

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Мохаммеда Мохаммеда Самира Мохаммеда
**«НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ-И
1,2,3-ТРИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»**,
представленную на соискание степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Разработка новых эффективных методов синтеза гетероциклических соединений является одной из важнейших задач современной органической химии, благодаря возможности применения таких структур в медицинской и фармацевтической химии, а также в области химии материалов. Важным моментом является возможность формирования различных комбинаций гетероциклических структур, что может позволить существенно расширить их архитектуру, а также влиять на физико-химические свойства. 1,2,3-триазолы и их производные всегда были объектом особого внимания химиков-синтетиков благодаря широкому спектру их применения, синтетической доступности и уникальным физико-химическим характеристикам. Кроме того, 1,2,3-триазолы нашли широкое применение в области медицинской химии. При этом, разработка новых подходов для синтеза 1,2,3-триазол по-прежнему привлекает значительный интерес исследователей, при этом значительный упор делается на подходы с использованием методов зеленой химии. В связи с этим можно утверждать, что разработка гетероциклических каркасов на основе 1,2,3-триазола, включающих в свой состав различные гетероциклические и ароматические фрагменты, является актуальной задачей. **Научная новизна и теоретическая значимость работы** заключается в том, что были синтезированы аза-аналоги флуоресцентного красителя (1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензол), а также производные с адаптирующей структурой, содержащих фрагменты трифенилена, пирена и фрагменты 1,3,4-оксадиазол-замещенного бензола с помощью «клик»-реакций и в условиях механосинтеза. Предложенный подход в условиях шарового измельчения в отсутствие растворителя и предвнесенного катализатора показал большую эффективность.

Оценка содержания диссертации. Диссертация изложена на 123 страницах и содержит все необходимые формальные разделы – введение, обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований, методики проведения экспериментов и описание физико-химических характеристик синтезированных соединений, заключение и список использованных литературных источников из 162 наименований.

Во **Введении** автор формулирует актуальность темы исследования и степень ее разработанности; приводит цель работы; научную и теоретическую новизну и практическую значимость; положения, выносимые на защиту.

Первая глава работы Обзор литературы начинается с краткого описания основных синтетических подходов к 1,2,3-триазолам, полученных с

использованием реакций азид-адкинового циклоприсоединения, а также их возможность практического применения. В следующем разделе приведено краткое описание способов получения 1,3,4-оксадиазолов и возможность их практического применения. Далее следует подробное описание имеющихся в литературе методов синтеза гибридных соединений, содержащих 1,3,4-оксадиазолы и 1,2,3-триазолы, а также 1,2,3-триазолов на основе полиэтиленгликоля и других гибких линкеров, в том числе и возможность их практического применения. Таким образом, литературный обзор содержит множество ссылок на работы, опубликованные за последние 10 лет, достаточно полно отражает текущее состояние исследований в этой области и позволяет оценить современное состояние, актуальность и перспективность данного направления.

Цель диссертационной работы – является направленный синтез хемосенсоров-флуорофоров ряда 1,3,4-оксадиазола и/или 1,2,3-триазолов, содержащих флуорофорные группы на основе полициклических ароматических углеводов, изучение фотофизических свойств данных соединений и их сенсорного отклика на присутствие электрон-дефицитных аналитов: нитросодержащих (взрывчатых) веществ, а также катионов металлов.

В главе Результаты и обсуждение приведены собственные исследования диссертанта и рассмотрено все многообразие проведенных им превращений. Глава состоит из нескольких разделов, а именно, синтетическая часть и исследование фотофизических свойств полученных соединений.

Синтетическая часть диссертационной работы включает данные по разработке методов синтеза 1,2,3-триазолов с использованием «клик»-реакций. Также был осуществлён синтез 1,2,3-триазолов в условиях механосинтеза в шаровой мельнице в отсутствие растворителя и катализатора. Следует отметить, что механосинтез 1,2,3-триазолов показал большую эффективность, в сравнении с классическим методом «клик»-реакции. Используя данную синтетическую стратегию автором были получены флуоресцентные 1,2,3-триазолы сопряженные с аза-циклами и содержащие в своем составе аннелированные ароматические фрагменты, а также 1,2,3-триазолы содержащие в своём составе линкеры на основе полиэтиленгликоля. Большой и обстоятельной по объему является часть диссертации, посвященная исследованиям фотофизических свойств полученных соединений. В частности, были исследованы флуоресцентные свойства полученных соединений. Для соединений определены области поглощения и люминесценции, рассчитаны квантовые выходы, сдвиги Стокса. втором проведен анализ влияния структуры и заместителей на проявляемые оптические характеристики. Обнаружена эффективность некоторых полученных соединений бис-1,2,3-триазолов типа для селективного «*turn-off*» обнаружения катионов металлов и нитросоединений в растворах. Также продемонстрирована чрезвычайно высокая эффективность пирен-замещенных бис-1,2,3-триазолов для обнаружения трудно детектируемого тетранитропентаэритрита.

Автором было убедительно показано, что синтезированные соединения представляют несомненный интерес в качестве флуоресцентных датчиков для обнаружения как катионов металлов, так и различных нитроароматических соединений.

В Экспериментальной части представлены общие и конкретные методики синтеза веществ и полное описание их физико-химических и спектральных характеристик. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Для подтверждения структуры полученных соединений привлечены современные методы физико-химического анализа, включая ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию и элементный анализ.

В заключении диссертации представлены выводы, основанные на полученных экспериментальных данных, сформулированы перспективы работы.

Автореферат и опубликованные работы (3 статьи в рецензируемых научных журналах и рекомендованных диссертационным советом УрФУ, в том числе 3 статьи в журналах входящих в международные базы Scopus и Web of Science, 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях), полно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

В целом, работа производит очень хорошее впечатление, логично организована и понятно написана. Исследования проведены диссертантом на высоком научном уровне и соответствуют самым передовым современным исследованиям в области органической химии. Выводы, сделанные диссертантом в заключении, обоснованы и соответствуют экспериментальным данным диссертации.

Принципиальных недостатков рецензируемая диссертация не имеет. Тем не менее, имеются некоторые **замечания и вопросы**:

1. В работе присутствуют опечатки и стилистические погрешности (например: стр. 8 – «литературы»; стр. 11 – «фотоактивации»; стр. 14 – «полученный», «оптоэлектронных»; стр. 33 – «дизамещенный»; стр. 44 – «исследован»; стр. 47 – «компоненты»; стр. 49 – «фотофизических»; стр. 54 – «тушения»; стр. 57 – «позволяют»; стр.64 – «зависимости»; стр. 74 – «организации»; стр. 75 – «протекает»; стр. 83 – «соединению».
2. Не во всех схемах присутствуют выходы.
3. В литературном обзоре, в основном, представлен синтез и исследование структур на основе 1,2,3-триазола. Есть ли смысл включать синтез основания Шиффа на основе тиофена, т.к. литературе есть примеры оснований Шиффа включающих 1,2,3-триазольный цикл?
4. Возможно ли получение 4-азидофенилоксиадиазола через соответствующий галоген-замещенный 1,3,4-оксадиазол?
5. Применялся ли механосинтез для получения соединений 7? Если применялся, то насколько он был более или менее эффективен по сравнению с реакцией в растворителе?

Высказанные замечания и ни в коей мере не умаляют достоинств работы. В целом диссертация производит впечатление очень хорошей работы в области органической химии.

В заключение следует отметить, что диссертационная работа Мохаммеда М.С.М. на тему «Новые функционализированные 1,3,4-оксадиазолы-и 1,2,3-триазолы: синтез и фотофизические свойства» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая представляет несомненный интерес для химиков-органиков, работающих в области синтеза гетероциклических соединений, обладающих полезными фотофизическими свойствами. Автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты и сделанные на их основе выводы достоверны и не вызывают сомнений.

Работа удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ и соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия, а ее автор Мохаммед М.С.М. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук по специальности 1.4.3 (02.00.03) Органическая химия,

Научный сотрудник лаборатории синтеза активных реагентов №3 «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Бакиев Артур Наилевич

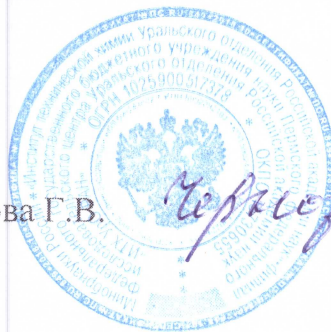
Почтовый адрес: 614068, г. Пермь, ул. Академика королева, д. 3

Адрес электронной почты: artur.bakiev_91@mail.ru

30 ноября 2023 г.

Подпись Бакиева А.Н. заверяю:

Ученый секретарь «ИТХ УрО РАН» к.т.н. Чернова Г.В.



ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Мохаммеда Мохаммеда Самира Мохаммеда
«**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЫ-И
1,2,3-ТРИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**»,
представленную на соискание степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Разработка новых эффективных методов синтеза гетероциклических соединений является одной из важнейших задач современной органической химии, благодаря возможности применения таких структур в медицинской и фармацевтической химии, а также в области химии материалов. Важным моментом является возможность формирования различных комбинаций гетероциклических структур, что может позволить существенно расширить их архитектуру, а также влиять на физико-химические свойства. 1,2,3-триазолы и их производные всегда были объектом особого внимания химиков-синтетиков благодаря широкому спектру их применения, синтетической доступности и уникальным физико-химическим характеристикам. Кроме того, 1,2,3-триазолы нашли широкое применение в области медицинской химии. При этом, разработка новых подходов для синтеза 1,2,3-триазол по-прежнему привлекает значительный интерес исследователей, при этом значительный упор делается на подходы с использованием методов зеленой химии. В связи с этим можно утверждать, что разработка гетероциклических каркасов на основе 1,2,3-триазола, включающих в свой состав различные гетероциклические и ароматические фрагменты, является актуальной задачей. **Научная новизна и теоретическая значимость работы** заключается в том, что были синтезированы аза-аналоги флуоресцентного красителя (1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)бензол), а также производные с адаптирующей структурой, содержащих фрагменты трифенилена, пирена и фрагменты 1,3,4-оксадиазол-замещенного бензола с помощью «клик»-реакций и в условиях механосинтеза. Предложенный подход в условиях шарового измельчения в отсутствие растворителя и предвнесенного катализатора показал большую эффективность.

Оценка содержания диссертации. Диссертация изложена на 123 страницах и содержит все необходимые формальные разделы – введение, обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований, методики проведения экспериментов и описание физико-химических характеристик синтезированных соединений, заключение и список использованных литературных источников из 162 наименований.

Во **Введении** автор формулирует актуальность темы исследования и степень ее разработанности; приводит цель работы; научную и теоретическую новизну и практическую значимость; положения, выносимые на защиту.

Первая глава работы Обзор литературы начинается с краткого описания основных синтетических подходов к 1,2,3-триазолам, полученных с

использованием реакций азид-адкинового циклоприсоединения, а также их возможность практического применения. В следующем разделе приведено краткое описание способов получения 1,3,4-оксадиазолов и возможность их практического применения. Далее следует подробное описание имеющихся в литературе методов синтеза гибридных соединений, содержащих 1,3,4-оксадиазолы и 1,2,3-триазолы, а также 1,2,3-триазолов на основе полиэтиленгликоля и других гибких линкеров, в том числе и возможность их практического применения. Таким образом, литературный обзор содержит множество ссылок на работы, опубликованные за последние 10 лет, достаточно полно отражает текущее состояние исследований в этой области и позволяет оценить современное состояние, актуальность и перспективность данного направления.

Цель диссертационной работы – является направленный синтез хемосенсоров-флуорофоров ряда 1,3,4-оксадиазола и/или 1,2,3-триазолов, содержащих флуорофорные группы на основе полициклических ароматических углеводородов, изучение фотофизических свойств данных соединений и их сенсорного отклика на присутствие электрон-дефицитных аналитов: нитросодержащих (взрывчатых) веществ, а также катионов металлов.

В главе Результаты и обсуждение приведены собственные исследования диссертанта и рассмотрено все многообразие проведенных им превращений. Глава состоит из нескольких разделов, а именно, синтетическая часть и исследование фотофизических свойств полученных соединений.

Синтетическая часть диссертационной работы включает данные по разработке методов синтеза 1,2,3-триазолов с использованием «клик»-реакций. Также был осуществлён синтез 1,2,3-триазолов в условиях механосинтеза в шаровой мельнице в отсутствие растворителя и катализатора. Следует отметить, что механосинтез 1,2,3-триазолов показал большую эффективность, в сравнении с классическим методом «клик»-реакции. Используя данную синтетическую стратегию автором были получены флуоресцентные 1,2,3-триазолы сопряженные с аза-циклами и содержащие в своем составе аннелированные ароматические фрагменты, а также 1,2,3-триазолы содержащие в своём составе линкеры на основе полиэтиленгликоля. Большой и обстоятельной по объему является часть диссертации, посвященная исследованиям фотофизических свойств полученных соединений. В частности, были исследованы флуоресцентные свойства полученных соединений. Для соединений определены области поглощения и люминесценции, рассчитаны квантовые выходы, сдвиги Стокса. втором проведен анализ влияния структуры и заместителей на проявляемые оптические характеристики. Обнаружена эффективность некоторых полученных соединений бис-1,2,3-триазолов типа для селективного «*turn-off*» обнаружения катионов металлов и нитросоединений в растворах. Также продемонстрирована чрезвычайно высокая эффективность пирен-замещенных бис-1,2,3-триазолов для обнаружения трудно детектируемого тетранитропентаэритрита.

Автором было убедительно показано, что синтезированные соединения представляют несомненный интерес в качестве флуоресцентных датчиков для обнаружения как катионов металлов, так и различных нитроароматических соединений.

В Экспериментальной части представлены общие и конкретные методики синтеза веществ и полное описание их физико-химических и спектральных характеристик. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Для подтверждения структуры полученных соединений привлечены современные методы физико-химического анализа, включая ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию и элементный анализ.

В заключении диссертации представлены выводы, основанные на полученных экспериментальных данных, сформулированы перспективы работы.

Автореферат и опубликованные работы (3 статьи в рецензируемых научных журналах и рекомендованных диссертационным советом УрФУ, в том числе 3 статьи в журналах входящих в международные базы Scopus и Web of Science, 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях), полно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

В целом, работа производит очень хорошее впечатление, логично организована и понятно написана. Исследования проведены диссертантом на высоком научном уровне и соответствуют самым передовым современным исследованиям в области органической химии. Выводы, сделанные диссертантом в заключении, обоснованы и соответствуют экспериментальным данным диссертации.

Принципиальных недостатков рецензируемая диссертация не имеет. Тем не менее, имеются некоторые **замечания и вопросы**:

1. В работе присутствуют опечатки и стилистические погрешности (например: стр. 8 – «литературы»; стр. 11 – «фотоактивации»; стр. 14 – «полученный», «оптоэлектронных»; стр. 33 – «дизамещенный»; стр. 44 – «исследован»; стр. 47 – «компоненты»; стр. 49 – «фотофизических»; стр. 54 – «тушения»; стр. 57 – «позволяют»; стр.64 – «зависимости»; стр. 74 – «организации»; стр. 75 – «протекает»; стр. 83 – «соединению».
2. Не во всех схемах присутствуют выходы.
3. В литературном обзоре, в основном, представлен синтез и исследование структур на основе 1,2,3-триазола. Есть ли смысл включать синтез основания Шиффа на основе тиофена, т.к. литературе есть примеры оснований Шиффа включающих 1,2,3-триазольный цикл?
4. Возможно ли получение 4-азидофенилоксиадиазола через соответствующий галоген-замещенный 1,3,4-оксиадиазол?
5. Применялся ли механосинтез для получения соединений 7? Если применялся, то насколько он был более или менее эффективен по сравнению с реакцией в растворителе?

Высказанные замечания и ни в коей мере не умаляют достоинств работы. В целом диссертация производит впечатление очень хорошей работы в области органической химии.

В заключение следует отметить, что диссертационная работа Мохаммеда М.С.М. на тему ««Новые функционализированные 1,3,4-оксадиазолы-и 1,2,3-триазолы: синтез и фотофизические свойства» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая представляет несомненный интерес для химиков-органиков, работающих в области синтеза гетероциклических соединений, обладающих полезными фотофизическими свойствами. Автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты и сделанные на их основе выводы достоверны и не вызывают сомнений.

Работа удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ и соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия, а ее автор Мохаммед М.С.М. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук по специальности 1.4.3 (02.00.03) Органическая химия,

Научный сотрудник лаборатории синтеза активных реагентов №3 «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Бакиев Артур Наилевич

Почтовый адрес: 614068, г. Пермь, ул. Академика королева, д. 3

Адрес электронной почты: artur.bakiev_91@mail.ru

30 ноября 2023 г.

Подпись Бакиева А.Н. заверяю:

Ученый секретарь «ИТХ УрО РАН» к.т.н. Чернова Г.В.

