

## ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Ю.П.Устименко «Синтез хиральных пинопиридинов, получаемых из оксима пинокарвона», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук (специальность 1.4.3-«Органическая химия»).

Диссертационная работа Ю.П.Устименко посвящена важной проблеме, во все времена стоящей перед химиками-органиками: разработке новых синтетических подходов к утилизации природных соединений, относящихся к возобновляемому органическому сырью.  $\alpha$ -Пинен и его производные являются одними из самых перспективных исходных соединений для построения молекул новых производных различного назначения.

В диссертации исходным соединением для синтеза новых хиральных соединений служил оксим пинокарвона. Диссертантом были разработаны методы, основанные на реакции этого соединения с различными 5-аминопиразолами как в конвекционных условиях, так и при микроволновом нагреве. Показано, что результатом этих реакций является образование пинопиридинов, причем энантиомерная чистота продуктов реакции определяется таковой у исходных соединений. Для одного из этих пинопиридинов в ИНХ СО РАН удалось получить комплексы с европием, тербием и самарием, а затем доказать, что эти комплексы обладают люминисцентными свойствами.

В главе 2 для синтеза пинопиридинов были использованы реакции каталитической С-Н активации. Взаимодействием оксима пинокарвона с алкинами в присутствии катализатора Уилкинсона были получены различные пинопиридины, с образованием равных количеств двух региоизомеров. Там же диссертантом описана разработанная им эффективную каталитическую систему на основе соединений палладия, которая позволяет получать 2-арилзамещенные пинопиридины взаимодействием метилового эфира оксима пинокарвона с различными стиrolами. Определены оптимальные условия для протекания этой реакции.

В то же время обнаружено, что реакция метилового эфира оксима пинокарвона с ароматическими соединениями в присутствии палладия или ацетата палладия протекает с неизвестным ранее раскрытием 4-х членного цикла пинанового фрагмента и образованием арилированного и изомеризованного продукта. Изучено влияние различных факторов на протекание этой реакции. На основании исследования реакционного процесса методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI-HRMS) диссертантом предложен механизм этих реакций, ключевым моментом которого является внедрение палладия по связи C1-C7 пинанового фрагмента.

С целью конструирования ароматических донорно-акцепторных спиро-связанных систем, конденсацией дипинодиазафлуоренона с одно- и двухатомными фенолами и

нафтолами синтезированы новые хиральные гибридные пинопиридины, молекулы которых содержат спироциклическое ядро спиро[циклопента[1,2-b:5,4-b']дипиридин-5,9'-ксантена].

Разработанные диссертантом методы надежны, хорошо воспроизводимы и обеспечивают высокий выход целевых продуктов. Несомненным достоинством работы является широта охвата проблемы, включающая установление механизма изучаемых реакций. Автор умело применяет комплекс современных физико-химических методов исследования, что характеризует Ю.П.Устименко, как самостоятельного квалифицированного исследователя с творческим потенциалом.

В целом представленная работа производит впечатление законченного исследования, выполненного с высоким профессионализмом и ответственностью. Выводы в работе соответствуют материалу и поставленной цели.

Имеется ряд замечаний по поводу содержания и оформления автореферата:

Чем вызван «особый» интерес к пинопиридиновым соединениям, из текста автореферата не следует. На стр. 5. отмечается, что эти соединения «представляют большой интерес в качестве хиральных полидентатных лигандов для построения перспективных катализаторов асимметрического органического синтеза», но ни обоснования этого утверждения, ни его проверки или укрепления в тексте автореферата не имеется.

В главе 1, посвященной синтезу нопинан-аннелированных производных пирозолопиридинов очень много работы сделано для установления энантиомерной чистоты конечных соединений, включая разделение энантиомеров на хиральных колонках в ГХ и ВЭЖХ. Представляется, что если бы такая чистота была проверена у исходных продуктов до их введения в реакцию, затраты многих из усилий удалось бы избежать. Кстати, из текста автореферата не следует объяснения того факта, что различные партии исходного оксима пинокарвона отличаются по соотношению энантиомеров.

Содержание главы 2.3 не вполне отвечает теме диссертации, заявленной в её названии.

К качеству текста автореферата практически нет замечаний. Единственная обнаруженная опечатка в слове «арелированного» на стр 14.

Эти замечания не снижают ценности полученных результатов и значимости проведенного исследования. В целом, научный уровень исследований, объем и полученные результаты работы «Синтез хиральных пинопиридинов, получаемых из оксима пинокарвона» полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Устименко Юлия Павловна заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3-  
«Органическая химия».

С.н.с. лаборатории молекулярных биотехнологий  
Новосибирского института цитологии  
и генетики СО РАН

к.х.н.

23 ноября 2021 г.

Н.М.Слынько

Подпись к.х.н. Н.М.Слынько заверяю.

Ученый секретарь ИЦиГ СО РАН

к.б.н.



Г.В.Орлова