

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Левицкого Олега Александровича «Стереонаправленная электрохимически активируемая функционализация аминокислот в координационной сфере хиральных комплексов Ni(II)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Левицкого О.А. посвящена решению **актуальных** задач органической химии, разработке новых подходов к регио- и стереонаправленному электрохимическому синтезу энантимерно чистых функционализированных производных аминокислот в составе координационной сферы хиральных Шиффовых комплексов Ni(II).

Мы живем в период интеграции разных областей наук, в результате которой происходит их взаимное обогащение. Методология классической синтетической органической химии все в большей степени развивается за счет новых подходов и принципов, в которых используются реагенты *in situ*, новые материалы и технологические решения.

Органическая электрохимия в настоящее время также развивается как интегрирующая область, включающая не только органический электросинтез, но и химию материалов, каталитическую химию, биохимию, медицинскую химию и химию окружающей среды.

Важно отметить, что селективность электрохимических реакций контролируется многими факторами, такими, как материал электрода, приложенный потенциал, плотность тока, природа электролитических растворителей и фоновых электролитов, электрическое поле, адсорбционная ориентация субстрата или промежуточных частиц на поверхности электрода и т.д. Поэтому гетерогенные электрохимические реакции часто проявляют селективность, отличную от обычной гомогенной химической реакции. В частности, когда электрохимически генерируемые активные частицы или интермедиаты реагируют с реагентами, прежде, чем они диффундируют от электрода в раствор, стерео- и региоселективность продукта часто весьма отличается от обычных химических реакций.

Актуальность настоящей работы обусловлена, с одной стороны, высокой востребованностью энантимерно чистых биологически активных соединений для медицинских, фармацевтических, материаловедческих и многих других приложений. С другой стороны, новый комплексный подход, предложенный в рамках диссертационного исследования и сочетающий широкие возможности электрохимической активации реагента и все преимущества эффективного стереоконтроля гомогенных химических реакций в растворе, обладает достаточной общностью. Он может быть применен не только для стереоселективной функционализации аминокислот, но и для направленной электрохимической модификации других классов органических соединений в лигандной сфере иона металла. Таким образом, задачи, решенные в рамках диссертационной работы Левицкого О.А., являются **чрезвычайно важными, актуальными и научно и практически значимыми.**

Достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований и **достоверность** сделанных выводов, является использование широкого ряда современных подходов и методов исследования: препаративный электросинтез, циклическую вольтамперометрию (ЦВА), полный набор спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрию, методы рентгеноструктурного анализа, квантово-химические расчёты, ВЭЖХ анализ и другие вспомогательные физико-химические методы. То есть автор применил именно комплексный подход для решения поставленных задач, разработки представлений о стереонаправленной

электрохимически активируемой функционализации аминокислот в координационной сфере хиральных комплексов.

Принципиально важным следует считать результат, связанный с разработкой методов стереоселективного электросинтеза Ni-содержащих прекурсоров энантимерно чистых диаминодикарбоновых кислот, в том числе и ранее не известных.

Особенно следует отметить установленные автором возможности нового метода электрохимической генерации карбанионной формы хиральных комплексов Ni(II), которая является хиральным нуклеофильным эквивалентом глицина. Очень интересна разработка ряда многостадийных электрохимических *one-pot* процессов, приводящих к новым оптически чистым Ni-содержащим прекурсорам α -замещенных аминокислот, что демонстрирует **практическую важность** достигнутых результатов.

Получение комплексов Ni(II), содержащих фрагмент α -фуллерензамещённого глицина в координационной сфере металла, является примером виртуозного владения электрохимическим синтезом и блестящим результатом, который трудно было бы достичь другими известными методами.

Заявленная цель работы последовательно раскрыта в содержании автореферата, т.е. автореферат дает представление о содержании диссертационной работы и глубине проработки темы. Полученное новое Знание представляет как **научный, так и практический интерес**, и открывает перспективы для синтеза биоактивных прекурсоров электрохимическими методами, т.к. они совместимы с требованиями «зеленой химии». Фундаментальное исследование влияния абсолютной конфигурации стереоцентров на электронное строение и свойства гомологического ряда новых биядерных Ni(II) комплексов диаминодикарбоновых кислот и обнаруженное явление поляризации молекул несимметричных (*S,R*)-димеров ляжет в основу электрохимического метода диастереоселективного распознавания. Выводы соответствуют полученным результатам.

Проведенный значительный объем экспериментальных исследований показал эффективность предложенного электрохимического подхода к стереоселективному синтезу и выявил его существенные преимущества по сравнению с традиционными подходами:

- сочетание активации на электроде с асимметрическим наведением в ходе гомогенной реакции приводят к хорошим значениям стереоселективности;
- возможность направленной активации различных участков молекулы позволяет синтезировать ранее недоступные соединения;
- точный инструментальный контроль концентрации активных частиц позволяет *in situ* осуществлять последовательные *one-pot* превращения.

Небольшие замечания по автореферату связаны с большим количеством аббревиатур без расшифровок, как на русском, так и английском языках. В целом материал автореферата изложен ясно и профессиональным языком, это свидетельствует о том, что диссертант получил хорошую профессиональную подготовку, и является сложившимся Ученым – исследователем.

Работа производит очень хорошее общее впечатление.

Автор известен по публикациям в печати, в международных журналах с высоким импакт-фактором, которые достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

Подводя итог, следует сказать, что диссертационная работа Левицкого О.А. является завершённой научно-квалификационной работой и весомым достижением в развитии представлений стереонаправленной электрохимически активируемой функционализации аминокислот в координационной сфере хиральных комплексов.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа и её автореферат соответствуют всем требованиям ВАК, предъявляемым к

кандидатским диссертациям, и ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Доктор химических наук,
Заведующая лабораторией
электрохимического синтеза
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова
КазНЦ РАН

Будникова Юлия Германовна

Почтовый адрес:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

8(843)279-53-35 (лаборатория ЭХС)

Факс: (8432)752253.

Электронная почта: arbusov@iopc.ru

yulia@iopc.ru

