

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Горбунова А.Н. на тему: «Триазодсодержащие каликсарены: особенности синтеза и рецепторные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Поиски способов предорганизации нескольких рецепторных групп и изучение свойств полученных при этом полифункциональных производных уже в течение длительного времени активно и успешно проводятся в Лаборатории макроциклических рецепторов Кафедры химии нефти Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова. Эти исследования представляются особенно важными в связи с высокой эффективностью и селективностью созданных полифункциональных рецепторных/сенсорных (супра)молекулярных систем, а также с настоятельной необходимостью обнаружения и определения заряженных и нейтральных субстратов, повышением эффективности и селективности катализаторов, поиском нетоксичных средств доставки контрастных веществ и лекарственных препаратов при диагностике и терапии различных заболеваний и т.д.

Использование молекулярных платформ каликсаренов открывает широкие возможности для комбинирования и пространственной предорганизации нескольких (различных) рецепторных функций. Открытая и разработанная в течение последнего десятилетия реакция катализируемого Cu(I) циклоприсоединения азидов к алкинам (CuAAC) открыла путь к 1,4-дизамещенным 1,2,3-триазолам, которые оказались очень удобными линкерами для закрепления в макроциклах функциональных и рецепторных групп различной природы. Несмотря на значительное число публикаций о получении триазолсодержащих каликсаренов, влияние предорганизации нескольких азидных/ацетиленовых групп в каликсаренах на ход реакций (CuAAC) к началу проведения рецензируемой работы было практически не изучено.

Диссертационная работа Горбунова А.Н. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Автор синтезировал более 100 новых соединений, надёжно установив их структуры. Весьма сложные синтезы характеризуют автора как опытного химика-синтетика. С другой стороны впечатляет широкое и свободное использование различных физических и спектроскопических методов исследования.

Для решения поставленных задач автор грамотно использовал методы рентгеноструктурного анализа, спектроскопии кругового дихроизма, флуорометрического и УФ-спектрофотометрического титрования, и очень широко – комплекс современных



экспериментов ЯМР, включая двумерные методики гомо- и гетероядерной корреляции. Корректность расшифровки спектров соединений и правильность отнесения сигналов не вызывает сомнения. Интерпретация полученных в ходе экспериментальной работы данных проведена вполне профессионально и свидетельствует о том, что автор является вполне профессиональным исследователем в области органической химии. Основные результаты, полученные Горбуновым А.Н. сводятся к следующим положениям:

Обнаружено, что реакции CuAAC пропаргилированных по нижнему ободу каликсаренов с азидами приводят к получению широкой серии новых триазольных производных каликсаренов, содержащих флуорофорные и дополнительные рецепторные группы.

Обнаружена беспрецедентная селективность протекания реакций CuAAC между пропаргилированными каликсаренами и азидами, взятыми в недостатке: при отсутствии конформационных ограничений в реакции с азидами в первую очередь вступают все доступные ацетиленовые группы одной молекулы.

Исследованы (экспериментально и теоретически) наиболее вероятные причины селективного протекания реакций CuAAC с участием пропаргилированных каликсаренов. Установлено, что каликсарены, содержащие одновременно ацетиленовые и триазольные фрагменты, не являются каталитически активными интермедиатами при образовании олиготриазольных производных. Предложен и использован для интерпретации экспериментальных данных способ оценки эффективности внутримолекулярного переноса реакционного центра в ходе каскада реакций CuAAC, определяющего селективность процесса.

Разработан новый, эффективный и универсальный, способ химической модификации водорастворимых *n*-сульфокаликсаренов, включающий пропаргилирование гидроксильных групп на нижнем ободу и введение полученных ацетиленовых производных в реакции CuAAC с различными азидами. Получена серия триазольных производных *n*-сульфокаликсаренов, содержащих флуорофорные и рецепторные группы.

В результате исследований ионофорной активности синтезированных соединений выявлена способность олиготриазольных сайтов каликсаренов связывать катионы переходных металлов и свинца. Показано, что триазольные фрагменты в молекулах каликсаренов могут функционировать в составе гетеродитопных рецепторов и обуславливать их различную активность при взаимодействии с парами катионов.

Результаты работы Горбунова А.Н. опубликованы в престижных международных журналах, полученные выводы полностью соответствуют поставленным задачам. Результаты, полученные диссертантом, могут быть использованы в таких научно-

образовательных центрах, как МГУ им. М.В.Ломоносова, СПбГУ, РХТУ им. Д.И.Менделеева, Московском Технологическом Университете (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ), ИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова, ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, ИБХФ РАН им. Н.М.Эмануэля, и др.

Ценность диссертационной работы Горбунова А.Н. несомненна. Она характеризуется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем и соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы - Горбунов А.Н. – заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Начальник лаборатории

спектральных исследований

Государственный научный центр Российской Федерации,

Акционерное общество «Государственный

научно-исследовательский институт химии

и технологии элементоорганических соединений»,

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник

Москва, 105118, ш. Энтузиастов, 38

e-mail [kisin@eos.su](mailto:kisin@eos.su) тел +7 (495) 673-59-70

Кисин Александр Вадимович

Подпись А.В. Кисина заверяю.

Ученый секретарь ГНЦ РФ АО «ГНИИХИМОС»

кандидат химических наук Сахаровская Галина Борисовна

07 ноября 2016 г.

