

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора
Института органической химии им.
Н.Д.Зелинского Российской академии наук
доктор химических наук, профессор РАН



/ Дильман Александр Давидович /

“ 04 ” *апрель* 2019 г.



ОТЗЫВ

**ведущей организации 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**

Производные 2,2'-бипиридинов и их аза- и аннелированных аналогов находят широкое применение в качестве лигандов для распознавания и селективной экстракции катионов металлов, компонентов устройств молекулярной электроники и фотовольтаики и т.д. Разработка удобных методов получения новых лигандов, люминофоров и хемосенсоров 2,2'-бипиридинового ряда, а также их аза- и аннелированных аналогов, и изучение свойств полученных соединений, безусловно, является **актуальной задачей**.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части. Материал диссертации изложен на 470 страницах машинописного текста. Работа содержит 197 схем, 22 таблицы и 103 рисунка. Список литературы включает 489 наименований.

Во введении обоснованы актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных по синтезу, функционализации и применению 2,2'-бипиридиновых лигандов и их 1,2,4-триазиновых аналогов.

Вторая глава содержит обсуждение полученных результатов. Рассмотрена общая стратегия синтеза производных 2,2'-бипиридина, синтез и свойства пиридилзамещенных моноазатрифениленов, синтез и свойства новых (ди)арилосодержащих лигандов. Рассмотрены лиганды на основе 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющие дополнительный хелатирующий центр.

Изучено получение 5-(3-аминофенил)-2-(гет)арилпиридинов и функционализированных 2,2'-бипиридинов. Изучено взаимодействие замещенных 1,2,4-триазинов с ариновыми интермедиатами.

В третьей главе (экспериментальная часть) описаны методики синтеза образцов и используемый набор физико-химических методов для доказательства их структур. Приведены результаты анализов.

На основе анализа полученных автором результатов можно оценить **научную и практическую значимость** представленной работы:

- 1) разработаны методы получения новых лигандов, люминофоров и хемосенсоров 2,2'-бипиридинового ряда, а также их аза- и аннелированных аналогов, изучены свойства полученных соединений;
- 2) разработаны новые синтетические подходы к несимметрично функционализированным 2,2'-бипиридинам;
- 3) предложен новый подход к дибензо [f,h]хинолинам (моноазатрифениленам), имеющим в положении C2 остаток 2-пиридила;
- 4) развита стратегия синтеза замещенных 2,2'-бипиридинов в результате комбинирования реакций S_N^H/S_N^{ipso} и иза-Дильса-Альдера с различными диенофилами в ряду 1,2,4-триазинов;
- 5) осуществлено однореакторное получение [1,2,4]триазоло[1,5-d][1,2,4] триазинов, функционализированных по положениям 2, 5 и 8;

6) разработаны удобные методы синтеза 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих дополнительный координационный центр, в частности, новых лигандов для катионов лантанидов;

7) впервые систематически изучено взаимодействие ариновых интермедиатов, генерированных *in situ*, с замещенными 1,2,4- триазинами;

8) предложены препаративно удобные методы синтеза мультифункционализированных лигандов 2,2'-бипиридинового ряда с широкими возможностями варьирования заместителей в их составе;

9) впервые новые производные 2-(2-пиридил)моноазатрифениленов опробованы в качестве хемосенсоров на нитроароматические взрывчатые вещества.

Достоверность и надежность полученных результатов и выводов не вызывает сомнений, так как подтверждаются широким и квалифицированным исполнением современных методик исследования, таких как инфракрасная спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, спектроскопия ЯМР, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ и др.

Рассматриваемая работа вносит **важный вклад** в разработку методов синтеза полифункционализированных органических молекул, что является весьма сложной задачей. Хорошо известно, что рост молекулярной сложности в органических молекулах затрудняет введение новых функциональных групп на каждой последующей стадии. С другой стороны, именно полифункционализированные органические производные в наибольшей степени востребованы в практических приложениях, таких как, создание новых лекарственных препаратов, дизайн функциональных материалов нового поколения, создание молекулярных устройств и в ряде других областей. Таким образом, данная работа выполнена на передовом крае современного органического синтеза и нацелена на решение важной практической проблемы.

Немаловажно отметить **комплексный характер работы**, в которой не только были получены новые органические лигандов, а также проведен синтез координационных соединений и измерены их фотофизические свойства. В этой связи необходимо отметить интересные результаты в области получения лигандов,

металлокомплексы которых представляют интерес и активно исследуются с точки зрения возможного применения в качестве фосфоресцентных меток.

По материалам диссертации опубликовано 38 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 26 тезисов докладов на конференциях различного уровня. Автореферат и опубликованные работы Д. С. Копчука полно и правильно отражают содержание диссертации и определяют решающий авторский вклад в работу.

Полученные результаты могут быть использованы на химическом факультете Московского государственного университета, Химическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета, в ряде институтов РАН: ИОХ им. Н.Д. Зелинского, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова, ИХФ им. Н.Н. Семенова, ИОФХ РАН (Казань), ИОХ СО РАН (Новосибирск) и других ведущих научно-исследовательских коллективах, ведущих аналогичные работы.


Диссертация Д. С. Копчука «Новые функционализированные 2,2'-бипиридиновые лиганды, люминофоры и хемосенсоры, синтез и свойства» представляет собой законченное, самостоятельно выполненное научное исследование. Результаты данной работы могут быть использованы для получения соединений различного назначения, в частности новых "push-pull" флуорофоров, компонентов устройств нелинейной оптики, хемосенсоров на различные аналиты, лигандов для катионов металлов различных групп, ряда других важных фундаментальных и прикладных задач.

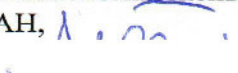
Существенных замечаний по работе нет. Однако следует отметить, что ESI-масс-спектры высокого разрешения желательнее было приводить с точностью до четвертого знака после запятой (в диссертации приведены данные до второго знака) и указывать точность измеренных масс в ppm.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов, а также объему проведенных исследований диссертационная работа Копчука Дмитрия Сергеевича «НОВЫЕ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ 2,2'-БИПИРИДИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ, ЛЮМИНОФОРЫ И ХЕМОСЕНСОРЫ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА» полностью удовлетворяют всем требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о

присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым ВАК РФ к работам на соискание ученой степени доктора наук, и является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема, связанная с разработкой целевых методов синтеза азаетероциклических производных различного применения. Автор диссертационной работы – Копчук Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия (Химические науки).

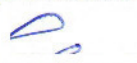
Работа и отзыв, составленный ведущим научным сотрудником Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30), доктором химических наук В. И. Каденцевым, рассмотрены, обсуждены и утверждены на заседании научного коллоквиума Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (протокол № 04-1 от «02» апреля 2019 года).

Отзыв подготовил ведущий научный сотрудник Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) ИОХ РАН,
д.х.н.  Валентин Иванович Каденцев

Заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) ИОХ РАН,
д.х.н., чл.-корр. РАН  Валентин Павлович Анаников

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 47,
E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru
Тел. 8-(499)137-13-79

04 апреля 2019 г.

Подписи В. И. Каденцева и В. П. Ананикова удостоверяю.
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
к.х.н.  И. К. Коршевец

