

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.08,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА»,
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 03 июня 2019 г. № 22

О присуждении Копчуку Дмитрию Сергеевичу, гражданство Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Новые мультифункционализованные 2,2'-бипиридиновые лиганды, люминофоры и хемосенсоры, синтез и свойства» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 27 февраля 2019 г. (протокол заседания № 12) диссертационным советом Д 212.285.08, созданным на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; созданным приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель, Копчук Дмитрий Сергеевич, 1984 года рождения, кандидат химических наук с 2010 г., диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Функционализованные 5-арил-2,2'-бипиридины и их люминесцентные комплексы с лантанидами(III)» защитил в 2010 году в диссертационном совете, созданном на базе Уральского федерального университета имени Б.Н. Ельцина; работает в должности научного сотрудника лаборатории координационных соединений ФГБУН Институт органического синтеза им.

И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России; и по совместительству в должности младшего научного сотрудника кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории координационных соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России, и на кафедре органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Научный консультант – доктор химических наук, Зырянов Григорий Васильевич, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория координационных соединений, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Розенцвейг Игорь Борисович, доктор химических наук, доцент, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, заместитель директора по научной работе;

Навроцкий Максим Борисович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград, кафедра «Органическая химия», заведующий кафедрой;

Ким Дмитрий Гымнанович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск, Институт естественных и точных наук, кафедра теоретической и прикладной химии, профессор

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва – в своем положи-

тельном отзыве, подписанном Каденцевым Валентином Ивановичем, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30), и Ананиковым Валентином Павловичем, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, заведующим лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30), указала, что диссертационная работа Копчука Д.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема, связанная с разработкой целевых методов синтеза азагетероциклических производных различного применения, вносящая существенный вклад в химию азотистых гетероциклов.

Диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней), а её автор, Копчук Д.С., заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Соискатель имеет 254 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 62 работы, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 36 работ.

Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 26 тезисов докладов, опубликованных в сборниках материалов российских (16) и международных (10) научных конференций. Общий объем опубликованных работ – 44,55 п.л., авторский вклад – 15,64 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. **Kopchuk, D.S.** Mono- and Poly-Azatriphenylene-Based Ligands: An Updated Library of Synthetic Strategies (2001-2018) / S. Santra, A.F. Khasanov, A. Mukherjee, M. Rahman, I.S. Kovalev, **D.S. Kopchuk**, G.V. Zyryanov, A. Majee, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. – Is. 32. – P. 4351-4375 (1 п.л. / 0.3 п.л.). *Scopus, Web of Sciences*.

2. **Kopchuk, D.S.** 6-Arylamino-2,2'-bipyridine "Push-Pull" Fluorophores: Solvent-free Synthesis and Photophysical Studies / **D.S. Kopchuk**, A.P. Krinochkin, E.S. Starnovskaya, Y.K. Shtaitz, A.F. Khasanov, O.S. Taniya, S. Santra, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *ChemistrySelect.* – 2018. – Vol. 3. – P. 4141-4146 (0.25 п.л. /0.15 п.л.) (+ Cover Illustration). *Scopus, Web of Sciences.*

3. **Kopchuk, D.S.** An Efficient Cyanide-Free Approach towards 1-(2-Pyridyl)isoquinoline-3-carbonitriles *via* the Reaction of 5-Phenacyl-1,2,4-triazines with 1,2-Dehydrobenzene in the Presence of Alkyl Nitrites / **D.S. Kopchuk**, A.P. Krinochkin, A.F. Khasanov, I.S. Kovalev, P.A. Slepukhin, E.S. Starnovskaya, A. Mukherjee, M. Rahman, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, S. Santra // *Synlett.* – 2018. – Vol. 29. – P. 483-488 (0.25 п.л. /0.15 п.л.). *Scopus, Web of Sciences.*

4. **Kopchuk, D.S.** Solvent-free synthesis of 5-(aryl/alkyl)amino-1,2,4-triazines and α -arylamino-2,2'-bipyridines with greener prospects / **D.S. Kopchuk**, N.V. Chepchugov, I.S. Kovalev, S. Santra, M. Rahman, K. Giri, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin // *RSC Advances.* – 2017. – Vol. 7. – Is. 16. – P. 9610-9619 (0.42 п.л. /0.25 п.л.). *Scopus, Web of Sciences.*

5. **Kopchuk, D.S.** Novel neutral lanthanide complexes of 5-aryl-2,2'-bipyridine-6'-carboxylic acids with improved photophysical properties / **D.S. Kopchuk**, A.P. Krinochkin, D.N. Kozhevnikov, P.A. Slepukhin // *Polyhedron.* – 2016. – Vol. 118. – P. 30-36 (0.29 п.л. /0.18 п.л.). *Scopus, Web of Sciences.*

6. **Kopchuk, D.S.** A one-pot approach to 10-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)pyrimido[1,2-*a*]indoles *via* aryne-mediated transformations of 3-(pyrimidin-2-yl)-1,2,4-triazines / **D.S. Kopchuk**, N.V. Chepchugov, A.F. Khasanov, I.S. Kovalev, S. Santra, E.V. Nosova, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Tetrahedron Letters.* – 2016. – Vol. 57. – Is. 34. – P. 3862-3865 (0.17 п.л. /0.12 п.л.). *Scopus, Web of Sciences.*

7. **Kopchuk, D.S.** Convenient synthesis of α -dichloromethylpyridines by reaction of 3-trichloromethyl-1,2,4-triazines with 1-morpholinocyclopentene / N.V.

Chepchugov, **D.S. Kopchuk**, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Mendeleev Communications*. – 2016. – Vol. 26. – Is. 3. – P. 220-222 (0.13 п.л. /0.09 п.л.). *Scopus, Web of Sciences*.

8. **Kopchuk, D.S.** Synthesis and Characterizations of New Cadmium Complexes Based on Poly(Aza)Arene-Annulated 2,2'-Bipyridines / **D.S. Kopchuk**, P.A. Slepukhin, I.S. Kovalev, A.F. Khasanov, O.S. Taniya, O.V. Shabunina, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Polyhedron*. – 2016. – Vol. 110. – P. 235-240 (0.25 п.л. /0.1 п.л.). *Scopus, Web of Sciences*.

9. **Kopchuk, D.S.** Reaction of lithium 2-arylethynides with 6-aryl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazines as an access to 6-aryl-5-arylvinyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazines / A.F. Khasanov, **D.S. Kopchuk**, I.S. Kovalev, O.S. Taniya, G.V. Zyryanov, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Mendeleev Communications*. – 2015. – Vol. 25. – Is. 5. – P. 332-333 (0.08 п.л. /0.04 п.л.). *Scopus, Web of Sciences*.

10. **Kopchuk, D.S.** 1,2,4-Triazine method of bipyridine ligand synthesis for the preparation of new luminescent Eu(III) complexes / A.M. Prokhorov, V.N. Kozhevnikov, **D.S. Kopchuk**, H. Bernard, N. Le Bris, R. Tripier, H. Handel, B. Koenig, D.N. Kozhevnikov // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67. – P. 597-607 (0.46 п.л. /0.2 п.л.). *Scopus, Web of Sciences*.

На автореферат поступили положительные отзывы:

1. Масливца Андрея Николаевича, д-ра хим. наук, проф., заведующего кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь. Без замечаний.

2. Старосотникова Алексея Михайловича, д-ра хим. наук, ведущего научного сотрудника лаборатории ароматических азотсодержащих соединений (№ 18) ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва. Без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области органической химии, их высокой научной компетентностью в области гетероциклических

соединений, в частности, химии азотсодержащих соединений, и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** новые эффективные методы получения мультифункционализированных 2,2'-бипиридинов, а также их аза- и аннелированных аналогов с интересными свойствами, в частности, 2-(2-пиридил)моноазатрифениленов, моно- и диарилсодержащих 2,2'-бипиридинов, новых лигандов для катионов лантанидов; 2,2'-бипиридинов, содержащих в положении С6 остаток анилина, алифатического амина, спирта и другие электронодонорные группы;

- **проведено систематическое изучение** взаимодействия замещенных 1,2,4-триазинов с ариновыми интермедиатами, в т.ч. 3,4-дифтор-, 3,4-диметокси- и тетрафтор-замещенными. При этом **впервые обнаружено**, что в ряду 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов взаимодействие с аринами протекает по двум конкурирующим направлениям: по пути классической реакции аза-Дильса-Альдера с образованием 1-(2-пиридил)изохинолинов, а также по пути впервые обнаруженной домино-трансформации с образованием 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов. Предложен предполагаемый механизм данного превращения. Изучено влияние заместителей в составе 1,2,4-триазина, а также 2-пиридильного остатка на направление взаимодействия с аринами. На основании полученных данных **сформулированы основные закономерности** взаимодействия 1,2,4-триазинов с аринами и найдены границы применимости таких процессов с точки зрения целевого синтеза разнообразных гетероциклов, включая фторзамещенные;

- **обнаружены и детально изучены** новые химические трансформации функциональных групп 1,2,4-триазинов, протекающие параллельно с реакциями аза-Дильса-Альдера при использовании енаминов в качестве диенофилов (восстановление 3-нитрофенильного заместителя до соответствующего анилина; трансформация трихлорметильной группы в положении С3 1,2,4-

триазина в дихлорметильную; а также возможность дезцианирования в ряду 5-циано-1,2,4-триазинов с образованием 5-Н-1,2,4-триазинов)

- **показана перспектива** применения полученных в ходе работы соединений в качестве люминесцентных материалов, а также мономолекулярных сенсоров.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **разработаны новые синтетические подходы** к несимметрично функционализированным 2,2'-бипиридинам (в том числе, бензаннелированным);

- **предложен новый подход** к дибензо[*f,h*]хинолинам (моноазатрифениленам), имеющим в положении С2 остаток 2-пиридила. Полученные гетероциклы впервые были исследованы в качестве хемосенсоров для визуального детектирования нитроароматических (взрывчатых) веществ;

- **развита 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 к получению (би)пиридинов, замещенных фрагментами арилацетиленов и арилэтиленов, что является удобной альтернативой реакциям Соногашира и Хека. Осуществлено получение ранее недоступных 2,2'-бипиридинов с электронодонорными остатками в альфа-положении;

- **предложен оригинальный синтетический подход** к 2,2'-бипиридинам, замещенным фрагментами анилинов. 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 по методу Сузуки;

- **осуществлено одnoreакторное получение** [1,2,4]триазоло[1,5-*d*][1,2,4]триазинов, функционализированных по положениям 2, 5 и 8 в результате *ipso*-замещения цианогруппы в положении С5 1,2,4-триазинов на остатки гидразидов карбоновых кислот с последующей дегидратацией/гетероциклизацией, сопровождающейся перегруппировкой Димрота;

- **разработаны удобные методы синтеза** 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих дополнительный координационный центр, в частности, новых лигандов для катионов лантанидов. **Детально изучено** влияние заместителей в составе ароматического заместителя в бипиридиновом фрагменте на фотофизические свойства. Синтезирован дитопный лиганд для катионов лантанидов на основе 5-арил-2,2'-бипиридина, функционализованного по положению 5' фрагментом диэтилентриаминотетрауксусной кислоты;

- **получены** 5-арил-2,2'-бипиридины, функционализованные по положению 6' фрагментами дипиколиламина или диэтилентриамин, в качестве флуоресцентных хемосенсоров на катионы цинка в водной среде, в том числе, в составе клеток культуры HeLa;

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

- **впервые обнаружено**, что при использовании 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 анилинопиридинов, восстановление трихлорметильной группы в положении С3 до дихлорметильной, а также возможность дезцианирования 5-циано-1,2,4-триазинов с образованием соответствующих 5-Н-1,2,4-триазинов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **предложены препаративно удобные методы синтеза** мультифункционализованных лигандов 2,2'-бипиридинового ряда (в том числе, их аза- и аннелированных аналогов) с широкими возможностями варьирования заместителей в их составе. Изучены химические, координационно-химические и фотофизические свойства новых соединений, выявлены основные закономерности «структура-свойство». Новые производные 2-(2-пиридил)моноазатрифениленов впервые опробованы в качестве хемосенсоров на нитроароматические взрывчатые вещества;

- **синтезирован широкий набор** новых бипиридиновых лигандов для катионов лантанидов, комплексы которых растворимы в различных средах. В частности, получены высокорастворимые в неполярных органических растворителях хелаты, квантовые выходы фосфоресценции которых достигают 28%; а также водорастворимые европиевые комплексы, которые показывали квантовый выход фосфоресценции до 17%. Дополнительно был разработан метод введения в молекулу 2,2'-бипиридинового лиганда фрагмента 3-аминофенила – предшественника изотиоцианатного линкера для связывания с аминокруппами биологических молекул;

- **синтезированы** флуоресцентные индикаторы на катионы цинка(II) на основе 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих в положении 6' остатки дипикколиламина или диэтилентриамина. Количественно изучено влияние концентрации цинка на увеличение интенсивности их флуоресценции в водных буферных растворах. Показаны селективность отклика по отношению к катионам некоторых других переходных металлов, а также возможность использования полученных лигандов для люминесцентного определения катионов цинка *in vitro* в составе клеток культуры HeLa;

- **продемонстрирована** возможность одностадийного получения (би)пиридинов, имеющих остаток 3-аминофенила, а также малодоступных 2-дихлорметилпиридинов путем взаимодействия соответствующих 3-нитрофенил- и трихлорметил-замещенных 1,2,4-триазинов с енаминами: в ходе превращения помимо протекания реакции аза-Дильса-Альдера реализуется процесс восстановления заместителей в составе 1,2,4-триазинового цикла;

- **предложены** новые методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками арилацетиленов, стиролов или анилинов, а также электронодонорных заместителей (остатки индола, пиррола, пирролидина, различных спиртов) в результате последовательных реакций S_N^H или S_N^H/S_N^{ipso} в ряду 1,2,4-триазинов и аза-Дильса-Альдера, не предполагающие использования катализа переходными металлами;

- **предложен** эффективный PASE-метод получения производных [1,2,4]триазоло[1,5-*d*][1,2,4]триазинов – перспективных биологически-активных кандидатов;

- в ходе работы **детально изучено** взаимодействие ариновых интермедиатов, в т.ч. функционализированных, с замещенными 1,2,4-триазинами. При этом разработаны эффективные формально одностадийные методы получения 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пири(ми)до[1,2-*a*]индолов, в том числе фторированных, а также 12-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)индоло[2,1-*a*]изохинолинов, которые представляют практический интерес вследствие своих интересных фотофизических свойств и потенциальной биологической активности. Изучены фотофизические свойства некоторых полученных продуктов.

Оценка достоверности результатов исследования обеспечена использованием для доказательства полученных соединений необходимого набора физико-химических методов анализа (ЯМР-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, в ряде случаев РСА).

Личный вклад соискателя заключается в обобщении результатов, полученных лично или в соавторстве. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке всех публикаций, формулировании выводов и защищаемых положений диссертации. Синтетические эксперименты выполнены или непосредственно автором, или под его руководством.

Диссертационная работа Копчука Д.С. является завершенной, самостоятельной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней. На основании выполненных исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области химии азотистых гетероциклов, в частности, мультифункционализированных производных 2,2'-бипиридинов, 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пири(ми)до[1,2-*a*]индолов 12-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)индоло[2,1-*a*]изохинолинов.

На заседании 03 июня 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Копчуку Д.С. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Чупахин Олег Николаевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

Поспелова Татьяна Александровна

03.06.2019 г.