

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 14 октября 2025 г. № 15

О присуждении Харитонову Владимиру Борисовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность» по специальности 1.4.8. (химия элементоорганических соединений) принята к защите 23 июня 2025 года (протокол заседания №3) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1. Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Харитонов Владимир Борисович, «04» мая 2000 года рождения,

В 2022 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории π -комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук.

Научный руководитель - доктор химических наук, Логинов Дмитрий Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория π -комплексов переходных металлов, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Брыляков Константин Петрович, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория селективного окислительного катализа, заведующий лабораторией,

Ивченко Павел Васильевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, Лаборатория биологически активных органических соединений, ведущий научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород, в своем положительном отзыве, подписанном Федюшкиным Игорем Леонидовичем, доктором химических наук, академиком Российской Академии Наук, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, (заключение составлено Кетковым Сергеем Юльевичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений) указала, что диссертационная работа Харитонов Владимир Борисович полностью соответствует требованиям

ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Харитонов Владимир Борисович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений. Работа Харитонova В.Б. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: ИОХ РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, СПбГУ, КФУ, ИГХТУ, ИФАН РАН, ИК СО РАН.

Соискатель имеет 12 опубликованных работ по теме диссертации в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science). Диссертационное исследование представлено на 6 Всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Arsenov M. A. (Indenyl) rhodacarboranes. Electronic versus steric effects on the conformation of cyclic ligands / M. A. Arsenov, **Kharitonov V. B.**, Sovdagarova E. R., Smol'yakov A. F., Loginov D. A.// J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 865. – P. 45-50.
2. Runikhina S. A. Indenyl rhodium complexes. Synthesis and catalytic activity in reductive amination using carbon monoxide as a reducing agent / Runikhina S. A., Arsenov M. A., **Kharitonov V. B.**, Sovdagarova E. R., Chusova O., Nelyubina Y. V., Denisov G. L., Usanov D. L., Chusov D., Loginov D. A.// J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 867. – P. 106-112.
3. **Kharitonov V. B.** Indenyl rhodium complexes with arene ligands: synthesis and application for reductive amination/ **Kharitonov V. B.**, Makarova M., Arsenov M.

- A., Nelyubina Y. V., Chusova O., Peregodov A. S., Zlotskii S. S., Chusov D., Loginov D. A. // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 37. – № 15. – P. 2553-2562.
4. **Kharitonov V. B.** Synthesis and structure of bis (indenyl)-rhodium and-iridium complexes / **Kharitonov V. B.**, Nelyubina Y. V., Kosenko I. D., Loginov D. A. // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – Vol. 880. – P. 312-316.
5. **Kharitonov V. B.** Fluorene complexes of group 9 metals: fluorene effect and application for reductive amination / **Kharitonov V. B.**, Podyacheva E., Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Peregodov A. S., Denisov G., Chusov D., Loginov D. A. // *Organometallics*. – 2019. – Vol. 38. – № 16. – P. 3151-3158.
6. **Kharitonov V. B.** Indenyl complexes of Group 9 metals: Synthetic and catalytic chemistry / **Kharitonov V. B.**, Muratov D. V., Loginov D. A. // *Coord. Chem. Rev.*. – 2019. – Vol. 399. – P. 213027.
7. **Kharitonov V. B.** Easy Access to Versatile Catalytic Systems for C–H Activation and Reductive Amination Based on Tetrahydrofluorenyl Rhodium (III) Complexes / **Kharitonov V. B.**, Runikhina S. A., Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Chusov D., Loginov D. A. // *Chem. Eur. J.* – 2021. – Vol. 27. – № 42. – P. 10903-10912.
8. Losev M. A. Reductive coupling of nitroarenes with carboxylic acids—a direct route to amide synthesis / 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. // *Org. Biomol. Chem.* – 2023. – Vol. 21. – № 42. – P. 8477-8481.
9. **Kharitonov V. B.** Planar Chiral Rhodium Complex Based on the Tetrahydrofluorenyl Core for Enantioselective Catalysis / **Kharitonov V. B.**, Podyacheva, E., Chusov D., Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Loginov D. A. // *Org. Lett.* – 2023. – Vol. 25. – № 49. – P. 8906-8911.
10. **Kharitonov V. B.** Tetrahydrofluorenyl rhodium complexes: positive impact of p-methoxybenzyl substituent on catalytic annulation reactions/ **Kharitonov V. B.**, Nelyubina Y. V., Muratov D. V., Loginov D. A. // *Mend. Commun.* – 2024. – Vol. 34. – № 1. – P. 57-60.

11. **Kharitonov V. B.** Rhodium Catalysts Based on Phenyl Substituted Cp Ligands for Indole Synthesis via Oxidative Coupling of Acetanilides and Alkynes / **Kharitonov V. B.**, Muratov D. V., Rodionov A. N., Nelyubina Y. V., Navasardyan M. A., Nechaev M. S., Loginov D. A. // Adv. Synth. & Catal. – 2024. – Vol. 366. – № 22. – P. 4729-4736.
12. **Харитонов В. Б.** Доступные стратегии синтеза инденов для металлокомплексного катализа / **Харитонов В. Б.**, Логинов Д.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2024. – Т. 73. – № 10. – С. 2787-2800.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1. **Калинина А.А.**, д.х.н., ведущего научного сотрудника лаборатории функциональных материалов Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»; 2. **Ройтерштейна Д.М.**, к.х.н., доцента факультета химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»; 3. **Гришина И.Д.**, д.х.н., профессора кафедры химии нефти ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"; 4. **Баширова Д. А.**, к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук и **Конченко С.Н.**, д.х.н., главного научного сотрудника лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук; 5. **Соколова М.Н.**, д.х.н., главного научного сотрудника лаборатории синтеза комплексных соединений ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Харитонов В.Б. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической и фундаментальной значимостью, научной новизной. В диссертационной работе установлено, что варьируя заместители в инденильном лиганде, можно управлять каталитической активностью его родиевых комплексов в реакциях С-Н активации и восстановительного аминирования, в том числе получать хиральные катализаторы для реакций асимметрической С-Н активации. Исследование является важным вкладом в элементоорганическую химию и катализ. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. Насколько корректно называть комплексы родия с незамещенным инденилом «катализаторами» в выводе 4? В работе и самом выводе указано, что эти комплексы теряют лабильный инденильный лиганд, и по этой причине в тексте автореферата назывались предкатализаторами.
2. Не является ли противоречием, что для тетрагидрофлуоренильного лиганда постулируется одновременно более прочная связь с родием и большая стерическая нагрузка.
3. В работе отсутствуют схемы предполагаемых каталитических циклов для обсуждаемых реакций, а также не указаны основные интермедиаты, непосредственно принимающих участие процессе.
4. В тексте диссертации встречается небольшое количество опечаток и неудачных выражений, а также ошибка в нумерации продукта.

Выбор официальных оппонентов обусловлен тем, что д.х.н. Брыляков К.П. и д.х.н. Ивченко П.В. являются крупными специалистами в области химии элементоорганических соединений, органической химии и металлокомплексного катализа. **Выбор ведущей организации** обоснован тем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской

академии наук является одним из ведущих центров исследований в области металлоорганической химии, включая квантово-химические расчеты и экспериментальные исследования каталитических процессов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны подходы к синтезу новых инденильных комплексов родия, содержащих 2, 3, или 4 алкильных заместителя в инденильном лиганде. **Установлено**, что введение алкильных заместителей стабилизирует связь родия с инденильным лигандом; **обнаружено**, что инденильные комплексы родия на основе тетрагидрофлуоренильного лиганда обладают высокой каталитической активностью в реакциях C-H активации ароматических соединений; **найден** рекордно простой путь синтеза хиральных инденильных комплексов родия для энантиоселективной C-H активации; **было выявлено**, что хиральные инденильные комплексы родия на основе природного терпена α -пинена обладают более высокой активностью по сравнению со своими циклопентадиенильными аналогами. **Установлено**, что комплексы с незамещенным инденильным лигандом являются эффективными катализаторами восстановительного аминирования карбонильных соединений в присутствии монооксида углерода в качестве восстановителя. Впервые **предложено** использовать воду в качестве растворителя для этого процесса. Согласно предложенному механизму, ключевой стадией является отщепление инденильного лиганда. Впервые **продемонстрировано**, что на основании метода анализа составляющих энергии взаимодействия металл-лиганд (EDA), проводимого с использованием метода DFT GGAPR можно достаточно точно предсказывать каталитическую активность инденильных комплексов родия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что была обнаружена закономерность между количеством заместителей в инденильном лиганде и уровнем каталитической активности, которую комплексы проявляют в реакциях C-H активации. **Показано**, что квантово-

механические расчеты, выполненные на сравнительно «экономичном» уровне теории позволяют предсказывать каталитическую активность, проявляемую комплексами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в разработанных подходах к легкодоступным и высокоэффективным катализаторам для процессов С-Н активации и восстановительного аминирования. Синтезированные продукты каталитических реакций представляют большой интерес для фотоники и биохимических исследований.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ были использованы современные методы физико-химического анализа (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеновская дифракция), а экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными источниками и являются полностью достоверными.

теория построена на известных фактах, полученных экспериментальных зависимостях, данных компьютерного моделирования и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на анализе большого числа публикаций, посвященных современным методам синтеза инденов и инденильных комплексов родия, который был проведен в литературном обзоре;

использованы известные подходы и методы обработки и анализа экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам;

установлено качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении синтетической и расчетной частей работы, в анализе и публикации полученных результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Реакция сочетания арилкарбоновых кислот с интернальными алкинами идет с субстратами, содержащими заместители с малой стерической нагрузкой, пройдет ли процесс при использовании ацетиленов с трет-бутильными или триметилсилильными заместителями? Будут ли образовываться нафталиновые структуры?
2. В случаях, когда вы говорите об эффективности катализаторов, о каких показателях вы говорите TON, TOF или вы судите по выходам?
3. Выходы, которые вы указали на слайдах, были получены при проведении всех процессов одинаковое число часов или в случае каждого процесса время проведения реакции было индивидуальное?
4. Не могли бы вы дополнительно прокомментировать взаимосвязь между прочностью связи родий-инденил и его каталитической активностью?
5. В случае реакции восстановительного аминирования вы говорите, что большую роль играет отрыв инденильного лиганда, что приводит к катализу галогенидными комплексами родия, но могут ли в таком случае выступать в качестве предкатализаторов неорганические галогениды родия? Насколько необходим синтез инденильных производных?
6. При сравнении скоростей протекания реакции синтеза дигидроизохинолонов на инденильных и циклопентадиенильных катализаторах, вы говорите, что за 12 минут инденильный комплекс обеспечивает выход в 60%, можно ли добиться большего выхода при продолжении реакции?
7. Не лучше ли было сказать, что в случае асимметрической реакции вы получаете дигидроизохинолоны в виде единственного диастереомера или вы наблюдаете образование минорного диастереомера? Как вы подтверждали энантиомерную чистоту вербенона?
8. Пробовали ли вы проводить внедрение диенов в асимметрическом синтезе дигидроизохинолонов? Возможно ли селективно внедрить терминальный алкен при наличии в структуре реагента интернальной двойной связи?

9. Возможно ли вводить в реакции сочетания арилкарбоновых кислот терминальные ацетилены? Если нет, то почему это невозможно?
10. Возможно ли вводить в реакции сочетания арилкарбоновых кислот ацетилены, содержащие акцепторные группы, например, трифторметильный заместитель?
11. Насколько ваши комплексы чувствительны к присутствию воды в процессе их синтеза, при хранении и в катализе?
12. Возможно ли в ваших комплексах заменить тетрагидрофлуоренильный или инденильный лиганд на флуоренильный анион?
13. В начале доклада вы говорили о существовании инденильного эффекта, причина которого кроется в гаптотропной лабильности инденильного лиганда. Однако в обсуждении результатов, данных ЯМР и РСА вы не описываете наблюдение структур с η^3 -координацией.
14. В вашем докладе не было высказано предположения о реальной каталитической частице, участвующей в процессах C-H активации в случае ваших комплексов, как вы думаете, что ей является?

Соискатель Харитонов В.Б. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. К сожалению, кремний-замещенные ацетилены плохо вступают в подобные превращения, тем не менее, такие примеры известны на некоторых катализаторах. Трет-бутилзамещенные ацетилены возможно вводить в реакции с обращением региохимии внедрения алкина, однако в таком случае могут образовываться только изокумарины, но не нафталины.
2. Эффективность в нашем случае оценивается по выходам реакций. Дело в том, что для данного типа катализаторов максимальные значения TON редко превышают 100 и поэтому выход продукта примерно равен значению TON.
3. Время для проведения каждой реакции отражено на соответствующей схеме или в соответствующей таблице оптимизации.

4. Действительно, возможно, прочность связи металл-лиганд не является определяющим фактором в катализе, связь может быть достаточно прочной, но катализатор может не подходить по электронным параметрам для реакции. В нашем случае наблюдается сильная корреляция между прочностью связи инденил-металл и каталитической активностью комплекса.
5. К сожалению, неорганические галогениды родия имеют посредственную каталитическую активность в реакции восстановительного аминирования. Тем не менее, например, карбонил галогенидные комплексы имеют большую активность. Активность димерного комплекса дикарбонил родий хлорида сопоставима с соответствующим инденильным комплексом. Однако уже дикарбонил родий иодид, который проявляет высокую активность, нестабилен, что негативно сказывается на воспроизводимости результатов. В свою очередь, инденильные комплексы хранятся в течение продолжительного срока без потери активности и воспроизводимости, что делает их более эффективными предкатализаторами.
6. Да, измерение проводилось для стандартных условий проведения реакции, при дальнейшем протекании реакции на инденильном катализаторе достигается выход в 93% модельного продукта.
7. Да, вы правы, можно было указать полную диастереомерную чистоту полученных дигидроизохинолонов, однако мы этого не сделали. В свою очередь энантиомерная чистота вербенона проверялась путем его модификации и анализа полученного продукта методом хиральной ВЭЖХ.
8. К сожалению, диены практически не использовались в данной работе. Дизамещенные алкены плохо внедряются в гидроксамовые кислоты если они не находятся в составе напряженных молекул. По моему мнению, внедрение терминальной двойной связи может происходить с высокой селективностью в присутствии интернальной двойной связи, максимальная же селективность может ожидаться, если интернальная двойная связь находится в транс-конфигурации.

9. В реакции сочетания арилкарбоновых кислот с алкинами невозможно ввести терминальные ацетилены. Продукты, соответствующие их формальному внедрению, возможно получить, используя ацетилены с уходящими группами. Основным объяснением этого ограничения является образование ацетиленидов между терминальными алкинами и солями меди или серебра, которые используются в реакциях в качестве окислителя. Тем не менее, в условиях реакций, где в роли окислителя выступают бензохинон или кислород воздуха, терминальные ацетилены также не вступают в данную реакцию. Возможной причиной может быть образование высокостабильных полиядерных аддуктов с катализатором.

10. Ацетилены, содержащие один акцепторный заместитель при тройной связи, могут вступать в реакции C-H активации, однако не происходит внедрения ацетиленов, содержащих два акцепторных заместителя, например, диметилацетилендикарбоксилата.

11. В зависимости от типа комплекса устойчивость к воздействию воды варьируется. Ареновые комплексы крайне чувствительны к присутствию любых нуклеофилов и могут медленно деградировать под воздействием влаги из воздуха. Для каталитических реакций присутствие следовых количества воды не является критичным, однако процессы подавляются при увеличении содержания воды в системе. Разумеется, для синтеза комплексов использовались абсолютные растворители, однако было обнаружено, что некоторые стадии можно проводить не опасаясь попадания следов воды.

12. Флуоренильный анион имеет еще более слабую связь с родием по сравнению с инденильным. Нами были предприняты попытки синтезировать флуоренильные комплексы родия, но все были безуспешны. Аналогичная ситуация наблюдалась также для комплексов иридия и в случае использования октазамещенного флуорена.

13. Несмотря на то, что для наших катализаторов мы наблюдаем повышенную химическую активность, мы не можем однозначно связать это с наличием инденильного эффекта. Тем не менее, в структурах РСА мы видим

отклонение бензольного кольца инденильного лиганда от плоскости циклопентадиенильного фрагмента. К сожалению, нами не было зафиксировано соединений, содержащих инденильный лиганд в η^3 -координационном режиме, однако согласно литературным данным они могут быть зафиксированы при пониженных температурах.

14. Мы считаем, что реальной каталитической частицей в нашем случае является дианионный фрагмент инденил-родий, который является аналогом частицы циклопентадиенил-родий и действует по аналогичному механизму. Это подтверждается тем, что при сравнении реакций, где возможно образование региоизомеров, проведенных на циклопентадиенильных и инденильных комплексах родия, мы наблюдаем схожие соотношения продуктов, что предполагает родственное строение каталитических частиц.

На заседании 14 октября 2025 г. диссертационный совет принял решение за разработки в области синтеза и изучения химических свойств инденильных комплексов родия, вносящих значительный вклад в развитие металлоорганической химии и гомогенного катализа, присудить Харитонову В.Б. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 23, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета 24.1.161.01
член-корр. РАН, д.х.н.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
к.х.н.

14 октября 2025 г.



Трифонов Александр Анатольевич

Ольшевская Валентина Антоновна