

Отзыв официального оппонента,
д.х.н., профессора Краснотутской Елены Александровны
на диссертацию Ульянкина Евгения Борисовича
«Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
Специальность 1.4.3 – Органическая химия

Конденсированные производные тиафена и тиазола находят широкое практическое применение при создании сенсоров, солнечных элементов, транзисторов, биомедицинских устройств для детектирования газов, биомолекул и ионов, а также в качестве биологических люминесцентных зондов. Кроме того, отдельные представители проявляют биологическую активность.

Ульянкин Е.Б. ставит цель разработать фотохимические методы синтеза бензо[b]тиафена, 4*H*-тиено[3,2-с]хромена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, поскольку такой подход позволяет проводить реакции без агрессивных реагентов, в более экологически благоприятных условиях и с лучшими результатами, чем при использовании традиционных методов.

Впервые показано, что 4,5-диарилзамещенные эфиры тиафен-2-карбоновой кислоты в условиях фотохимической циклизации, промотированной молекулярным иодом, способны превращаться в конденсированные производные бензо[b]тиафена с высоким выходом. На основе полученных соединений был осуществлен синтез новых молекулярных структур по типу донор-акцептор-донор, где в качестве акцепторного звена выступал 1,3,4-оксодиазол или 1,3,4-тиадиазол. Были исследованы их физические, электрохимические и электронные свойства.

В результате фотохимической циклизации получен широкий ряд производных 4*H*-тиено[3,2-с]хромена с потенциальной биологической активностью. Проведен сравнительный анализ влияния заместителей на результат фотохимической и традиционной Pd-катализируемой реакции циклизации 4-(арилоксиметил)тиафенов. Показано, что выходы фотохимической реакции повышаются в присутствии электроноакцепторных заместителей. Электронодонорные заместители благоприятствуют альтернативному процессу. На основании данных кинетических исследований установлен ряд активности фенокситиафенов в фотохимической циклизации.

В представленной работе впервые была исследована фотоциклизация бистиазамидов в присутствии хлорамина. Предложен химизм процесса, включающий предварительную стадию изомеризации тиазамидов в имидотиовые кислоты. Последние склонны к окислению, что в дальнейшем обеспечивает селективное образование труднодоступных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов. Используя найденный подход, Ульянкин Е.Б. синтезирует ранее неизвестные дитиазолобензотиадиазолы и дитиазолобензотриазолы.

Значительная часть работы посвящена изучению свойств полученных конденсированных производных тиафена и тиазола. Молекулярная структура доказана современными методами (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия, рентгено-структурный анализ, элементный анализ). Установлено, что новые полученные соединения представляют практический интерес в качестве красителей для скрытого маркирования, люминофоров, а также могут применяться в электрохромных устройствах.

В целом хочется отметить значительный объем синтетической работы, успешно проведенной автором.

Таким образом, можно констатировать, что диссертационная работа Ульянкина Е.Б. является законченным оригинальным исследованием. Полученные результаты представляют значительный интерес для химии гетероциклических соединений, значительно расширяют спектр синтетических процедур, обеспечивающих получение практически важных продуктов. Положения и выводы диссертации обоснованы экспериментальными данными о разработанных реакциях, структуре синтезированных соединений и их физико-химических свойств. Исследования были поддержаны Российским научным фондом, что дополнительно подтверждает актуальность и ценность выполненной работы.

Результаты исследования обсуждались на конференциях различного уровня и отражены в 6 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК.

Представленная диссертация изложена на 156 страницах, содержит 21 рисунок, 97 схем и 11 таблиц. Структура ее традиционна: введение, аналитический обзор информации по теме диссертации, глава с обсуждением собственных результатов автора, экспериментальная часть с описанием синтетических процедур, выводы по работе, список литературы.

Аналитический обзор посвящен рассмотрению методов синтеза производных бензо[2,1-b:4,3-b']тиофена и бензо[1,2-d:4,3-d']бистиазола, составлен на основании изучения 172 литературных источников в целом за период 2010 – 2021 г.г., за последние 5 лет – более 20 источников, изложен на 30 стр. В заключении автор делает вывод, что несмотря на достаточно широкий спектр методов синтеза производных бензо[2,1-b:4,3-b']тиофена и бензо[1,2-d:4,3-d']бистиазола, ощущается недостаток универсальных, простых в исполнении синтетических процедур.

Таким образом, следует констатировать, что диссертация Ульянкина Евгения Борисовича «Фотохимический синтез конденсированных производных тиофена и тиазола» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития органической химии и современного органического синтеза. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Ульянкин Евгений Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- Органическая химия (химические науки).

При чтении диссертации возникли вопросы и некоторые замечания:

1. На основе кинетических данных (стр. 56 табл. 2.1) приведен ряд активности 2-замещенных феноксиметилтиофенов в реакции фотоциклизации. Объясняет ли предполагаемый механизм (стр.52, схема 2.4) влияние заместителей на результат процесса? Почему соединение **2.5a** оказалось в этом ряду наименее реакционноспособным, несмотря на то, что выход продукта циклизации **2.14a** за 5 ч составил 90% (стр. 52. схема 2.4), в то время как, например, конверсия метильного производного **2.12.a** за 6 часов составила 20% (схема 2.6)?

2. По нашему мнению кинетические исследования следовало бы описать более детально, чем это сделал автор (стр. 56). Кроме того, спектры поглощения (рис. 2.3)

следовало бы сопроводить информацией о концентрации исследуемых растворов и растворителе, используемом для анализа.

3. На стр. 63 представлена схема многостадийного синтеза, при этом в тексте указано, что диазосоединение получалось *in situ*. Это не соответствует синтетической процедуре, описанной на стр. 124.

4. В разделе «Экспериментальная часть» отсутствуют данные о структуре соединения 3.10.

5. На стр. 56, 76 автор указывает на использование в работе метода масс-спектрометрии, при этом в экспериментальной части описание масс-спектров синтезированных соединений не приводится.

6. На стр. 61, 62 автор пишет о предлагаемом механизме фотохимического синтеза производных бензотиазола (схема 3.2). Были ли попытки провести теоретические квантово-химические исследования обсуждаемой реакции?

Официальный оппонент:

Краснокутская Елена Александровна, доктор химических наук (специальность 1.4.3. (02.00.03) – Органическая химия), профессор (специальность 1.4.3. (02.00.03) – Органическая химия), заведующий кафедрой-руководитель НОЦ Н.М. Кижнера (на правах кафедры)

e-mail: eak@tpu.ru; тел.: +7 913 822 0394

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 634034 г. Томск пр. Ленина 43а.

 «12» августа 2025 г.

Подпись д.х.н., профессора Краснокутской Е.А. заверяю:

И.о. Ученого Секретаря _____ В.Д. Новикова

