

ОТЗЫВ НАУЧНОГО КОНСУЛЬТАНТА

доктора химических наук

Зырянова Григория Васильевича

на диссертационную работу Копчука Дмитрия Сергеевича

«Новые мультифункционализированные 2,2'-бипиридиновые лиганды, люминофоры и хемосенсоры, синтез и свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Диссертационная работа Копчука Д.С. посвящена актуальной области органической химии – поиску новых удобных методов синтеза соединений 2,2'-бипиридинового ряда различного назначения (лиганды, хемосенсоры, люминофоры). Для решения поставленной задачи был использован подход к замещенным 2,2'-бипиридинам через их 1,2,4-триазиновые аналоги, в результате чего были найдены удобные методы синтеза практически полезных соединений, получение которых ранее было затруднено.

В частности, Д.С. Копчуком разработаны новые синтетические подходы к несимметрично функционализированным 2,2'-бипиридинам (в т.ч. бензаннелированным); предложен новый подход к дибензо[*f,h*]хинолинам (моноазатрифениленам), имеющим в положении С2 остаток 2-пиридила. Получила развитие стратегия синтеза замещенных 2,2'-бипиридинов в результате комбинирования реакций S_N^H/S_N^{ipso} и аза-Дильса-Альдера с различными диенофилами в ряду 1,2,4-триазинов. В результате предложены пути, в частности, к получению (би)пиридинов, замещенных фрагментами арилацетиленов и арилэтиленов, что является удобной альтернативой реакциям Соногашира и Хека. При этом показана возможность влияния за счет условий реакции на направление превращения, а именно получения с высокими выходами С5-арилэтинил- или С5-стирил-замещенных 1,2,4-триазинов путем реакции с литиевой солью соответствующего арилацетилена. Предложен оригинальный синтетический подход к 2,2'-бипиридинам, замещенным фрагментами анилинов в альфа-положении за счет *ipso*-замещения цианогруппы в положении С5 1,2,4-триазинов и последующей реакции аза-Дильса-Альдера. Показана возможность расширения системы сопряжения таких 2,2'-бипиридинов за счет использования 3-арилзамещенных анилинов или введения остатков 3- и 4-броманилина с последующим кросс-сочетанием.

Осуществлено одnoreакторное получение [1,2,4]триазоло[1,5-*d*][1,2,4]триазинов, функционализированных по положениям 2, 5 и 8 за счет *ipso*-замещения цианогруппы в

положении С5 1,2,4-триазинов на остатки гидразидов карбоновых кислот с последующей дегидратацией/гетероциклизацией с одновременной реализацией перегруппировки Димрота.

Разработаны удобные методы синтеза 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих дополнительный координационный центр, в частности, новых лигандов для катионов лантанидов, а также люминесцентных индикаторов на катионы цинка.

Впервые систематически изучено взаимодействие ариновых интермедиатов, генерированных *in situ*, с замещенными 1,2,4-триазинами. При этом впервые обнаружено, что реакция 1,2,4-триазинов, замещенных по положению С3 фрагментами 2-пиридила, пиримидин-2-ил или изохинолин-1-ил, с аринами, как правило, идет по пути домино-трансформации с образованием 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пири(ми)до[1,2-*a*]индолов или индоло[2,1-*a*]изохинолинов, а не ожидаемых продуктов реакции аза-Дильса-Альдера. Предложен предполагаемый механизм данной реакции.

В ходе исследований обнаружено, что в случае использования енаминов в качестве диенофилов в реакциях аза-Дильса-Альдера с рядом 1,2,4-триазинов возможно протекание некоторых параллельных процессов, таких как восстановление фрагментов 3-нитрофенила с образованием соответствующих анилино-пиридинов, восстановление трихлорметильной группы в положении С3 до дихлорметильной, а также возможность частичного дезцианирования 5-циано-1,2,4-триазинов.

Копчук Д.С. во время выполнения работы являлся исполнителем и руководителем грантов РФФИ (с 2007 г. по настоящее время), Российского научного фонда (с 2015 г. по настоящее время), Совета по грантам Президента Российской Федерации (в 2013-2018 гг.), программ фундаментальных и ориентированных исследований Уральского отделения Российской академии наук. В 2014 г. Копчук Д.С. стал лауреатом премии Губернатора Свердловской области для молодых ученых в номинации «за лучшую работу в области органической и неорганической химии», в 2015 г. – лауреатом премии Президента Российской Федерации в области науки и инноваций для молодых ученых за 2015 год за разработку новых люминесцентных и функциональных материалов для молекулярных устройств различного назначения, в 2018 г. – лауреатом премии «Па пике формы» (журнал «Эксперт-Урал» и аудиторско-консалтинговая компания РwС) в номинации «Импульс. Персона».

Копчук Д.С. активно занимается научно-исследовательской работой со студентами, являясь руководителем дипломных работ специалистов и бакалавров. Он также принимал участие в качестве консультанта по вопросам органического синтеза в ходе выполнения

диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата химических наук (Хасанов Альберт Фаридович, на тему «Синтез 2,2'-бипиридинов и их аннелированных аналогов». Екатеринбург, 2018. Руководитель – д.х.н. Г.В. Зырянов).


Таким образом, Дмитрий Сергеевич Копчук к настоящему времени является специалистом в области органической химии, способным к постановке различных задач, в т.ч. междисциплинарных, и их успешному решению. Считаю, что работа Копчука Д.С. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Научный консультант,
д.х.н., ведущий научный сотрудник
лаборатории координационных
соединений ИОС УрО РАН
19.11.2018 г.


Зырянов Григорий Васильевич

Подпись Зырянова Г.В. заверяю
Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.


Красникова Ольга Васильевна


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН),
620137, Россия, г. Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20
тел./ факс: +7(343)369-30-58
e-mail: gvzyryanov@gmail.com