



«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по научной работе
СПбГУ

С. В. Микушев
2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Хромовой Ольги Викторовны

«Синтез, модификация, исследование каталитической активности и стереодифференцирующей способности хиральных комплексов Co(III)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Исследование новых рациональных и удобных путей синтеза энантиомерно чистых соединений является одной из наиважнейших задач фарминдустрии, так как более половины всех биологически активных соединений являются хиральными, а разные энантиомеры могут обусловливать принципиально разный эффект в биологических процессах. Применение асимметрического катализа для получения нужного энантиомера является одним из наиболее рациональных способов, так как данный путь позволяет не только минимизировать потери прекурсоров, связанные с превращением в «ненужный» энантиомер, но и в ряде случаев облегчают очистку нужного энантиомера.

Область катализа в нынешнее время имеет выраженный тренд на использование и разработку экологически чистых катализаторов, которые содержат в себе нетоксичные металлы или вообще не содержат в себе металла; в последнем случае имеет место органокатализ. Несмотря на преимущества органокатализаторов перед катализаторами на основе металлов с точки зрения экологичности и устойчивости к кислороду воздуха и влаге, во многих случаях такие катализаторы имеют серьёзный недостаток – низкую катализическую активность. В связи с этим диссертационная работа Хромовой Ольги Викторовны обладает высокой актуальностью, фундаментальной и практической значимостью и новизной, так как в ней исследуются методы получения и разделения хиральных на металле комплексов кобальта(III), несущих на себе хиральные органические лиганды, выступающие донорами водородных связей. То есть исследуется возможность увеличения энантиоселективности и эффективности катализа путём координации органического катализатора к умеренно токсичному металлоцентру. Диссертационная работа выполнена в ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук».

Диссертация изложена на 146 страницах (из которых основное обсуждение результатов изложено на 47 страницах), включает в себя 14 схем, 13 таблиц и 36 рисунков, и состоит из списка сокращений, введения, обсуждения результатов,

экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы, охватывающего 122 источника. В **введении** исчерпывающе представлена актуальность темы, формулируются цель работы и основные положения, выносимые на защиту. Глава с **результатами и обсуждением** посвящена, соответственно, описанию и обсуждению изученных процессов с использованием комплексов на основе кобальта(III). В частности, обсуждается возможность получения в чистом виде Δ - и Λ -изомеров комплексов, возможность их арилирования с помощью реакции Сузуки-Мияура, а также использование полученных комплексов в асимметрическом катализе реакций присоединения по Михаэлю, энантиоселективного эпоксидирования и цианосилирования. Интересной особенностью этой работы является также и то, что диссертантом была предпринята попытка (во многом успешная) использования полученных катализаторов в энантиоселективных вольтамперометрических сенсорах и в качестве строительных блоков при получении координационных полимеров.

В **экспериментальной части** приводится подробное описание методик получения и выделения описанных в работе соединений, продуктов реакций, данные физико-химических методов анализа и описание процесса кинетического исследования. В **заключении** сформулированы выводы, которые соответствуют поставленным задачам, изложены перспективы дальнейшего развития тематики.

После прочтения диссертации имеется ряд вопросов:

1) Предпринимались ли попытки вычисления констант связывания полученных комплексов с субстратами реакции? Например, с помощью ЯМР титрования. Разница в каталитической активности Δ - и Λ -изомеров может быть вызвана не только разной энергией активации реакции, но и разной равновесной концентрацией активированных ассоциатов реагентов с катализаторами.

2) Несмотря на то, что квантово-химические расчёты проводились не диссиденткой, интересно было узнать, проводились ли расчёты энергий переходных состояний в вакууме или в растворителе. Если в растворителе, то учитывался ли растворитель в явной форме или в неявной? Вследствие малой энергии водородных связей, которые обусловливают образование ассоциатов, сравнимой с энергией сольватации, выбор той или иной сольватационной модели в расчётах может приводить не только к количественно, но и качественно разным результатам.

3) В случае нековалентного катализа нуклеофильность противоиона может очень сильно влиять на каталитическую активность исследуемого ионного субстрата. В диссертации указано, что в качестве противоионов для комплексов кобальта(III) использовались хлорид или иодид. Проверялось ли в работе влияние природы противоиона на каталитическую активность? Каковы причины того, что в работе не использовался слабо координирующийся трифлатный анион, принимая во внимание то, что он легко вводится в структуру заменой хлорида или иодида с использованием трифлата серебра(I)?

4) На рисунке 29 диссидентка указывает, что эпимеризация на металле происходит на стадии арилирования палладия. Осталось не ясным на основе каких данных делается такое предположение. Какие экспериментальные данные

свидетельствуют о том, что эпимеризация происходит именно на этой, а не на какой-либо иной стадии реакции?

5) В таблице 12 и в тексте выше неё указано, что один из катализаторов ($\Lambda(R,R)-A(3)$) вообще не проявляет каталитической активности. С чем можно связать отсутствие активности?

На протяжении всего объема диссертации встречаются небольшие и редкие опечатки, не усложняющие целостное восприятие написанного текста. Вопросы носят уточняющий и в некоторой степени рекомендательный характер и нисколько не снижают высокой оценки диссертационной работы Хромовой Ольги Викторовны.

Автором проведено актуальное и очень хорошо спланированное исследование по изучению катализа органических реакций с использованием хиральных металлокомплексных катализаторов, в которых основным каталитическим центром являются органические лиганды, выступающие донорами водородных связей. Структуры полученных соединений однозначно установлены с помощью методов спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C и ^{19}F , монокристального рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии и кругового диахроизма, что определяет достоверность результатов и выводов, сделанных автором. О высокой квалификации диссертанта свидетельствует содержательный и всесторонний литературный обзор, а также то, что экспериментальные результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых международных химических журналах, относящихся к первому квартилю по индексу SJR. Публикации по теме исследования полно отражают содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть полезны для организаций, работающих в области химии органических соединений, элементоорганических соединений и катализа: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ, г. Москва), Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ, г. Санкт-Петербург), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН, г. Москва), Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова (НИОХ СО РАН, г. Новосибирск), Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева (г. Нижний Новгород), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Казанский федеральный университет (КФУ, г. Казань), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН (г. Казань), Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (г. Уфа), Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН, г. Уфа), Институт химии им. А.Е. Фаворского РАН (г. Иркутск) и в других организациях, связанных с исследованиями в области гомогенного катализа.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Хромовой О.В. «Синтез, модификация, исследование каталитической активности и стереодифференцирующей способности хиральных комплексов Co(III)», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия

элементоорганических соединений, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции, а ее автор **Хромова Ольга Викторовна** заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, профессором кафедры органической химии СПбГУ Болотиным Дмитрием Сергеевичем.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры органической химии СПбГУ 07.02.2024, № протокола 43/6/6-02-2.

Ростовский Николай Витальевич

доктор химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия)
доцент с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой
органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26,
Институт химии СПбГУ, тел. +79118435345, e-mail: n.rostovskiy@spbu.ru

Болотин Дмитрий Сергеевич

доктор химических наук (специальность 1.4.8. Химия
элементоорганических соединений)
профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский государственный университет»
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д. 26,
Институт химии СПбГУ, тел. +79502220556, e-mail: d.s.bolotin@spbu.ru

Подписи Ростовского Николая Витальевича и Болотина Дмитрия Сергеевича
удостоверяю.

Личную подпись
заберяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский государственный университет», СПбГУ

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9

Телефон: +7 (812) 328-97-01

E-mail: spbu@spbu.ru