

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Валиевой Марии Игоревны «Новые «push-pull» флуорофоры на основе С6-функционализированных 5-арил-(2,2'-би)пиридинов», представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Валиевой М.И. посвящена синтезу и изучению фотофизических свойств 2,2'-бипиридинов с различными электронодонорными заместителями в α -положении одного из пиридиновых колец. Автор диссертации рассчитывает, что при введении в бипиридиновый каркас донорных заместителей во время фотовозбуждения будет происходить внутримолекулярное разделение зарядов, что проявится в батохромном сдвиге максимумов излучения, усиливающимся с полярностью растворителя благодаря «push-pull»-ьному эффекту. Для достижения поставленной цели диссертант синтезирует большой набор бипиридиновых производных по реакции Боджера, *aza*-варианту реакции Дильса-Альдера с 1,2,4-триазиновыми производными в качестве диеновой компоненты, так называемому диеновому синтезу с обращёнными электронными требованиями. Используя схему реакции Боджера Валиева М.И. синтезировала большой ряд бипиридиновых соединений, в α -положении одного из пиридиновых колец, в которых находятся алкоксильные или тиофенольные группы, различные гетероциклические фрагменты или заместители со многими по-разному связанными бензольными кольцами. Выполнив синтетическую часть работы, диссертант подробно изучает фотофизические свойства полученных соединений, выявляя влияние на них природы донорных заместителей.

Раскрываемая тема, безусловно, является **актуальной**, поскольку направлена на поиск практически значимых веществ, а именно новых флуорофоров с улучшенными свойствами и доступными способами получения.

Новизна и значимость работы не вызывает сомнений, так как получен широкий набор новых бипиридиновых производных с донорными заместителями в α -положении пиридинового кольца, впервые системно изучены их фотофизические свойства, обнаружены значимые фотофизические характеристики в рядах синтезированных соединений, сделаны рекомендации по перспективам практического применения, в

основном связанными с окрашиванием клеточных структур исследуемыми соединениями.

Все полученные в работе соединения охарактеризованы при помощи различных физико-химических методов исследования (данными спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектрометрии, в некоторых случаях элементного и рентгеноструктурного анализа, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии), их чистота и индивидуальность не вызывают сомнения. Фотохимические исследования проведены квалифицированно и тщательно с использованием УФ-спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. **Достоверность результатов работы не вызывает сомнений.**

Построение работы традиционное – это Литературный обзор (30 страниц), Обсуждение результатов (63 страницы), Экспериментальная часть (77 страниц). В Литературном обзоре анализируются известные способы синтеза бипиридиновых производных с донорными заместителями в α -положении пиридинового кольца таких же типов, которые диссертант использует в своей работе. Разделение обзора на пункты сделано по типам заместителей, как и в Обсуждении результатов, что очень удобно для читателя. Различные способы синтеза бипиридиновых производных с донорными заместителями в α -положении одного из колец рассмотрены в Литературном обзоре, но для своей работы диссертант выбирает метод, хорошо апробированный в научных лабораториях, в которых выполнялась данная работа, а именно через 1,2,4-триазиновые предшественники. В ходе выполнения синтетической части работы диссертант получает этим методом новые бипиридиновые производные, совершенствует метод, в некоторых случаях находит его ограничения, выявляет конкурирующие процессы. Впечатляет количество синтезированных соединений и тщательность анализа реакционных смесей в каждом случае. Всё это подробно описано в Обсуждении результатов и в Экспериментальной части работы. Обсуждение результатов, как уже отмечалось, поделено на пункты по типу обсуждаемых соединений, а каждый пункт поделён на синтетическую часть и фотофизическую. Эксперимент описан достаточно убедительно, выводы работы соответствуют обсуждаемым результатам.

Работа изложена на 201 странице, содержит 71 схему (53 в Литературном обзоре и 18 в Обсуждении результатов), 14 таблиц и 37 рисунков (таблицы и рисунки все расположены в Обсуждении результатов). Библиография – 200 наименований.

Есть небольшие замечания, в основном, по оформлению работы. Мне, например, странным показалось, что в Списке сокращений на стр. 182 расшифровываются такие

аббревиатуры, как ДМСО, РСА, ТГФ, и даже MeOH, MeCN, Ar и т.д., но нет расшифровки (в том числе и в тексте) таких сокращений как BODIPY, FRET, OLED, TPA. Возможно, что диссертант так хорошо владеет фотохимической терминологией, что не посчитал нужным расшифровку общепринятых сокращений из этой области химии, но чтение диссертации убеждает в том, что диссертант хорошо знает и синтетическую органическую химию, однако сокращения EtOH, AcOH, Me присутствуют.

Ещё одно близкое к этому замечание. Термин «push-pull», который включён в название диссертации, мне кажется не совсем очевидным. Однако первые попытки разъяснить его встречаются лишь на стр. 60 диссертации. Более того, диссертант не часто обращается к этому термину в тексте диссертации, хотя, повторюсь, в названии он фигурирует. Хотелось бы уточнить, чем «push-pull»-ый эффект отличается от сольватохромного (та и другая терминология встречается в работе)?

Другое замечание касается изложения материала, очень внушительного, очень значимого, хорошо обработанного. Однако этот материал в основном представлен как констатация фактов (причём как в Обсуждении результатов, так и в Литературном обзоре). В итоговой части Литературного обзора, можно было бы, например, выделить методы, общие для всех групп соединений, более детально указать на их преимущества и недостатки. В Обсуждении результатов хотелось бы сравнительной характеристики выявленных при фотохимическом исследовании свойств описываемых классов соединений, которые отличаются природой донорного заместителя в α -положении пиридинового кольца; справедливости ради отмечу, что внутри каждого из классов представленных соединений такая характеристика присутствует, и в каждом классе выделены наиболее перспективные соединения.

Констатация фактов присутствует и в некоторых частных вопросах. Например, на стр. 35 в Литературном обзоре диссертант при обсуждении работ, выполненных в научной группе, в которой выполнялась данная работа (ссылки 120, 121), констатирует, что при наличии нитрогруппы в различных положениях триазиновых производных при их взаимодействии с 1-морфолиноциклопентеном наряду с реакцией Боджера происходит восстановление нитрогруппы. Однако при расположении нитрогруппы в *пара*-положении фенильного заместителя в шестом положении триазинового цикла выделить продукт реакции Боджера с восстановленной нитрогруппой не удалось, при этом не сделано попыток объяснить, с чем это может быть связано. В связи с этим возникает вопрос, что является восстановителем в данном процессе?.

На странице 65 в главе Обсуждение результатов констатируется, что процессу деметилирования метоксигруппы в составе тиофенового фрагмента в пятом положении триазинового производного способствуют донорные заместители в арильном заместителе в шестом положении триазина, но опять же не объяснено, с чем это связано.

Расположение таблиц и схем в диссертации иногда неоправданно удалено от ссылки на них (например, схема 2.2 помещена на стр. 44, а ссылка на неё находится на стр. 42; таблица 2.1 расположена на стр. 47, а ссылка на неё указана на стр. 45). На рисунок 2 и некоторые схемы (схемы 1.9, 1.31, 1.32, 1.36, 1.39) в тексте ссылок вообще нет.

При описании методов исследования в Экспериментальной части работы для масс-спектров в качестве способов ионизации указаны электроспрей и электронная ионизация (EI), однако при описании соединений приводятся массы протонированных молекул $[M+H]^+$, и нигде не указаны массы катион-радикалов, образующихся при электронной ионизации (по-видимому, метод электронной ионизации в работе не был использован, а указание на это в общей части Эксперимента является опечаткой).

Есть замечания по описанию данных спектров 1H ЯМР. Для мультиплетных сигналов везде нужно указывать диапазон начала и конца сигнала, а не одну цифру, как это иногда встречается в диссертации (см., например, стр. 119, 120, 121). Сигнал протона в четвёртом положении пиридинового кольца в соединениях **2a**, **2b**, **2k**, **3a**, **3b**, **4** охарактеризован как триплет дублетов, хотя по происхождению он является дублет дублетом, и именно так сигнал этого протона охарактеризован диссертантом при описании соединений **11a**, **11b**, **11d**, **11g**, **11i**.

Указанные замечания ни в коем случае не умаляют значимости этой большой научной работы, заключающейся в направленном синтезе флуорофоров с определёнными свойствами, в их тщательном фотохимическом исследовании с целью характеристики их флуоресцентных и красящих свойств, выявлении возможного «push-pull»-ьного эффекта.

Диссертационная работа Валиевой М.И. «Новые «push-pull» флуорофоры на основе С6-функционализированных 5-арил-(2,2'-би)пиридинов» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, публикации отражают основное содержание диссертации, диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Содержание автореферата и диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия: п.1 – выделение и очистка новых

соединений, п.3 – развитие рациональных путей синтеза сложных молекул, п.7 – выявление закономерностей типа «структура-свойство» и посвящено направленному синтезу соединений с полезными свойствами и новыми структурами.

Диссертационная работа Валиевой Марии Игоревны по объёму, актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пунктах 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор Валиева Мария Игоревна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент

Мамедова Вера Леонидовна

20 сентября 2024 г.

Кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия),
старший научный сотрудник лаборатории химии гетероциклических соединений
Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения
наук «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской
академии наук»

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8

e-mail: mamedova@iopc.ru