

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Масленниковой Веры Ивановны  
на диссертационную работу Горбунова Александра Николаевича  
«Триазолсодержащие каликсарены: особенности синтеза и рецепторные свойства»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.03 – органическая химия.

**Актуальность работы.** Дизайн молекулярных рецепторов, на основе которых можно моделировать функции природных объектов, создавать уникальные по своим свойствам комплексообразователи и самоорганизующиеся системы – это одна из фундаментальных проблем современной органической химии. Большими возможностями при ее решении обладают каликсарены, что обусловлено легкостью модификации этих соединений различными функциональными группами и возможностью иммобилизации макроцикла в определенной конформации. Закрепление на каликсареновой платформе с заданной конфигурацией макроцикла различных ионофорных/флуорофорных функциональных групп позволяет целенаправленно конструировать молекулярные композиции, отличающиеся по предорганизации, размеру и свойствам, обладающие различной эффективностью и селективностью связывания субстратов, что делает возможным регулирование рецепторных/сенсорных свойств супрамолекулярной системы в целом. Таким образом поиск новых препаративных или оптимизация известных методов синтеза полифункциональных производных каликсаренов, отличительной особенностью которых является наличие предорганизованных многоточечных центров связывания, является проблемой актуальной и своевременной.

**Целью** рецензируемой работы было всестороннее изучение катализируемого Cu(I) циклоприсоединения азидов к алкинам (CuAAC) с участием каликсаренов, содержащих различное число пропаргильных групп; селективный синтез производных каликсаренов, несущих дополнительные функциональные группы в триазольных сайтах на нижнем ободе макроцикла; изучение рецепторной активности полученных соединений в отношении катионов ряда металлов.

Диссертационная работа написана в традиционной форме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения собственных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (221 наименование). Литературный обзор включает в себя три раздела, в первом из которых проанализированы литературные данные по синтезу триазолсодержащих каликсаренов в реакциях алкилирования и CuAAC. Второй раздел посвящен каликсареновым молекулярным рецепторам и сенсорам

с триазольным сайтом связывания, в третьем рассматриваются способы получения и рецепторные свойства *n*-сульфокаликсаренов.

Литературный обзор логично систематизирован и хорошо изложен. Приведенные данные, несомненно, были полезны автору при формулировании целей исследования, помогают читателю оценить достижения и указывают на нерешенные проблемы в этой важной и интересной области органической химии. Сведения, представленные в литературном обзоре, демонстрируют большой потенциал полимодифицированных каликсаренов с заданными природой, количеством и расположением функциональных групп как базисной платформы для создания супрамолекулярных конструкций с уникальными рецепторными свойствами.

Основополагающей частью работы являются два раздела, посвященные синтезу триазолсодержащих *n*-*трет*-бутил- и *n*-сульфокаликсаренов из пропаргиловых эфиров каликс[4]- и каликс[6]аренов в реакциях CuAAC. Следует отметить значительный объем проведенной автором работы по поиску наиболее эффективных подходов и оптимальных условий получения целевых соединений. В частности, диссертантом впервые разработан метод синтеза водорастворимых триазолсодержащих *n*-сульфокаликсаренов, включающий синтез пропаргиллированных производных и их последующее введение в реакции CuAAC с различными азидами. Большое внимание в работе уделено изучению особенностей протекания реакций CuAAC пропаргиллированных каликсаренов. Автором обнаружено, что селективность указанных процессов зависит от пространственного расположения ацетиленовых фрагментов на каликсареновом остове и остаточной конформационной подвижности молекул. В реакцию с азидами, взятыми в недостатке, в первую очередь вступают все доступные ацетиленовые группы одной молекулы олигопропаргил-каликсарена. Экспериментальное и теоретическое исследование наиболее вероятных причин обнаруженного явления позволило предположить, что в качестве процесса, обуславливающего каскадный характер и селективность протекания реакций CuAAC, выступает эффективная передача двух атомов меди от вновь образованного двуядерного триазолидного медного комплекса к вступающей в реакцию CuAAC конформационно доступной пропаргильной группе той же молекулы каликсарена.

Большой интерес представляет раздел, демонстрирующий значительный потенциал применения триазолсодержащих каликсаренов. С использованием методов флуориметрического и УФ-спектрофотометрического титрования, спектроскопии ЯМР и КД, РСА диссертантом было показано, что предорганизованные фрагменты замещенных триазолов формируют рецепторные сайты на нижнем ободе каликсаренов, которые могут эффективно связывать катионы металлов в органических растворителях и водных

растворах, и способны функционировать в качестве гетеродитопных катионных рецепторов.

В ходе экспериментальной работы автором получено значительное число (73) неописанных ранее в литературе конформационно предорганизованных производных каликсаренов, содержащих нефункциональные, рецепторные и флуорофорные группы в триазольных гетероциклах. Для их идентификации были успешно использованы данные масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР на различных ядрах и рентгенодифракционного исследования.

Работа Горбунова А.Н. значительна по объему экспериментального материала. Результаты экспериментов и их интерпретация автором полностью согласуются с представлениями современной органической и супрамолекулярной химии. Таким образом, достоверность выводов и рекомендаций не вызывает сомнений. Проведенные автором исследования и полученные при этом результаты отличаются новизной и оригинальностью. Они представляют несомненный интерес как в теоретическом аспекте, так и для практического целенаправленного синтеза гетеромодифицированных каликсаренов с ценными прикладными свойствами.

Диссертационная работа грамотно написана, хорошо оформлена и лишена существенных недостатков.

Вместе с тем по тексту работы имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Стр. 35: схема 33, при расшифровке заместителей в соединениях **146-151** колонка X=H не нужна, ибо других X там нет; схема 34, при расшифровке заместителей в соединениях **160, 161** вместо R должно быть X.
2. Стр. 44: фраза «*n*-сульфокаликсарены широко изучены в качестве рецепторов» ничем не подтверждена, надо было привести ссылки на обзоры по этой тематике.
3. Чем объясняется использование различных карбонатов при пропаргилировании *n*-*трет*-бутилкаликсаренов, например, схемы 9, 10 (стр. 66)?
4. Стр. 66: в тексте: «Свободные гидроксильные группы каликсарена **30** были проалкилированы пропаргилбромидом в присутствии гидрида натрия в диметилформамиде...», на соответствующей тексту схеме 10 указаны другие условия (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ацетонитрил). Чему верить?
5. Экспериментальная часть, стр.156.: указано, что соединение **34** получали согласно методике А, но не уточнен метод выделения, переосаждение или хроматография.
6. Экспериментальная часть, стр 186: соединение **87** «получали как основной продукт реакции... согласно Методике А». Что означает эта фраза?

Отмеченные замечания не снижают общего высокого уровня работы.

В целом, представленное к защите научно-квалификационное исследование вносит существенный вклад в развитие химии калликсаренов, ароматических соединений, а также макроциклической, координационной и супрамолекулярной химии.

Таким образом, рецензируемая работа представляет собой законченное научное исследование и является практически значимой. Автореферат и статьи, опубликованные в научных журналах из списка ВАК, достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Горбунов Александр Николаевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

профессор кафедры органической химии  
Института биологии и химии  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Московский педагогический  
государственный университет»,  
доктор химических наук (специальность  
02.00.03 –  
органическая химия), профессор

Масленникова Вера Ивановна

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ГСП-1, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1  
e-mail: [vmaslennikova@mail.ru](mailto:vmaslennikova@mail.ru)  
тел.: 8(499)2465453

10.11.2016 г.



В диссертационный совет Д 501.001.97  
при Федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова»  
от профессора кафедры органической химии  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Московский педагогический  
государственный университет»,  
доктора химических наук  
Масленниковой Веры Ивановны

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Горбунова Александра Николаевича на тему: «Триазолсодержащие каликсарены: особенности синтеза и рецепторные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Масленникова Вера Ивановна, гражданка РФ.
2. Доктор химических наук (02.00.03), профессор.
3. Основное место работы, должность:  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», профессор кафедры органической химии.
4. Адрес места работы:  
119991, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д.1, стр. 1, ГСП-1;  
Тел. +7(499)246-54-53;  
e-mail: vmaslennikova@mail.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
  1. 5. О.С.Серкова, А.В. Бурихина, Л.К. Васянина, О.С. Куприна, В.И. Масленникова, Э.Е.Нифантьев / Предорганизованные олиго-модифицированные резорцинареновые лиганды. Синтез, структура, комплексообразование. // Журн. общ. химии. 2014. Т.84. № 4. С. 670-678.
  2. Д.В. Тарасенко, О.С.Серкова, И.И. Левина, О.А. Бегмырадова, В.И. Масленникова / Комплексообразование тиосодержащих динафтилметанов с солями Pd и Nd. // Журн. общ. химии. 2015. Т.85. № 10. С. 1752-1754.

3. Dmitrii V. Tarasenko, Olga S. Serkova, Larisa K. Vasyanina and Vera I. Maslennikova / Newman-Kwart O→S Rearrangement of Di- and Tetra(thiocarbamoyl)-dinaphthylmethanes and octa(thiocarbamoyl)-resorcinarenes. // Tetrahedron Letters 2016. Vol. 57. P. 177-180.
4. В.В. Глушко, О.С. Серкова, И.И. Левина, В.И. Масленникова. / Тетра(О-ацетил)тетра(О-фосфато)тетра(С-нафтил)каликс[4]резорциарен. Синтез, рецепторные способности по отношению к органическим аминам. // Журн. орг. химии. 2016. Т. 52. № 1. С. 119-123.
5. A.V. Burikhina, O. S. Serkova, D. V. Tarasenko, I. I. Levina, A. V. Gorlova, V. I. Maslennikova / Reactions of resorcinarene with *N,N*-dimethylcarbamoyl and *N,N*-dimethylthiocarbamoyl chlorides: factors affecting the process performance // ARKIVOC. 2016 (iii). P. 325-338.
6. Серкова О.С., Тарасенко Д.В., Васянина Л.К., Сташ А.И., Масленникова В.И. / Трансформация арилтиокарбаматов в циклические дисульфиды // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 7. С. 1779-1783.

Доктор химических наук, профессор



В.И. Масленникова

