021**, *363*, 2778-2782) стало ясно, что основной целью автора в этой части диссертационного исследования был поиск наиболее простой и доступной каталитической системы, которая также работала бы в случае эпексидирования *цис*-енамидов, а все литературные примеры сложны в синтезе и применимы только для *транс*-енамидов.

4. При эпексидировании енамидов автор использует до 8 эквивалентов добавки 2-этилгексановой или 2,2-диметилбутановой кислот для активации марганцевого катализатора, однако уже в разделе 4.1 при исследовании окисления C-H связей использует эти же кислоты в качестве субстратов, подвергающихся окислению. В соответствии с этим возникает вопрос – наблюдалось ли образование продуктов C-H окисления карбоновых кислот в реакциях эпексидирования? Если такой побочный процесс не наблюдался, то было бы интересным проанализировать причины этого явления.

5. На странице 124 диссертации при обсуждении ( $\omega$ -1)-гидроксилирования капроновой кислоты в присутствии энантиомерночистой (+)-CSA указано, что конверсия и выход  $\delta$ -капролактона зависят от абсолютной конфигурации марганцевого комплекса для **45** и **47-49**. В тоже время энантиомерночистый комплекс **54** катализирует реакцию с близкой эффективностью и хемоселективностью в случаях использования как (+)-CSA, так и ее энантиомера (–)-CSA. Учитывая тот факт, что при исследовании механизма данного процесса автор приходит к выводу о межмолекулярном пути протекании этой реакции, а роль (+)-CSA заключается лишь в облегчении процесса этерификации при образовании лактонов, причины влияния абсолютной конфигурации катализатора и добавки на состав продуктов реакции требуют дополнительного пояснения.

6. В заключительной части обсуждения возможных механизмов окисления карбоновых кислот делается вывод, что ответственным за переключение региоселективности при C-H окислении капроновой кислоты, является снижение температуры реакции с +10 °C до –40 °C. Однако несмотря на все усилия автора найти объяснение этого явления с помощью квантово-химических расчетов остается неясным, почему при –40 °C процесс становится межмолекулярным, хотя активация исходного комплекса марганца(II), необходимая для осуществления



обоих типов окислительных процессов, всегда протекает через предварительную координацию кислоты на марганце.

Вместе с тем указанные замечания не умаляют значимости результатов диссертационного исследования. **Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ** в части пунктов 2, 3, и 5, а также **требованиям ВАК РФ**, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор – **Курганский Владимир Иванович** – **заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.**

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

Заместитель директора по научной работе Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

ЛОГИНОВ Дмитрий Александрович

17 октября 2025 г.

Контактные данные:

тел.: +7(965)3907510, e-mail: dloginov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.08. Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Тел.: +7(499)1359308; e-mail: larina@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н. Д.А. Логинова заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук

17 октября 2025 г.



Гулакова Е.Н.