

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Устименко Юлии Павловны «Синтез хиральных пинопиридинов, получаемых из оксима пинокарвона», представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3- органическая химия.

Синтез азотсодержащих производных терпена представляет практический интерес, поскольку соединения такого типа потенциально могут найти применение как биологически активные вещества, как лиганды для энантиоселективного металлокомплексного катализа, как материалы при создании хиральных люминесцентных материалов, как реагенты для расщепления рацематов и как соединения для тонкого органического синтеза. Соискателем а-пинен выбран в качестве объекта исследования благодаря тому что бициклический углеводород является одним из распространенным монотерпеновым соединением, выделяемым из растительного сырья в виде обоих энантиомеров. В рецензируемой работе описаны различные методы получения пинопиридинов на базе оксимов пинокарвона и изучена возможность их применения в качестве лигандов при образовании люминесцентных комплексов с лантаноидами. Работа имеет теоретическое и практическое значение. В ходе ее реализации были синтезированы и полностью структурно охарактеризованы новые хиральные 1-арил-1Н-пиразоло[3,4-*b*]пиридины; показаны возможности синтеза пинопиридинов при использовании катализатора Уилкинсона, а также в присутствии палладиевого катализатора, разработаны методы получения хиральных спироциклических соединений. Содержание автореферата хорошо отражает суть выполненных автором исследований, результаты которых опубликованы в 4 статьях в журналах и 8 сообщений в виде тезисов докладов научных конференций.

По оформлению автореферата имеются ряд замечаний, не меняющей общей положительной оценки представленного цикла исследований.

1. Соединение **1** присутствует в схеме 2, но не отмечено номером в тексте автореферата, хотя название его присутствует.
2. В схеме 2 следовало бы унифицировать способ представления продуктов реакции, так при обозначении соединений **3b-e** представлены их полные структурные формулы, а для вещества **3a** указан только радикал.
3. На рисунках 5 и 6 представлены разные длины волн, 300 и 360 нм, соответственно.
4. В схеме 5 не совсем удобно представлена нумерация веществ. Было бы правильнее обозначить производные **6.1-6.8** и обозначить как **6a-g**, а соединения **7.1a-7.8a** как **7a-g**, а вещества **7.1b-7.8b** как **8a-g**.
5. В соединении **7.8** отсутствует в а-положении радикал CH<sub>2</sub>OH. Если в ходе протекания данной реакции происходит его элиминация, то это не объяснено в тексте.
6. На странице 11, под схемой 4 указано, что «при взаимодействии оксима... с небольшим избыtkом... алкинов **6...** достигается полная конверсия..., а при масштабировании ... выход достигает 50%». Не ясно для всех ли алкинов справедливо это утверждение, а если да, то почему представлены совершенно другие выходы на схеме 4.
7. На странице 12 выход соединения **7.3a** при одних и тех же условиях один раз указывается как 10%, а ниже как 15%.
8. На странице 13 говорится о том, что реакцию проводят при 100°C в ацетонитриле на воздухе, однако температура кипения ацетонитрила не выше 82 °C.
9. Не совсем ясно, каким образом можно определить выход реакции, используя ЯМР спектроскопию. Данный способ указан в таблицах 2,3,4 и др.
10. На странице 14, в последнем абзаце об образовании целевого продукта **11a**, однако речь при этом идет о веществе **12a**.
11. Также в таблице 4 указаны в аннотации к ней условия под грифом <sup>[a]</sup>, при этом данное обозначение отсутствует в самой таблице

12. В схеме 8 под структурами исходных реагентов указаны выходы, при этом понятно, что имел в виду автор, однако такое оформление не совсем правильно. Кроме того в схеме необходимо было указать, реагентами были вещества **11a-o**, а не просто **11**, и продукты соответственно **12a-o**.
13. На странице 18, в первом абзаце опечатка в указаниях значений молекулярных пиков для частиц  $C_{11}H_{17}NO$  и  $C_7H_7O_2$ . В обоих случаях указаны значения 179,13.
14. На странице 21 в тексте указан выход продуктов на резорцине – 75%, а в схеме – 70%.

Следует отметить, что все замечания относятся к оформлению автореферата и не уменьшают научную ценность проведенных исследований. Сама работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Устименко Юлия Павловна - заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Макаев Флюр Зайнутдинович, профессор, доктор хабилитат химических наук (143.01-Органическая химия, 143.04-Биоорганическая химия),  
Заведующий лабораторией органического синтеза  
Институт химии, Министерство образования и исследований Молдовы  
MD-2028, Академiei 3, Кишинев, Молдова  
контактный телефон: +373 22 7271 123  
e-mail: [ichem@asm.md](mailto:ichem@asm.md)

Я, Макаев Флюр Зайнутдинович, согласен на включение в аттестационное дело и их дальнейшую обработку моих персональных данных, необходимых для процедуры защиты диссертации Устименко Юлии Павловны исходя из нормативных документов Правительства, Минобороны и ВАК, в том числе на размещение их в сети Интернет на сайте НИЦЧ СЦ РАНб на сайте ВАКб в единой информационной системе.

*Флюр*

Сукман Наталья Степановна, доктор химических наук (143.01-Органическая химия)  
Старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза  
Институт химии, Министерство образования и исследований Молдовы  
MD-2028, Академiei 3, Кишинев, Молдова  
контактный телефон: +373 22 7271 123  
e-mail: [ichem@asm.md](mailto:ichem@asm.md)

*Наталья*

Я, Сукман Наталья Степановна, согласна на включение в аттестационное дело и их дальнейшую обработку моих персональных данных, необходимых для процедуры защиты диссертации Устименко Юлии Павловны исходя из нормативных документов Правительства, Минобороны и ВАК, в том числе на размещение их в сети Интернет на сайте НИЦЧ СЦ РАНб на сайте ВАКб в единой информационной системе.

Контактные данные:

телефон : + 37322 739 758  
факс : + 37322 739 954  
e-mail : [fliur.macaev@ichem.md](mailto:fliur.macaev@ichem.md)  
и [nicheli@yandex.ru](mailto:nicheli@yandex.ru), [natalia.sucman@ichem.md](mailto:natalia.sucman@ichem.md)  
web : <https://ichem.md/en/laboratory-organic-synthesis>

Подпись Макаева Ф.З. и Сукман Н.С. заверено

Ученый секретарь Института химии  
доктор химических наук

Дата: 19 ноября 2021 года



Коку М.