



**МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,  
ГСП-1, 119991  
Телефон: +7(495) 939-10-00  
Факс: +7(495) 939-01-26

09.08.2024 № 568-24/013-03  
На № \_\_\_\_\_

**«Утверждаю»**  
Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский  
государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»

*и*  
А.А.Федянин  
2024 г.

**Отзыв**

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу  
**ВАЛИЕВОЙ МАРИИ ИГОРЕВНЫ**

на тему

**«НОВЫЕ «PUSH-PULL» ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ С6-  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 5-АРИЛ-(2,2'-БИ)ПИРИДИНОВ,  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА»,**

предоставленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности: 1.4.3. — Органическая химия.

Флуорофоры как база различных классов органических соединений широко применяются на практике в качестве химических сенсоров, красителей клеток, а также для исследований в области химической биологии и медицинской диагностики. Однако немногие флуорофоры обладают оптимальными свойствами, такими как длинноволновыми максимумами поглощения, большим Стоксовым сдвигом и высоким коэффициентом экстинкции в сочетании с высоким квантовым выходом. Поэтому поиск и оптимизация удобных методов получения новых флуорофоров с улучшенными прикладными свойствами по-прежнему представляет значительный интерес. 2,2'-Бипиридин является достаточно хорошим каркасом для построения новых красителей благодаря своему электроноакцепторному характеру, т.к. в случае введения в его структуру электронодонорных заместителей возможно получение новых "push-pull"



флуорофоров. В настоящей работе спланирован и проведен синтез широчайшей серии новых производных 2,2'-бипиридина, функционализованных электронодонорными заместителями и изучены фотофизические свойства полученных соединений. Указанные аргументы определили постановку задачи и цель работы и, таким образом, сделали весьма современной и **актуальной** поставленную задачу.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, аналитического обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Объем работы составляет 201 страница, причем диссертация содержит 71 схему, 14 таблиц и 37 рисунков, а библиографический список состоит из 200 наименований.

**Литературный обзор** (31 стр., ~90 ссылок), озаглавленный «Методы синтеза C6-функционализованных 2,2'-бипиридинов», написан неплохим языком, содержит незначительное число опечаток, разумно структурирован и представлен в достаточно логичной форме для целей, поставленных в работе. В обзоре проанализированы закономерности синтеза бипиридинов с донорной группой в альфа-положении (алкокси-, амиго-, арилтио- и другие), а в качестве основных методов приведены гетероциклизации, замещение галогена, кросс-сочетание, замещение водорода. Отдельно выделена «1,2,4-триазиновая» методологи – далее используемая автором реакция Боджера. Эта реакция позволяет легко получать искомые бипиридилы циклоприсоединением алкенов к производным 1,2,4-триазина, причем для этой реакции рассмотрены возможные побочные продукты. Из обзора следует четкая программа действий, реализованная в диссертации.

К недостатку данного обзора следует отнести неочевидность широты и легкости синтеза исходных 1,2,4-триазинов и их N-окисей, вводимых в реакцию Боджера (см. замечание).

**Новизна результатов очевидна.** Во-первых, синтезирована широкая серия соединений (более 300 веществ, большая половина которых – целевые бипиридины, меньшая половина – исходные триазины), являющихся новыми представителями класса гетероциклов. Конкретные бипиридины имеют в положении C6 такие электронодонорные группы, как остатки спиртов, тиофенолов, циклических аминов, полиароматических соединений, остатки 2-тиенила, 2-фурил, а пиррол-2-ила, индол-3-ила, карбазол-3-ила. Эти бипиридины получают по реакции Боджера, причем



в ряде случаев выявлены и охарактеризованы побочные продукты и предложен ясный и четкий механизм их образования. Во-вторых, продемонстрированы фотофизические свойства замещенных (2,2'-би)пиридинов, показано влияние природы заместителей в их составе на свойства (цвет от синего до зеленого). В ряде случаев доказан "push-pull" характер новых флуорофоров, для некоторых соединений показаны эффект агрегационно-индуцированной эмиссии и отклик на изменение значения pH среды. В-третьих, показана возможность использования ряда соединений в качестве красителей для биовизуализации.

**Экспериментальная часть** выполнена на высоком уровне.

**Достоверность результатов не вызывает сомнений.** Большинство соединений выделялись препаративно, их структура и чистота убедительно доказаны при помощи  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектров, элементного анализа, масс-спектров высокого разрешения, спектров флуоресценции и данных рентгеноструктурного анализа.

**Практическая значимость диссертации очевидна** и заключается в разработке новых синтетических протоколов, позволяющих получать различные бипиридины, пригодные для дальнейшего изучения или применения. Кроме того, изучены их фотофизические свойства и проведен анализ полученных данных с точки зрения выявления основных закономерностей «структура-свойства». В частности, осуществлен математический анализ явления сольватохромизма с использованием уравнения Липперта-Матаги и классификация сенсоров по степени ICT-состояния. Наконец, выявлена способность ряда полученных соединений окрашивать биологические объекты.

Результаты работы могут быть внедрены в практику академических учреждений и в учебные программы химических и биологических факультетов университетов и вузов Москвы, Екатеринбурга, Новосибирска, Санкт-Петербурга и др., а также на предприятиях страны.

**Материал работы полно отражен в автореферате** и опубликованных статьях и тезисах докладов. Достоверность результатов работы обеспечена тщательностью проведения эксперимента и



применением современных физико-химических и биомедицинских методов исследования.

Замечаний принципиального характера практически нет. В качестве одного из замечаний отметим следующее. В работе основное место занимает тандем нуклеофильного замещения и реакции Боджера. Между тем, совершенно неясен круг исходных триазинов и их N-оксида, вовлекаемых в эти реакции. Интуитивно ясно, что автор располагал цианпроизводным 1,2,4-триазина (для ипсо-замещения) и незамещенной системой (для реакций типа  $S_NH$ ). А другие модели триазинов были доступны? Непонятно, например, зачем было пытаться получать кислоту из дипиридилфурана, если к тому же результату привел бы гидролиз цианпроизводного 1,2,4-триазина и последующая реакция Боджера.

Указанное замечание не влияет на общую высокую оценку работы. Таким образом, диссертация ВАЛИЕВОЙ МАРИИ ИГОРЕВНЫ является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2014 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Отзыв подготовил

Евгений Вениаминович Бабаев

ведущий научн. сотр. Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова  
доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия), профессор.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры органической химии  
Химического факультета Московского государственного университета

имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 10 от «9» 07 2024г.

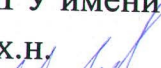
Заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ~~д.х.н., проф.~~

В.Г. Ненайденко

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет.  
Тел. +7(495)939-3020.

Секретарь заседания

Е.К. Белоглазкина

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе, к.х.н. 

М.Э. Зверева