

Отзыв

на автореферат диссертации *Устименко Юлии Павловны*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез хиральных пинопиридинов, получаемых из оксима пинокарвона», по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Разработка новых методов синтеза хиральных азотсодержащих гетероциклов на основе терпенов является одним из актуальных направлений органической химии. В этом контексте интересны пинопиридины, получаемые из альфа-пиненов, продуктов возобновляемого растительного сырья. На сегодняшний день актуальны работы, направленные на расширение синтетических подходов с привлечением доступных природных субстратов. Именно поэтому целью данной диссертационной работы стала разработка методов синтеза новых хиральных пинопиридинов из оксима пинокарвона.

Практическая значимость выполненного исследования заключается в разработке методик синтеза новых хиральных нопинан-аннелированных пиридинов, интересных в качестве хиральных полидентатных лигандов для катализаторов асимметрического синтеза.

Научной новизной работы является разработка общего метода синтеза пиразоло[3,4-*b*]пиридинов путем конденсации оксима пинокарвона с 1-арил-1*H*-пиразоло-5-аминами при катализе солями железа(III) и микроволновой активации, что позволило синтезировать и охарактеризовать новые хиральные 1-арил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридины. Кроме того, показана возможность синтеза пинопиридинов конденсацией оксима пинокарвона с алкинами с использованием катализатора Уилкинсона и конденсацией *O*-метилового эфира оксима пинокарвона со стиrolами в системе PdCl₂/AgNO₃/MeCN. Проведена палладий-катализируемая реакция кросс-сочетания *O*-метилового эфира оксима пинокарвона с арилгалогенидами и выявлена перегруппировка пинанового фрагмента в 2,4,4,5-тетраметициклогекса-2,5-диен. Разработаны также методы сборки новых хиральных спироциклов, построенных из фрагментов дипинодиазафлуорена и замещенных ксантенов.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также тезисах 8 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

По тексту автореферата имеется ряд замечаний и пожеланий.

1) Соотнесение сигналов региоизомеров **7** только по данным квантовохимических расчетов недостаточно надежно и должно быть подтверждено корреляционными ЯМР экспериментами, например, ¹³C-¹H НМВС.

2) При обсуждении палладий-катализируемого алкенирования эфиров оксимов (Схема 6) целесообразно приводить выходы продуктов с учетом конверсии исходных соединений, поскольку это позволит лучше сопоставить степень протекания основной и побочных реакций и оценить предложенный автором подход к синтезу пинопиридинов.

3) Вывод о потере активной формы катализатора из-за отсутствия повышения выхода продукта **12a** при увеличении времени реакции выше 72 ч (с. 15-16) неочевидный, поскольку оно может быть обусловлено завершением конверсии исходных соединений после 72 ч реакции, а выход целевого продукта при порционной загрузке катализатора может повышаться в результате минимизации побочных реакций, протекающих при более высокой концентрации катализатора (при однократной загрузке).

4) Не обсуждаются причины низких выходов или отсутствия продуктов спироциклизации (с. 21) и кросс-сочетания (2-амино и 4-нитрозамещенные арилыдиоды, с. 16).

5) Встречаются грамматические и стилистические неточности: «диазофлуренонов» (с. 4), «наиболее оптимальным» (с. 15), «Наилучший выход...привело к увеличению выхода» (с. 15).

Перечисленные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Устименко Ю.П., которая выполнена на высоком методическом и стилистическом уровне.

Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора можно заявить, что **цель** работы автором **достигнута**, а соответствующие ей **задачи выполнены**.

В заключение надо отметить, что диссертация Устименко Ю.П. выполнена в актуальной области органической химии на высоком современном теоретическом и экспериментальном уровне. На основании проведенного анализа можно заявить, что представленная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (ред. от 11.09.2021), а ее автор, Устименко Юлия Павловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

кандидат химических наук по
специальности 02.00.03 – органическая
химия,

научный сотрудник лаборатории химии
каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова –
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН

420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8,

Тел.: +78432727394

E-mail: antonm@iopc.ru



к.х.н., Муравьев Антон Андреевич

Согласен на включение в аттестационное
дело и дальнейшую обработку моих
персональных данных, необходимых для
процедуры защиты диссертации
Устименко Юлии Павловны исходя из
нормативных документов Правительства,
Минобрнауки и ВАК, в том числе на
размещение их в сети Интернет на сайте
НИОХ СО РАН, на сайте ВАК, в единой
информационной системе



Муравьев Антон Андреевич

12.11.2021

