

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Елтышева Александра Константиновича на тему «Дизайн, синтез, фотофизические свойства и перспективы применения конденсированных производных 2-арил-1,2,3-триазола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность работы. Гетероциклические соединения, сопряженные с кратными связями являются привлекательными для практического использования благодаря своей потенциальной биологической активностью, флуоресцентным свойствам, синтетической доступности и высокой химической и биологической стабильности. Флуорофоры, содержащиеся в структуре конденсированные гетероциклические системы на основе 1,2,3-триазола и шестичленных гетероциклов (пиридина, пиридазина и пиримидина) являются привлекательными кандидатами для синтеза и исследования их свойств. Актуальность данных исследований также подтверждается поддержкой грантами РФФИ и РНФ.

Научная новизна

Диссертационная работа Елтышева А.К. содержит все элементы научной новизны:

1. Диссертантом показаны синтетические возможности метода окислительной циклизации *орто*-арилазоаминозамещенных гетероциклов приводящих к получению новых флуорофоров, содержащих 2-арил-1,2,3-триазольный фрагмент. Полученные конденсированные 2-арил-1,2,3-триазолы содержат дигидропиримидиновые, пиримидиновые или тиофеновые циклы с различными комбинациями заместителей и функциональных групп, а также различными системами сопряжения в молекуле. Наличие такого сочетания гетероциклических систем с системой сопряженных кратных связей является важным для флуорофоров, что безусловно делает данную работу высоко значимой.
2. Впервые полученные 1,4-дигидропиримидины, 2-трихлорметилпиримидины и 2-аминотиофены и предложены соли меди (II) для проведения окислительной циклизации. Доступность солей меди открывает широкие перспективы для дальнейшего использования этих гетероциклов в качестве потенциальных биологически активных соединений, флуорофоров.
3. Ценным является то, что автором обнаружены два возможных направления протекания реакции арилазоацетамидинов с арилизоотиоцианатами протекающих с высокой селективностью приводящих к 6-амино-5-арилазопиримидин-2(1*H*)-тионам и 5-амино-3-арилимино-2-арил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-6-карбонитрилам.
4. Также необходимо отметить о фототрансформации 1,2,3-триазоло[4,5-*d*]пиримидинов, содержащие CCl_3 -фрагмент, приводящий к образованию карбонилхлоридов триазолопиримидинов. Эти триазолопиримидины являются ценными строительными блоками,

которые легко вступают в реакцию с *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилами. В связи с огромным интересом к фотохимическим реакциям эти исследования заслуживают особого внимания.

5. Судя по автореферату, диссертантом установлено, что синтезированные в работе аннелирование гетероциклические соединения существенно изменяет фотофизические и физико-химические свойства по сравнению с моноциклическими 2-арил-1,2,3-триазолами, приводя к батохромному сдвигу максимумов поглощения и эмиссии. Также автором показано, что дигидропиримидиновый цикл значительно усиливает сенсорные свойства в отличие от моноциклических 2-арил-1,2,3-триазолов. Важным является то, что дигидротриаолопиримидины обладают эффектом усиления эмиссии при агрегации (АИЕЕ) не только в органических растворителях, но и в их смесях с водой. Этот факт делает их ценным для исследования биологических систем.

Практическая значимость работы. С точки зрения практического применения полученных результатов необходимо отметить предложенные однореакторные процедуры для получения 2-арил-1,2,3-триазоло[4,5-*d*]пиримидин-5-онов и 2-арилтиено[3,4-*d*]-1,2,3-триазолий-олатов. Автором впервые получены эффективные голубые, зеленые, желтые, оранжевые и красные флуорофоры, обладающие эмиссией в разбавленных растворах, кристаллическом состоянии и суспензиях. Практической ценностью также является тот, что в ряду 2-арил-1,2,3-триазоло[4,5-*d*]пиримидин-5-онов обнаружены соединения, обладающие сенсорными свойствами.

Особо хотелось отметить важность данных исследований для молекулярной биологии, так как синтезированные флуорофоры легко проникают через клеточную мембрану и селективно распределяются в лизосомах, эндоплазматическом ретикулуме и мембране клетки.

Судя по автореферату, автор в диссертационной работе использовал весь арсенал современных инструментарий физико-химических методов исследования структур органических соединений, включающих ЯМР и ИК-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ.

Замечания

При прочтении автореферата работы возникли следующие замечания, пожелания и вопросы:

1. Автор утверждает, что в «толуоле в присутствии ДБУ предпочтительным направлением реакции было образование 3,4-дигидро-1,2,4-триазинов **10**, причем пиримидины **4** в данных условиях в реакционной смеси не были обнаружены (Схема 3)» Судя по автореферату нет сведений об селективности в случае использования хлороформа. Имело ли место высокая селективность и в случае этого растворителя? Выходы целевых продуктов были далеки от количественных и в связи с этим возникает вопрос – какие побочные продукты присутствовали в реакционной массе?
2. Судя по автореферату диссертации при окислительной циклизации арилазоаминосоединений использовался в качестве катализатора –

солей меди(II). В тоже время на схеме приводится 2 эквивалента, что не может считаться каталитическим количеством. Не совсем понятно утверждение автора, что в качестве окислителя выступает кислород. Доказывался ли этот факт проведением реакции в атмосфере инертного газа в присутствии солей меди (II)?

3. Диссертант использует $K_2S_2O_8$ в качестве дополнительного источника активного кислорода и $Cu(OAc)_2$ в ацетонитриле. Использовал ли автор OXONE в качестве более доступного источника активного кислорода?

Заключение

Диссертационная работа Елтышева Александра Константиновича на тему «Дизайн, синтез, фотофизические свойства и перспективы применения конденсированных производных 2-арил-1,2,3-триазола», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным Советом УрФУ и входящих в международные базы *Scopus* и *Web of Science* и 7 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа Елтышева Александра Константиновича «Дизайн, синтез, фотофизические свойства и перспективы применения конденсированных производных 2-арил-1,2,3-триазола» удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Представляемая работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия.

Автор диссертационного исследования «Дизайн, синтез, фотофизические свойства и перспективы применения конденсированных производных 2-арил-1,2,3-триазола», Елтышев Александр Константинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Руководитель стратегической ставки Группы стратегических инициатив ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор

634034 г. Томск пр. Ленина 30

E-mail: yusubov@tpu.ru

Тел.: 8(3822)606119

Юсубов Мехман Сулейманович



«22» марта 2022 г.

Подпись д.х.н., профессора Юсубова М.С. заверяю:

Ученый Секретарь ТПУ



— Е.А. Кулинич