

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 КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20 мая 2019 г. № 21

О присуждении Криночкину Алексею Петровичу, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Люминесцентные лантанидные комплексы лигандов 2,2'-бипиридинового ряда с переменными хромофорными системами» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 13 марта 2019 г. (протокол заседания № 15) 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, Криночкин Алексей Петрович, 1988 года рождения.

В 2010 г. окончил ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по специальности «Химическая технология органических веществ»; обучается в очной аспирантуре ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (Органическая химия), предполагаемый срок окончания аспирантуры – 31.08.2019 г.; работает 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 на кафедре органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, Зырянов Григорий Васильевич, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Химико-технологический институт, кафедра органической и биомолекулярной химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Масливец Андрей Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», кафедра органической химии, заведующий кафедрой;

Критченков Илья Сергеевич, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, кафедра общей и неорганической химии, научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь – в своем положительном отзыве, подписанном Леонтьевым Александром Владимировичем, кандидатом химических наук, доцентом кафедры химии, и Аксеновой Инной Валерьевной, доктором химических наук, профессором, заместителем заведующего кафедрой, указала, что диссертация Криночкина А.П. является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложены бипиридиновые молекулярные платформы, являющиеся наиболее перспективными для дальнейшей разработки и исследования. Диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым Положением о присуждении

ученых степеней к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы.

Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 4 тезисов, опубликованных в сборниках материалов всероссийских (1) и международных (3) научных конференций. Общий объем опубликованных работ – 0,75 п.л., авторский вклад – 0,47 п.л.

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

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. **Krinochkin A. P.** DTTA-appended 6-phenyl- and 5,6-diphenyl-2,2'-bipyridines as new water soluble ligands for lanthanide cations / **A. P. Krinochkin**, D. S. Korchuk, G. A. Kim, I. N. Ganebnykh, I. S. Kovalev, G. V. Zyryanov, F. Li, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Polyhedron*. **2017**. Vol. 134, P. 59-64; 0.25 п.л./0.17 п.л. (Scopus и Web of Science).

2. **Krinochkin A. P.** Synthesis and luminescence of new water-soluble lanthanide complexes of DTTA-containing 4-(4-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridine / **A. P. Krinochkin**, D. S. Korchuk, G. A. Kim, E. B. Gorbunov, I. S. Kovalev, S. Santra, G. V. Zyryanov, A. Majee, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Inorganica Chimica Acta*. **2018**. Vol. 478, P. 49-53; 0.21 п.л./0.14 п.л. (Scopus и Web of Science).

3. **Криночкин А. П.** Одностадийный метод получения 5-алкил-3-(бенз)пиридил-1,2,4-триазинов / О. В. Шабунина, **А. П. Криночкин**, Г. В. Зырянов, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, Д. С. Копчук // *Журнал органической химии*. **2018**. Т. 54, № 5, С. 806-808; 0.13 п.л./0.08 п.л. (Scopus и Web of Science).

На автореферат поступили положительные отзывы:

1. Коншина Валерия Викторовича, канд. хим. наук, доц., доцента кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар. Без замечаний.

2. Бурилова Владимира Александровича, канд. хим. наук, доцента кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский федеральный университет», г. Казань. Содержит вопрос по поводу гидролиза 5-фенацилзамещённых 1,2,4-триазинов, а также замечание по поводу количественного определения растворимости комплексов.

3. Романова Алексея Радионовича, канд. хим. наук, старшего научного сотрудника лаборатории галогенорганических соединений ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук. 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 координационных соединений, и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **проведено систематическое изучение** влияния зависимости «структура – фотофизические свойства» в ряду лантанидных комплексов с различными хромофорами на основе (гет)арилзамещённых 2,2'-бипиридинов; **выявлены** основные закономерности влияния, как положения дополнительного (гетеро)ароматического заместителя, так и его природы на свойства лантанидных комплексов;

– **разработаны методы синтеза** лигандов на основе 2,2'-бипиридинов, функционализированных в α -положении 2,2'-бипиридинового цикла фрагментом диэтилентриаминотетрауксусной кислоты (ДТТА); **показана** общая применимость метода синтеза 5-метил-1,2,4-триазинов посредством щелочного гидролиза 1,2,4-триазинов, имеющих в положении С5 остатки

различных ацетофенонов, **предложен** предполагаемый механизм данной реакции; **разработан** прямой метод введения метильной группы в положение С5 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов в результате нуклеофильного замещения водорода, а также *inco*-замещения цианогруппы с использованием метиллития;

– **установлена** возможность синтеза водорастворимых тербиевых комплексов на основе 2,2'-бипиридиновых лигандов с квантовым выходом тербиевой люминесценции до 56.1%;

– **показана** возможность гетероциклизации 1,2,4-триазинов, имеющих в положении С3 остаток 2-пиридила и метильную группу в положении С5, с использованием гидразона изонитрозопропиофенона.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– **предложены** эффективные синтетические подходы к различным лигандам 2,2'-бипиридинового ряда, а именно: исследована возможность введения широкого ряда ароматических заместителей в 4 положение 2,2'-бипиридинового ядра посредством циклизации по Крэнке; значительно расширена номенклатура синтезированных 5'-арилзамещённых 2,2'-бипиридиновых хромофоров; исследованы различные способы введения метильной группы в 5 положение 1,2,4-триазинового ядра с целью дальнейшего синтеза 5-арилзамещённых 2,2'-бипиридиновых хромофоров; изучена возможность синтеза стерически затруднённых лигандов, имеющих в положении 6' 2,2'-бипиридина объёмный фенильный заместитель; исследована возможность расширения системы сопряжения хромофоров на основе 5-арилзамещённых 2,2'-бипиридин-6(6')-карбоновых кислот.

– **показана** возможность настройки свойств лантанидных комплексов посредством варьирования заместителей в структуре лигандов;

– **разработаны** методы синтеза новых предшественников меток для фосфоресцентного иммуноанализа, имеющие 2,2'-бипиридиновый хромофор, содержащие в составе ароматического заместителя аминогруппу,

являющуюся прекурсором изотиоцианатного линкера для связывания с аминокруппами биологических молекул;

– **исследована** возможность увеличения растворимости нейтральных комплексов состава 3:1 в органических средах за счет введения длинной алифатической цепи в состав лиганда.

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

– **разработаны** эффективные синтетические подходы к синтезу различных лигандов 2,2'-бипиридинового ряда для катионов лантанидов, а именно модификация методики по Крэнке по сравнению с описанной ранее, заключающаяся в использовании на стадии циклизации пиридинового ядра эфиров кето-кислот вместо кислот в свободной форме; метод синтеза различных 5-метил-1,2,4-триазинов посредством щелочного гидролиза их 5-фенацилзамещённых прекурсоров; а также метод введения липофильного алифатического фрагмента в структуру 4-арил-2,2'-бипиридинов.

– **выявлены** наиболее перспективные с точки зрения практического применения структуры - комплексы на основе 4-арил-2,2'-бипиридинового хромофора, причём как водорастворимые, показавшие квантовые выходы европиевой люминесценции до 25.2% и тербиевой люминесценции до 56.1% в случае использования *мета*-хлорфенилзамещённого лиганда, так и растворимые в неполярных органических растворителях, показавшие выходы европиевой люминесценции до 27.3% в случае *пара*-алкоксифенилзамещённого лиганда и тербиевой люминесценции до 4.3% в случае использования *мета*-алкоксифенилзамещённого лиганда.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– **экспериментальные работы** проводились с применением современных методов исследования, основанных на современных методиках синтеза, выделения, очистки и установления структуры целевых соединений, и характеризующихся воспроизводимостью результатов, таких как очистка продуктов колоночной хроматографией на силикагеле фирмы Sigma-Aldrich;

анализ синтезированных соединений на ЯМР спектрометре Bruker AVANCE II, регистрация масс-спектров конечных лантанидных комплексов на спектрометре серии MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics, исследование фотофизических свойств лантанидных комплексов на спектрофлюориметрах Cary Eclipse (Varian) и Horiba-Fluoromax-4.

– **теория** построена на известных проверяемых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

– **идея базируется** на анализе практики и обобщении накопленного опыта в области синтеза и изучения свойств лантанидных комплексов лигандов 2,2'-бипиридинового ряда;

– **установлено**, что авторские данные не противоречат данным, полученным ранее по рассматриваемой теме;

– **использованы** современные методы обработки экспериментальных данных, современные методики сбора и обработки исходной информации.

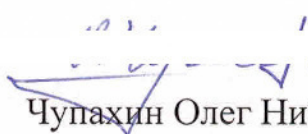
Личный вклад соискателя состоит в сборе, систематизации и анализе литературных данных, посвящённых, как синтезу 2,2'-бипиридиновых структур, так и фотофизическим свойствам лантанидных комплексов на их основе, а также в планировании и проведении экспериментальных синтетических исследований, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке на их основе публикаций и представлении полученных результатов на конференциях.

Диссертационная работа Кривочкина А.П. является завершённой, самостоятельной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней. В работе решена научная задача, заключающаяся в разработке препаративно удобных методов синтеза новых лигандов для катионов лантанидов на основе (ди)арилсодержащих 2,2'-бипиридинов, и анализе влияния природы и положения введенных заместителей на люминесцентные свойства их лантанидных комплексов, имеющая значение для развития органической химии, в частности, химии координационных соединений.

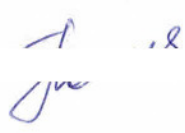
На заседании 20 мая 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Кривоножкову А.П. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 14 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


Чухахин Олег Николаевич

Ученый секретарь
диссертационного совета



Поспелова Татьяна Александровна

20.05.2018 г.

