

ОТЗЫВ

научного руководителя о работе Хорошуновой Юлии Владиславовны

тема диссертационной работы: «Синтез и реакции нитроксильных радикалов пирролидинового ряда со спиро-(2-гидроксиметил)циклопентановыми фрагментами в ближайшем окружении радикального центра»

Хорошунова Ю.В. работает в Лаборатории азотистых соединений с 2016 г., в 2019 защитила дипломную работу по теме «Нитроксильные радикалы со спиро-2'-гидроксиметилциклопентановым фрагментом: синтез и модификация» под руководством к.х.н. Морозова Дениса Александровича. В том же году поступила в аспирантуру НГУ, где обучалась и проводила исследования под моим руководством.

Диссертационная работа является продолжением ранее начатых исследований и посвящена исследованию необычных нитроксильных радикалов пирролидинового ряда с одним или двумя спиро-2-(гидроксиметил)циклопентановыми фрагментами в окружении радикального центра и фиксированным близким расположением гидроксиметильных фрагментов по отношению к нитроксильной группе. Особенности геометрии таких радикалов придают им высокую устойчивость к действию биогенных восстановителей и высокие времена спиновой релаксации неспаренного электрона в диапазоне температур 80-120 К. Такое уникальное сочетание физико-химических свойств этих радикалов делает чрезвычайно заманчивым и актуальным создание на их основе спиновых меток для структурной биологии. Работа Юлии Владиславовны была направлена на поиск методов синтеза таких радикалов и получения их функциональных производных, способных к ковалентному связыванию с биомолекулами.

Важным достижением Хорошуновой Ю.В. является разработка удобного метода синтеза ключевого диспироциклического нитроксильного радикала (1R(S),5R(S),7R(S),8R(S))-1,8-бис[гидроксиметил]-6-азадиспиро[4.1.4.2]тридекан-6-оксила с суммарным выходом более 40% из коммерчески доступных соединений, что делает этот радикал доступным исходным соединением для получения разнообразных производных.

В ходе исследования свойств спироциклических производных Юлией Владиславовной обнаружены примеры необычных превращений в этих системах. Так, оказалось, что из-за близкого расположения гидроксиметильной группы и атома азота пирролидинового цикла активация гидроксигруппы к нуклеофильному замещению приводит к циклизациям и перегруппировкам с образованием пергидроциклопента[2,3]азето[1,2a]пирролов и октагидроциклопента[c]азепинов. Установлено, что окисление спироциклических аминов в нитроксильные радикалы может сопровождаться формальным дегидрированием с образованием спиро-2-(ацетилоксиметил)циклопент-4-еновых производных.

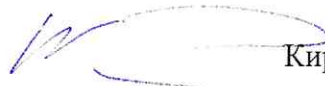
Проведённое Юлией Владиславовной исследование позволило получить нитроксильные радикалы с карбоксильной и сложноэфирной группами в спироциклопентановом фрагменте и показать, что эти радикалы, в отличие от соответствующих диамагнитных производных, склонны к лёгкому изменению конфигурации соседнего асимметрического центра.

Используя реакции алкилирования и ацилирования по атому кислорода спиро-2-(гидроксиметил)циклопентановых фрагментов Хорошуновой Ю.В. удалось получить целый ряд перспективных спиновых меток, показавших высокую устойчивость к восстановлению и повышенные времена спиновой релаксации. По сочетанию этих важных параметров они превосходят все аналоги.

Юлия Владиславовна — талантливый химик-синтетик, прекрасно владеющий методами и приёмами работы в органическом синтезе и физико-химическими методами. Она отличается здоровым перфекционизмом, ответственностью, аккуратностью и пользуется уважением в коллективе. Она неоднократно занимала первые места на конкурсах научных работ молодых учёных НИОХ. Основные положения диссертационной работы были доложены ею на международных и национальных конференциях.

Хорошунова Ю.В. - высококвалифицированный специалист в области синтетической органической химии, её работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сама Юлия Владиславовна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук.

Зав. ЛАС НИОХ СО РАН, к.х.н., доцент



Кириллюк И.А.

27.06.2023

Подпись Кириллюка И.А. заверяю.

Учёный секретарь НИОХ СО РАН



Бредихин Р.А.