

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации *Десяткина Виктора Григорьевича* на тему «Иммобилизованные и рециклизуемые катализаторы  $R\text{-VOX}\cdot\text{Cu}(\text{OTf})_2$  в асимметрической реакции Фриделя-Крафтса», представляемой на соискание ученой степени *кандидата химических наук* по специальности **02.00.03 – органическая химия**

Хиральные соединения являются основными «строительными блоками» живой природы. Такие основополагающие для живых систем молекулы, как ДНК, РНК, а также углеводы, белки и фрагменты этих структур гомохиральны, т.е. представлены лишь одним из возможных энантиомеров. Не удивительно, что в современной медицине и, как следствие, фармацевтическом производстве значение хиральных лекарств непрерывно растет. Кроме того, быстро растет потребность в энантиомерно чистых веществах для нужд сельского и лесного хозяйства – получения новых высокоактивных инсектицидов, гербицидов, фунгицидов и других веществ избирательного действия для борьбы с нежелательными организмами. Получение энантиомерно чистых или, в общем случае, органических соединений, обогащенных одним из энантиомеров – одно из магистральных направлений развития органического синтеза. В связи с этим актуальность работы **Виктора Григорьевича Десяткина**, посвященной разработке эффективных катализаторов асимметрического синтеза не вызывает никаких сомнений. Возможность повторного использования катализатора имеет важное практическое значение с экономической и экологической точек зрения. Полученные им результаты прошли апробацию на шести международных и трех российских конференциях.

Возможности созданных Десяткиным В.Г. каталитических систем продемонстрированы на примере реакций асимметрического алкилирования по Фриделло-Крафтсу индолов с использованием гетерогенных катализаторов на основе комплексов  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  с бис(оксазолиновыми) лигандами, иммобилизованных на смолу Меррифилда, а также асимметрической реакции индолов и пирролов с производными кумарина в присутствии гомогенного катализатора. Выходы продуктов реакции, как правило, составляют более 70%, а энантиоселективность в отдельных случаях превышает 90%.

Автореферат Десяткина В.Г. демонстрирует системный подход к решению поставленных задач. Так, на первом этапе были разработаны методы синтеза лигандов с учетом возможностей их дальнейшего химического связывания с полимерной подложкой; получены полимеры различных типов и выполнено их азидирование для осуществления реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с пропаргилзамещенными бис(оксазолиновыми) лигандами; после чего проведено комплексообразование с  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ . На следующем этапе изучена зависимость каталитической активности комплекса от его строения и для наиболее перспективных катализаторов осуществлен предварительный подбор условий реакции. На завершающем этапе показана эффективность катализаторов,

иммобилизованных на полимерную подложку, показана возможность их регенерации и повторного использования. Виктор Григорьевич показывает свои умения и навыки работы в различных областях химического синтетического искусства: это и асимметрический органический синтез, и элементоорганический синтез, и полимеризация, и физико-химические методы анализа низко- и высокомолекулярных соединений. Таким образом, высокая квалификация Виктора Григорьевича Десяткина безусловно соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатам химических наук.

Тем не менее, после прочтения автореферата возникают некоторые вопросы:

- 1) На стр. 5 сказано, что «прямое восстановление гидрохлорида метил-L-валината **4b** до ... **5b** происходит с невысоким выходом». Какова причина и почему «прямое восстановление» этилвалината **4a** в **5a** протекает эффективнее? Проводилось ли восстановление **4a** по двухстадийному варианту, каков выход и насколько снижается требуемое количество  $\text{NaBH}_4$ ?
- 2) Почему не удастся провести «click»-реакцию для соединений **7a-c** без метильной группы в узловом положении BOX-лиганда, какова ее роль?
- 3) В табл. 9 (стр. 21) и по тексту (стр. 20) приведены данные о реакции индола с 3-карбоэтоксикумарином, катализируемой  $\text{Vn-BOX}\cdot\text{Cu}(\text{OTf})_2$ , однако в разделе «**получение лигандов**» и на схеме 1 упоминаются только Ph,  $^i\text{Pr}$  и  $^t\text{Bu}$ -замещенные бис(изоксазолины). Откуда был взят бензил-замещенный бис(изоксазолин)? Это коммерчески доступный продукт или он был получен автором по приведенному на схеме 1 методу?

Также имеется и ряд замечаний:

- 1) Виктор Григорьевич использует термин «рециклизация» катализатора и даже включил его в название своей работы, однако, на наш взгляд, это неудачная калька с английского слова «recycling» в оригинале означающая «повторное использование». Русское же слово «рециклизация» подразумевает раскрытие цикла и повторную циклизацию. Может быть в некоторых научных кругах эта терминология и устоялась, тем не менее, по нашему мнению, его использование дезориентирует читателя и лучше применять более привычные термины «регенерация», «реактивация» или «повторное использование».
- 2) В разделе «**научная новизна**» (стр. 3) Виктор Григорьевич пишет, что разработанный им катализатор работает «без потери каталитической активности не менее чем в **трех** циклах», а в табл. 5 на стр.16 убедительно доказывает, что выходы продуктов реакции и, самое главное, энантиоселективность существенно не изменяются и после **пятикратного** использования полимерного комплекса, о чем можно было сообщить и на стр. 3.

Нет необходимости перечислять немногочисленные оформительские огрехи, встречающиеся в автореферате, поскольку они не искажают смысла, но несколько портят общее положительное впечатление. Также автор местами строит длинные трудные для восприятия предложения, часть из которых имеет грамматическое рассогласование.

Высказанные замечания не снижают общую высокую оценку работы, а лишь указывают автору пути дальнейшего совершенствования. По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости работа Десяткина В.Г. соответствует

требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и удовлетворяет пунктам 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а сам автор, безусловно, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «органическая химия».

И.о. директора ФГБУН Иркутского института химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,

д.х.н.

Иванов Андрей Викторович

руководитель группы реагентов  
для микроэлектроники,  
с.н.с. ФГБУН Иркутского института химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,

к.х.н.

Мареев Александр Владимирович

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1  
Тел. (3952) 51-14-31  
E-mail: [irk\\_inst\\_chem@irioch.irk.ru](mailto:irk_inst_chem@irioch.irk.ru)

Подписи Иванова А.В. и Мареева А.В. заверяю:

Ученый секретарь ИИХ СО РАН,

к.х.н.



Комарова Татьяна Николаевна