

## Отзыв

на автореферат диссертационной работы Агламазовой Ольги Ильиничны  
«Электрохимическое создание / раскрытие циклопропанового фрагмента в составе  
хиральных шиффовых комплексов Ni(II): путь к новым неприродным аминокислотам»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальностям

1.4.3. – «органическая химия» и 1.4.8. – «химия элементоорганических соединений».

Диссертационная работа Агламазовой Ольги Ильиничны посвящена изучению стереонаправленного электрохимического преобразования циклопропиламинокислотного фрагмента в хиральных комплексах Ni(II), а также некоторым аспектам его формирования.

**Научная новизна работы** состоит в том, что предложена методология электрохимического расширения синтетического применения донорно-акцепторных циклопропанов. Определены фундаментальные критерии качественной и количественной оценки эффективности хиральных темплатных металлокомплексных субстратов. Впервые реализован вариант стереоселективного электрохимического циклопропанирования по Кори-Чайковскому. В виде индивидуальных диастереомеров получен достаточно репрезентативный набор шиффовых комплексов циклопропанированных аминокислот. Показаны синтетические возможности электрохимического раскрытия циклопропанового кольца в составе шиффовых комплексов с последующей реакцией с электрофилами/нуклеофилами. В индивидуальном виде выделены стереоизомеры ранее неописанных аминокислот.

Исследования в этом направлении являются актуальными, поскольку спектр реакционной способности трехчленного цикла и в случае традиционных подходов органического синтеза весьма широк, а электрохимические трансформации циклопропильных фрагментов практически не изучены и могут существенно расширить арсенал хиральных биоактивных соединений, которые можно получить, используя выбранный автором синтон в качестве исходного соединения. **Актуальность** диссертационной работы Агламазовой О.И. не вызывает сомнений и повышается тем, что в работе демонстрируется потенциал синтеза и известных, и потенциальных лекарственных соединений и их предшественников, причём в энантиомерно чистой форме.

**Основная цель работы** – разработка методов стереонаправленного  $\alpha,\alpha$ -циклопропанирования и последующего электрохимического раскрытия трехчленного цикла аминокислот в составе хиральных редокс-активных Шиффовых комплексов Ni(II) для функционализации аминокислот. Реализованное направление электрохимического расширения концепции донорно-акцепторных циклопропанов ранее не было таким образом ни сформулирована, ни экспериментально проверено, а циклопропанирование

аминокислот и последующее раскрытие трехчленного цикла в рамках этого подхода не изучались.

Для достижения данной цели автором были решены следующие задачи:

- разработка фундаментальных критериев;
- сравнительный анализ методов химического и электрохимического циклопропанирования;
- синтез и вольтамперометрическое исследование производных новых циклопропанированных аминокислот, а также электрохимическое раскрытие трехчленного цикла и последующая функционализация электрофильными и нуклеофильными реагентами;
- изучение потенциала предложенной методологии для создания оптически чистых хиральных соединений.

**Теоретическая и практическая значимость работы** состоит в перспективности сочетания модулирования реакционной способности циклопропанов с использованием электрохимического подхода и обеспечения стереодивергенции за счёт хиральности в координационной сфере металла. Особо стоит отметить сочетание экспериментальных данных и квантово-химических расчетов, позволившее сформулировать комплексные критерии, определяющие эффективность хиральных темплатов. Разработан целый ряд синтетических протоколов, построенных на электрохимической активации субстрата, приводящих к новым производным аминокислот в составе шиффовых комплексов, которые будут полезны при разработке других, но основанных на предложенной методологии, синтетических протоколов.

**Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнения, работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с применением большого комплекса современных физико-химических методов исследования и DFT-расчётов высокого уровня.

Приведённое в автореферате обсуждение результатов, полученных диссертанткой, кажется достаточно скудным, хотя ни один из полученных результатов не оставлен без внимания. Данный факт нельзя отнести к недостаткам работы, хотя и к достоинствам его тоже отнести нельзя.

Выводы, сделанные Ольгой Ильиничной, логично вытекают из набора всех данных, полученных и обобщённых в диссертационной работе, абсолютно адекватны и полностью характеризуют проделанное исследование.

К недочётам автореферата можно отнести достаточно вольное обращение с сокращёнными обозначениями структур. Так на стр. 5 непонятно к чему относятся римские цифры I, II, III, а к чему относятся сокращения  $(\text{GlyNi})_x$ . Если нижний индекс является характеристикой хирального вспомогательного реагента, то для них, вроде как, уже были введены обозначения в виде римских цифр. Или нет?

Рисунок 1 на стр. 9 демонстрирует нековалентные взаимодействия комплексов  $(\text{AlaNi})_{\text{Cl}}$ , а иллюстрируются они схемами структур  $(\text{AlaNi})_{\text{H}}$ .

Также в реферате нет ни слова о том, как был идентифицирован комплекс **10**.

Все отмеченные недостатки не носят принципиального характера и никак не портят общее впечатление от высококачественной квалификационной научной работы Агламазовой О.И., изложенной её в автореферате диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Судя по автореферату, диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует специальностям 1.4.3. – «Органическая химия» и 1.4.8. – «Химия элементоорганических соединений» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденном приказом ректора от 19.01.2023 с изменениями, внесенными приказом от 20.12.2023.

Таким образом, соискатель Агламазова Ольга Ильинична заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. – «Органическая химия» и 1.4.8. – «Химия элементоорганических соединений».

Малеев Виктор Иванович

Доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией асимметрического катализа  
Место работы: ФГБУН «Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН», лаборатория асимметрического катализа.

Адрес места работы: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Контактные данные: тел.: +7(499)135-63-50; e-mail: vim@ineos.ac.ru

Подпись Малеева В.И. заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.

/Гулакова Е.Н./