

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета №89 от «10» апреля 2024 г.

О присуждении Агламазовой Ольге Ильиничне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимическое создание / раскрытие циклопропанового фрагмента в составе хиральных шиффовых комплексов Ni(II): путь к новым неприродным аминокислотам» по специальностям 1.4.3 – «Органическая химия» и 1.4.8. – «Химия элементоорганических соединений» принята к защите диссертационным советом протокол № 85а от 28 февраля 2024 г.

Соискатель Агламазова Ольга Ильинична родилась 12 мая 1995 года. В 2019 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», в 2019–2023 гг. обучалась в очной аспирантуре химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», которую успешно окончила в 2023 году.

Соискатель в настоящее время не работает.

Диссертация выполнена на кафедре Органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители: Магдесиева Татьяна Владимировна, доктор химических наук, профессор, работает в должности профессора в лаборатории супрамолекулярной химии и нанотехнологий органических материалов кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

Левицкий Олег Александрович, кандидат химических наук, работает в должности доцента в лаборатории супрамолекулярной химии и нанотехнологий органических материалов кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

1. Кочетков Константин Александрович, доктор химических наук, доцент, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», главный научный сотрудник, заведующий лабораторией гомолитических реакций элементоорганических соединений.
2. Ковалёв Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа, главный научный сотрудник.

3. Ройтерштейн Дмитрий Михайлович, кандидат химических наук, доцент, ФГБУН «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН», лаборатория органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

На автореферат поступило 4 дополнительных отзыва, все положительные.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 4 работы, из них 4 статьи, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является значительным.

1. Levitskiy Oleg A., Aglamazova Olga I., Soloshonok Vadim A., Hiroki Moriwaki, Magdesieva Tatiana V. Which stereoinductor is better for asymmetric functionalization of α -amino acids in Ni(II) coordination environment: experimental and DFT consideration // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26, № 31. – P. 7074-7082. IF = 5.236 (Web of Science). (30%.)

2. Levitskiy Oleg A., Aglamazova Olga I., Grishin Yuri K., Paseshnichenko Ksenia A., Soloshonok Vadim A., Hiroki Moriwaki, Magdesieva Tatiana V. Solvent-triggered stereoselectivity of amino acids α,α -cyclopropanation in the Ni(II) chiral coordination environment. // Dalton Transactions. – 2020. – Vol. 49. – P. 8636-8644. IF = 4.390 (Web of Science) (30%).

3. Levitskiy Oleg A., Aglamazova Olga I., Grishin Yuri K., Nefedov Sergei E., Magdesieva Tatiana V. Corey-Chaykovsky cyclopropanation of dehydroalanine in the Ni(II) coordination environment: electrochemical vs. chemical activation // Electrochimica Acta. – 2020. – P. 139980. IF = 6.901 (Web of Science) (50%).

4. Levitskiy Oleg A., Aglamazova Olga I., Grishin Yuri K., Magdesieva Tatiana V. Reductive opening of a cyclopropane ring in the Ni(II) coordination environment: a route to functionalized dehydroalanine and cysteine derivatives // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Vol. 18. – P. 1166-1176. IF = 2.883 (Web of Science) (40%).

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в областях асимметрического синтеза и синтеза с использованием комплексов переходных металлов, а также имеющимися у них научными публикациями по теме, родственной теме диссертации и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

1. Предложено электрохимическое расширение концепции донорно-акцепторных циклопропанов, которое позволяет проводить стереонаправленную многостадийную функционализацию аминокислот в составе хиральных редокс-активных комплексов.

2. Показано, что катодная активация электрофорного заместителя в циклопропановом кольце приводит к раскрытию цикла при наличии в циклопропане акцепторных групп.

3. С помощью квантово-химического анализа и визуализации нековалентных взаимодействий в координационной сфере Ni(II) выявлены факторы, определяющие стереохимический результат реакции циклопропанирования и последующего раскрытия цикла для термодинамически контролируемых процессов; предложен механизм целевых превращений.

4. Показано, что электрохимический вариант реакции Кори-Чайковского приводит преимущественно к (*S,R,транс*)-изомеру α,α -циклопропанированных аминокислот в составе Шиффовых комплексов Ni(II) (если заместитель находится в исходном дегидроаланиновом комплексе) и к (*S,S,цис*)-изомеру (если заместитель находится в илиде), что делает доступными оба стереоизомера.

5. Катодное электрохимическое раскрытие трехчленного цикла в α,α -циклопропанированных аминокислотах с использованием магниевого или цинкового анода приводит к селективному получению замещенных α,β -дегидро- α -аминокислот в составе Шиффовых комплексов Ni(II).

6. Восстановительное раскрытие циклопропанового фрагмента и последующая стереонаправленная реакция с S- и N-нуклеофилами приводит к производным цистеина и N-арил-содержащим неприродным аминокислотам в составе Шиффовых комплексов Ni(II); *de* достигает 87%.

7. Показано, что полученные никелевые производные β -малонилзамещенного толилцистеина и β -малонилзамещенного пара-трифторметилфениламиноаланина могут быть далее превращены в соответствующие незащищенные новые аминокислоты с двумя заданными стереоцентрами.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Электрохимическое расширение концепции донорно-акцепторных циклопропанов позволяет проводить стереонаправленную многостадийную функционализацию аминокислот в составе хиральных редокс-активных комплексов;

2. Катодная активация электрофорного заместителя в циклопропановом кольце приводит к раскрытию цикла при наличии в циклопропане акцепторных групп;

3. Квантово-химический анализ и визуализация нековалентных взаимодействий в координационной сфере Ni(II) позволяет выявить причину стереонаведения для термодинамически контролируемых реакций;

4. Электрохимический вариант реакции Кори-Чайковского приводит преимущественно к (*S,R,транс*)-изомеру α,α -циклопропанированных аминокислот в составе Шиффовых комплексов Ni(II) (если заместитель находится в исходном дегидроаланиновом комплексе) и к (*S,S,цис*)-изомеру (если заместитель находится в илиде).

5. Катодное электрохимическое раскрытие трехчленного цикла в α,α -циклопропанированных аминокислотах с использованием магниевого или цинкового анода приводит к селективному получению замещенных α,β -дегидро- α -аминокислот в составе Шиффовых комплексов Ni(II).

6. Восстановительное раскрытие циклопропанового фрагмента и последующая стереонаправленная реакция с S- и N-нуклеофилами приводит к производным цистеина и β -ариламино-содержащим неприродным α -аминокислотам в составе Шиффовых комплексов Ni(II); *de* достигает 87%.

7. Новые β -арилтио- и β -ариламино- α -аминокислоты с двумя заданными стереоцентрами могут быть выделены в цвиттер-ионном виде из соответствующих Шиффовых комплексов Ni(II).

На заседании 10.04.2024 года диссертационный совет принял решение присудить Агламазовой Ольге Ильиничне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия» – 9 человек, по специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений» – 5 человек, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 15, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель совета,
д.х.н. проф. академик

Белецкая И.П.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.

10 апреля 2024 года