

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию Валиевой Марии Игоревны
«Новые Push-pull флуорофоры на основе C6-функционализованных
5-арил-(2,2'-би)пиридинов, синтез и свойства», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.3. Органическая химия

Разработка новых эффективных методов направленного синтеза веществ, обладающих практически полезными свойствами, является одной из ключевых задач современной органической химии. При этом во всем мире особое внимание уделяется развитию химии гетероциклических производных ряда 2,2'-бипиридина, которые являются ценными реагентами, лигандами для широкого ряда ценных комплексов с ионами металлов, потенциальными биологически активными веществами и флуорофорами.

Учитывая огромную важность флуорофоров, которые находят широкое применение в качестве красителей, сенсоров, основы светодиодов, устройств отображения и современных источников энергии, сферу их применения в различных областях науки и техники, значимость для развития приоритетных и критических технологий, диссертационная работа Валиевой М.И., посвященная поиску эффективных методов получения и изучению свойств новых флуорофоров 2,2'-бипиридинового ряда с электронодонорными заместителями, **является, без сомнения, актуальной.**

Работа Валиевой М.И. изложена на 201 странице машинописного текста и содержит все необходимые формальные разделы – введение, обзор литературы, обсуждение результатов собственных исследований, методики проведения экспериментов и описание синтезированных соединений, выводы-заключение и список использованных литературных источников из 200 наименований.

Первая глава включает обзор литературы (стр. 5-39), посвященной синтезу 2,2'-бипиридинов с различными функциональными группами в структуре. В обзоре представлены исчерпывающие сведения по методам синтеза производных 2,2'-бипиридинового типа, содержащих фрагменты спиртов, аминов, тиофенолов и гетероциклов ряда пиррола, тиофена, фурана, индола, карбазола, а также фрагменты ароматических полиядерных систем.

Текст логически структурирован, изложен ясно и грамотно с использованием четких формулировок и охватывает необходимую информацию, в том числе новую, по заявленной теме, которая полностью раскрыта.

Из обзора следует, что синтетические подходы к 2,2'-бипиридинам, функционализированным по положению C6, разработаны недостаточно и зачастую требуют труднодоступных катализаторов и реагентов. В связи с этим, поиск новых эффективных подходов к этим производным

бипиридинового ряда является актуальной задачей, поскольку возможность варьирования природы заместителей позволяет регулировать практически полезные свойства соединений.

Обсуждение результатов приводится в главе 2 (стр. 40-101). Детальное ознакомление с материалами, приведенными в обсуждении результатов, с текстом автореферата, а также с публикациями Валиевой М.И. позволяет сделать вывод, что сформулированная **цель работы успешно достигнута. Задачи**, поставленные в рамках диссертации, **успешно решены**. При этом получены **новые** интересные **результаты**, представляющие **фундаментальную значимость** и имеющие перспективы **практического использования**.

К таким результатам следует отнести разработанные методы получения массива разнообразных (2,2'-би)пиридинов, имеющих в положении С6 заместители электронодонорной природы – фрагменты спиртов, тиофенолов, циклических аминов, полиароматических соединений, тиофена, фурана, пиррола, индола и карбазола. Синтез соединений осуществлен с использованием оригинальной «1,2,4-триазиновой» методологии. Найден условия для эффективного осуществления циклоприсоединения-элиминирования с использованием 1,2,4-триазинов.

Впервые показано, что реакция Боджера с участием 2,5-норборнадиена и диметокситиофенилтриазинов или метоксихинолинилтриазинов в автоклаве сопровождается деметилированием метоксигруппы соответственно по положению С3 тиофена или С8 хинолина. Изучено влияние природы заместителя в положении С6 триазина на протекание процесса.

Изучено влияние заместителей в положениях С3 и С5 триазина на возможность протекания нуклеофильного замещения водорода в положении С6 при взаимодействии фурилзамещенных триазинов с 1-морфолиноциклопентеном и предложены вероятные механизмы превращений.

Изучены фотофизические свойства синтезированных соединений, доказан “push-pull” характер новых флуорофоров, в ряде случаев показаны эффект агрегационно-индуцированной эмиссии и влияние рН среды.

Результаты имеют высокую фундаментальную значимость и перспективны при практическом применении в дальнейшем для дизайна возможных сенсорных устройств, красителей для биовизуализации, флуорофоров, обладающих заданными свойствами.

Важно, что в работе выявлена и обсуждена взаимосвязь между структурой и фотофизическими свойствами синтезированных соединений.

Следует отметить, что проведенные исследования выполнены на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Автором использован обширный набор современных физико-химических методов исследования (ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия, элементный анализ, РСА,

абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия), которые применяются профессионально и обосновано. Новые синтезированные соединения исчерпывающе и полностью описаны. Таким образом, достоверность полученных экспериментальных данных не вызывает сомнений.

Результаты получены лично автором или при его основополагающем вкладе. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, получении, интерпретации и обобщении экспериментальных результатов. Синтетические эксперименты выполнены непосредственно автором.

Важно подчеркнуть, что работа носит мультидисциплинарный характер и сочетает классический органический синтез и изучение фотофизических свойств синтезированных соединений.

Все формальные требования по фактическому наполнению как обсуждения результатов, так и экспериментальной части соблюдены.

Диссертация в целом отвечает критериям научного единства. Результаты работы отражены в виде 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ведущих периодических изданий, в том числе в высокорейтинговых изданиях, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также представлены на международных конференциях в виде четырех научных докладов. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации. Выводы четко сформулированы и полностью отражают полученные результаты, которые в полной мере были донесены до научной общественности.

Принципиальных недостатков рецензируемая диссертация не имеет. Имеются лишь несколько дискуссионных замечаний и вопросов, а также замечаний по оформлению.

1. Литературный обзор содержит всю необходимую информацию, написан на хорошем научном уровне и позволяет оценить значимость собственных результатов, полученных автором, на фоне известных литературных данных и современных тенденций в данной области. Вместе с тем, можно сформулировать дискуссионное замечание, связанное со способом классификации литературного материала и распределения его по главам. Так, автор рассортировал материал по главам, исходя из природы заместителя в бипиридиновом фрагменте. Возможно, имеются какие-либо причины именно для такого построения структуры обзора. Однако, в этом случае названия подглав обзора становятся одинаковыми: четыре подглавы с названием «Реакции кросс-сочетания», четыре раза встречается название «Реакции гетероциклизации» и др. многократные повторения названий подглав. На взгляд оппонента, текст обзора был бы более презентабельным, если бы материал был структурирован не по заместителям, а по химическим процессам.

2. В литературном обзоре несколько не хватило обсуждения литературных данных, сопоставления этих данных между собой, обоснованного мнения автора о том, какие методы синтеза более эффективны и перспективны, а какие наоборот – менее перспективны.

3. На с. 41 (последний абзац) автор рассуждает о процессах, «идущих с соблюдением принципов атомной экономии», применительно к реакциям замещения. По мнению оппонента, реакции замещения вряд ли следует классифицировать как атом-экономные процессы.

4. В тексте часто использованы словосочетания типа «с остатками спиртов» или «остатки спиртов». Такие словосочетания стилистически и химически неудачны, особенно в заголовках. Буквально «остаток спирта» - это то, что может остаться, например, после его декантации или неполного испарения. В работе же речь идет об остатках фрагментов молекул спиртов. Но можно предложить, как минимум три варианта соединения фрагмента молекулы спирта с бипиридиновым остовом: с сохранением спиртовой группы через алкильную часть, через какой-либо спейсер с сохранением или без сохранения гидроксильной функции, а также через кислород, непосредственно связанный с фрагментом бипиридина. Таким образом, автору следовало конкретизировать терминологию и использовать в заголовках обобщенные, но буквальные названия заместителей, например, термин «алкоксильные группы» или синоним. Аналогично, это замечание можно распространить и по отношению к другим «остаткам».

5. В схеме 2.2 на с. 44 изображены соединения **5a-c**. Далее эти структуры представлены в таблице 2.1 на с. 47-48. Однако эти соединения нигде и никак не обсуждаются и не комментируются. В связи с этим, осталось не ясно, зачем эти структуры приводятся.

6. Имеется небольшое количество опечаток, стилистически неудачных фраз, недостающих знаков препинания (с. 9, 13, 42, 63). В схеме 1.30 на с. 24, по-видимому, пропущен реагент, содержащий азот, образующий второе пиридиновое кольцо.

Представленные замечания не снижают ценности полученных результатов, во многом носят дискуссионный характер и лишь подтверждают неподдельный интерес к результатам работы.

В целом, **диссертация** Валиевой М.И. «Новые Push-pull флуорофоры на основе C6-функционализированных 5-арил-(2,2'-би)пиридинов, синтез и свойства» **представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная проблема** по разработке эффективных синтетических подходов к получению массива новых функционализированных флуорофоров, систематически изучена их фотофизическая активность, предложены новые соединения, которые имеют перспективы практического использования. Полученные в диссертации фундаментальные и практически-ориентированные результаты представляют важность для развития химии гетероциклических производных ряда 1,2,4-

триазина и 2,2'-бипиридина, а также для развития подходов к получению флуорофоров с заданными химическими, физическими и фотофизическими свойствами.

Работа вызывает хорошее общее впечатление. По актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов и по другим критериям диссертация **удовлетворяет требованиям ВАК** (в том числе пунктам 9–11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции). Представляемая работа **соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия**, а ее автор, Валиева Мария Игоревна, **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.3. Органическая химия.

06 сентября 2024 г.

Официальный оппонент:

Розенцвейг Игорь Борисович,

доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия),

доцент (специальность 02.00.03 – Органическая химия),

должность:

главный научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений,

место работы:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр

«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского

Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск.

e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Рабочий телефон: +7 (3952) 511434

Почтовый адрес:

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.

+7 (3952) 51-14-31

irk_inst_chem@irioch.irk.ru

www.irkinstchem.ru

«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
Сибирского отделения Российской академии наук