

Отзыв

на автореферат диссертации Горбунова Александра Николаевича

«Триазолсодержащие каликсарены: особенности синтеза и рецепторные свойства»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.03-органическая химия.

Исследования, связанные с предорганизацией нескольких рецепторных групп на единой молекулярной платформе и изучением свойств полученных полифункциональных производных, представляют одно из бурно развивающихся направлений супрамолекулярной химии. Каликсарены, благодаря уникальным конформационным свойствам, являются исключительно удобной платформой для целенаправленного конструирования рецепторов различной природы. Синтез новых селективных комплексообразователей в ряду каликсаренов является особенно актуальным как в свете поиска и создания эффективных сенсорных соединений, так и разработки нетоксичных средств целевой доставки лекарственных препаратов при диагностике и терапии различных заболеваний.

Диссертационная работа Горбунова Александра Николаевича посвящена изучению катализируемого Cu(I) циклоприсоединения азидов к алкиновым производным каликсаренов. Образующиеся в таких реакциях 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазолы являются удобными линкерами для закрепления в макроциклах функциональных и рецепторных групп различной природы. Целью работы было детальное изучение особенностей протекания реакций циклоприсоединения для каликсаренов, содержащих различное число пропаргильных групп, расширение спектра доступных триазолсодержащих соединений, а также изучение рецепторной активности полученных соединений в отношении некоторых катионов металлов.

В ходе решения поставленных задач диссертантом была получена большая серия новых триазольных производных на основе классических каликс[4]- и каликс[6]аренов в различных конформациях, содержащих на нижнем ободе сложноэфирные, бензильные, фенильные, нафталильные, пиреновые заместители а также защищенные пептидные фрагменты. В ходе проведения синтеза для некоторых триазолов была обнаружена необычная селективность и установлены факторы, влияющие на неё. Для изучения механизма селективного образования олиго(триазолов) автором были привлечены квантово-химические расчеты и предположен эффективный внутримолекулярный перенос ионов меди, в качестве движущей силы этого процесса. Выявленная в работе взаимосвязь между структурными особенностями ацетиленовых субстратов, условиями проведения реакции и селективностью присоединения азидов к пропаргилированным каликсаренам, по словам автора, позволит осуществлять дизайн новых макроциклов и полимеров с прогнозируемой степенью модификации.

Диссертантом был разработан новый неизвестный ранее подход к синтезу целого ряда триазолсодержащих сульфированных макроциклов, которые, благодаря своей малой токсичности и водорастворимости, а также наличию в своем составе флуорофорных и рецепторных групп, могут оказаться перспективными для биомедицинского применения. На следующем этапе работы методом флуориметрического титрования диссертант исследовал способность некоторых соединений (в частности нафталильных и пиреновых замещенных триазолов) связывать катионы металлов и определил константы устойчивости комплексов этих соединений с некоторыми ионами переходных металлов. Путем привлечения методов ЯМР ^1H и спектроскопии кругового дихроизма автору удалось более детально изучить комплексообразование триазольных производных,

содержащих пептидные фрагменты, с ионами меди и свинца. В случае медных комплексов триазолсодержащих п-сульфокаликс[4]аренов диссертант получил экспериментальное подтверждение строения комплексов благодаря полученным данным рентгеноструктурного анализа, согласно которым ион переходного металла оказался стабилизированным не сульфонатными, а триазольными фрагментами молекулы.

В заключительной главе автор делает попытку оценить рецепторные свойства полученных соединений по отношению к различным d-ионам, а также к иону Pb^{2+} с использованием различных методов. К сожалению, здесь автор не проводит взаимосвязи анализа рецепторных свойств полученных каликс[4]аренов с их структурой и наличием тех или иных функциональных групп, что было бы весьма полезно для дальнейшего целенаправленного дизайна новых рецепторов. Автор никак не комментирует отклонения от ряда Ирвинга-Уильямса, в частности, для комплексов состава 1:1 с соединением 73 (Таблица 4).

В целом, квалификационная работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. По объему, значимости и новизне полученных результатов она, несомненно, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Горбунов Александр Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Судакова Светлана Наилевна,
к.х.н., научный сотрудник лаборатории
физико-химии супрамолекулярных систем
ИОФХ им. А.Е.Арбузова Каз НИЦ РАН, 420088, Казань, ул.Арбузова, д.8,
т.+79053189998, e-mail: Sudakova@ioprc.ru

Судакова С.Н.

02.11.2016

