

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ларионова Владимира Анатольевича «Металл-темплатный подход для построения хиральных катализаторов и асимметрического синтеза биоактивных молекул», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Диссертационная работа Ларионова Владимира Анатольевича посвящена развитию нового металл-темплатного подхода для построения концептуально новых катализаторов асимметрического образования связи С-С и С-гетероатом для синтеза энантиомерно обогащенных биологически активных соединений, а также металл-темплатного стереоселективного синтеза труднодоступных энантиомерно чистых небелковых α -аминокислот (α -АК), используя хиральные стереохимически стабильные комплексы Ni(II) в качестве субстрата.

В результате выполнения исследований впервые разработаны хиральные катализаторы нового типа, представляющие собой положительно заряженные стереохимически инертные комплексы Co(III), имеющие, кроме хиральных лигандов, ещё и меридиональную хиральность (хиральность на атоме металла) и обладающие возможностями бифункциональных катализаторов. А также новая металл-темплатная каталитическая система на основе комплекса Ir(III), исключительно с хиральностью на атоме металла, для кинетического расщепления рацемических эпоксидов с помощью CO₂ с фактором селективности до 16.6. Показано, что хиральная каталитическая система на основе комплекса Ir(III) эффективна и в важнейшей асимметрической реакции циклизации Назарова, обеспечивая асимметрическую индукцию до 99%. Создан новый метод иммобилизации каталитической системы на основе комплекса Ir(III), исключительно с хиральностью на атоме металла, и продемонстрирована высокая энантиоселективность (ее до 97%) в асимметрическом алкилировании индола по Фриделю-Крафтсу и присоединении по Дильсу-Альдеру 2,3-дигидропирана и изопрена к α,β -ненасыщенному 2- ацилимидазолу. При этом продемонстрировано, что катализатор сохраняет свою активность и стереоиндуцирующую способность до 15 циклов. А также новые методы металл-темплатного синтеза труднодоступных энантиомерно чистых α -АК (в частности, триазол- и изохинолон-содержащих АК, β -арилзамещенных цистеинов) с помощью металл-катализируемой функционализации лигандной сферы хиральных комплексов Ni(II). Разработаны новые методы синтеза труднодоступных энантиомерно чистых α -АК с γ -третичными и четвертичными углеродными центрами, перфторалкил- и галогенсодержащих α -АК через радикальные реакции, используя хиральный дегидроаланиновый комплекс Ni(II) в качестве субстрата.

Автореферат диссертации Ларионова В.А. имеет классическую структуру написан хорошим языком. В ходе знакомства с диссертацией возникли следующие вопросы:

1. Оформление отдельных элементов диссертации не согласуется с ГОСТ 7.0.11-2011 – Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. Например, после названий рисунков, таблиц и схем точка не ставится.
2. Размер шрифта на некоторых схемах слишком мелкий, например, на Схемах 19 и 20, что затрудняет работу с данными.

3. В обсуждении результатов следовало бы провести сравнение представленных данных с известными из литературы результатами действия аналогичных и/или традиционных каталитических систем.

Все перечисленные замечания и вопросы не влияют на общее положительное впечатление от представленной работы Ларионова Владимира Анатольевича. Работа представляет собой законченное исследование, выполнена на высоком теоретическом уровне, ее результаты имеют значительную ценность и достаточно полно отражены в публикациях. Достоверность полученных данных и сделанных выводов не вызывает сомнений.

На основании изложенного можно заключить, что диссертационная работа Ларионова Владимира Анатольевича «Металл-темплатный подход для построения хиральных катализаторов и асимметрического синтеза биоактивных молекул» отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), а ее автор – Ларионов Владимир Анатольевич – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Я, Титова Юлия Юрьевна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.261.01 в ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) и их дальнейшую обработку.

Ф.И.О. составителя:

Почтовый адрес:

Телефон:

Адрес электронной почты:

Наименование организации:

Должность:

18 сентября 2023 г.

Титова Юлия Юрьевна

664033 Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

+7-3952-42-69-11

titova@iriioch.irk.ru

ФГБУН Иркутский институт химии им.
А.Е. Фаворского СО РАН

Главный научный сотрудник, доктор
химических наук

