

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 16 октября 2024 г., протокол № 32

о присуждении Валиевой Марии Игоревне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые «push-pull» флуорофоры на основе С6-функционализированных 5-арил-(2,2'-би)пиридинов, синтез и свойства» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 01 июля 2024 года, протокол № 25, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Валиева Мария Игоревна**, 04.02.1997 года рождения, в 2020 г. окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», (УрФУ) по направлению 18.04.01 Химическая технология. В 2024 г. окончила аспирантуру УрФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки 1.4.3. Органическая химия.

Диссертация выполнена на кафедре органической и биомолекулярной химии, а также в Лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий Научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий (НОиИЦ ХФТ) Химико-технологического института УрФУ и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории координационных соединений ИОС УрО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий НОиИЦ ХФТ Химико-технологического института УрФУ **Копчук Дмитрий Сергеевич**.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Розенцвейг Игорь Борисович**, главный научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»,

кандидат химических наук **Мамедова Вера Леонидовна**, старший научный сотрудник лаборатории химии гетероциклических соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах официальных оппонентов имеются следующие замечания:

Розенцвейг И.Б. 1) *текст литературного обзора был бы более презентабельным, если бы материал был структурирован не по заместителям, а по химическим процессам;* 2) *в литературном обзоре не*

хватило обсуждения литературных данных, сопоставления этих данных между собой; 3) на с. 41 автор рассуждает о процессах, «идущих с соблюдением принципов атомной экономии», применительно к реакциям замещения, что, по мнению оппонента, не совсем корректно; 4) имеются замечания по оформлению работы.

Мамедова В.Л. 1) в основном материал представлен как констатация фактов, в некоторых моментах не хватает обсуждения и объяснения; 2) замечания по оформлению работы, а именно: Список сокращений не полон, не поясняется термин «push-pull», схемы и таблицы иногда неоправданно далеко от ссылки на них, имеются также замечания по описанию спектров ЯМР.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва – в своём положительном заключении, подписанном заведующим кафедрой органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктором химических наук, профессором Ненайденко Валентином Георгиевичем и ведущим научным сотрудником той же кафедры, доктором химических наук, профессором Бабаевым Евгением Вениаминовичем, указала, что замечаний принципиального характера практически нет. Имеются вопросы – доступность других моделей триазинов; необходимость получения кислоты из дипиридилфурана (к этому же результату привел бы гидролиз циан-производного 1,2,4-триазина и последующая реакция Боджера). Ведущая организация отмечает, что значимость диссертации заключается в разработке новых синтетических протоколов, позволяющих получать различные бипиридины, пригодные для дальнейшего изучения или применения; изучены их фотофизические свойства, проведен анализ с точки зрения выявления основных закономерностей «структура-свойства», в частности осуществлен математический анализ явления сольватохромизма и классификация

сенсоров по степени ICT-состояния; выявлена способность ряда полученных соединений окрашивать биологические объекты».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в области синтетической органической химии и фотофизических исследований, на основании их публикационной активности и способности дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва, все положительные. Отзывы получены от:

- 1) д.х.н. Мустафина Ахата Газизьяновича (Уфимский институт химии УФИЦ РАН), *отзыв без замечаний*;
- 2) к.х.н. Рубцова Александра Евгеньевича (Пермский государственный национальный исследовательский университет), *отзыв содержит замечания по оформлению автореферата*;
- 3) к.х.н. Шабуниной Ольги Владимировны (Научно-технологический университет "Сириус"), *отзыв без замечаний*;
- 4) к.х.н. Рыбаковой Анастасии Владимировны (Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)), *отзыв без замечаний*;

Соискатель является соавтором 75 статей, из них по теме диссертации – 7 статей, все опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, в анализе литературных данных, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке материалов к публикациям. Основные результаты диссертации изложены в следующих статьях:

1. **Савчук, М.И.**¹ Синтез 6-замещенных донорными группами 5-фенил-2,2'-бипиридинов реакцией аза-Дильса–Альдера 5-R-1,2,4-триазинов в условиях повышенного давления / М.И. Савчук, Е.С. Старновская, Я.К. Штайц, Д.С. Копчук, Э.В. Носова, Г.В. Зырянов, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // ЖОХ. – 2018. – Т. 88, № 10. – С. 1728-1731.

2. **Савчук, М.И.** Новые пуш-пульные флуорофоры на основе 6-алкокси-(2,2'-би)пиридинов: рациональный синтетический подход и фотофизические свойства / М.И. Савчук, А.Ф. Хасанов, Д.С. Копчук, А.П. Криночкин, И.Л. Никонов, Е.С. Старновская, Я.К. Штайц, И.С. Ковалев, Г.В. Зырянов, О.Н. Чупахин // ХГС. – 2019. – Т. 55, № 6. – С. 554-559.

3. **Savchuk, M.I.** Rapid metal free construction of 3-positioned 2-pyridyl substituent in indoles / M.I. Savchuk, I.S. Kovalev, V.L. Rusinov, D.S. Korchuk, A.P. Krinochkin, G.V. Zyryanov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30, Is. 6. – P. 712-713.

4. **Савчук, М.И.** Сочетание реакций SNH/аза-Дильса-Альдера как эффективный способ получения 8-гидрокси(метокси)замещенных 2-[6-(1-метилиндол-3-ил)пиридин-2-ил]хинолиновых лигандов/флуорофоров / М.И. Савчук, Д.С. Копчук, И.Н. Егоров, А.Ф. Хасанов, С.С. Рыбакова, Г.В. Зырянов, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // ЖОХ. – 2021. – Т. 91, № 5. – С. 688-693.

5. **Savchuk, M.I.** 5-Aryl-6-arylthio-2,2'-bipyridine and 6-Arylthio-2,5-diarylpyridine fluorophores: Pot, Atom, Step Economic (PASE) Synthesis and Photophysical Studies / M.I. Savchuk, D.S. Korchuk, O.S. Taniya, I.L. Nikonov, I.N. Egorov, S. Santra, G.V. Zyryanov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin. // J. Fluoresc. – 2021. – V. 31. – P. 1099-1111.

6. Starnovskaya, E.S. 2-(Indol-3-yl)- and 6-(pyrrol-2-yl)-substituted (bi)pyridine-based AIE-probes/fluorophores: synthesis and photophysical studies / E.S. Starnovskaya, **M.I. Valieva**, D.S. Korchuk, O.S. Taniya, A.F. Khasanov,

¹ Фамилия *Савчук (Savchuk)* была изменена на **Валиева (Valieva)** 25.02.2022 в связи со вступлением в брак.

A.S. Novikov, N.V. Slovesnova, A.S. Minin, S. Santra, G.V. Zyryanov // New J. Chem. – 2023. – V. 47. – P. 21720-21731.

7. Guda, M.R. One-pot Synthesis and Photophysical Studies of A-cycloamino-substituted 5-aryl-2,2'-bipyridines / M.R. Guda, **M.I. Valieva**, D.S. Kopchuk, R. Aluru, A.F. Khasanov, O.S. Taniya, A.S. Novikov, G.V. Zyryanov, B.C. Ranu // J. Fluoresc. – 2024. – V. 34. – P. 579-586.

Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. С использованием «1,2,4-триазиновой» методологии **разработаны** эффективные методы синтеза (2,2'-би)пиридинов, имеющих в положении С6 электронодонорные группы, такие как алкоксильные, тиофенольные, циклоаминные, тиен-2-ильные, фуран-2-ильные, пиррол-2-ильные, индол-3-ильные, карбазол-3-ильные, нафтильные, би- и трифенильные, пирен-1-ильные, перилен-3-ильные, флуорен-2-ильные, флуорантен-3-ильные и др. **Показано**, что в случае электронодонорных заместителей желаемые бипиридины могут быть получены только при использовании повышенных температуры и давления на стадии превращения триазинового цикла в пиридиновый.

2. Впервые **показано**, что взаимодействие 2,5-норборнадиена с 5-(3,4-диметокситиофен-2-ил)-1,2,4-триазином и 3-(8-метоксихинолин-2-ил)-1,2,4-триазином (реакция Боджера) при повышенной температуре и давлении осуществляется параллельно с деметилированием метоксигруппы по положению С3 тиофена или С8 хинолина соответственно.

3. **Обнаружено**, что реакция 5-(2-фурил)-1,2,4-триазинов с 1-морфолиноциклопентеном включает нуклеофильное замещение водорода в положении С6 на морфолин-4-ильный фрагмент. **Изучено** влияние

заместителей в положениях С3 и С5 триазина на возможность реализации данного процесса: нуклеофильное замещение водорода наблюдается только при наличии в положении С5 2-фурильного заместителя, а в положении С3 – 2-пиридильного заместителя, а также для 6-метильного аналога и пиразинила. Предложен вероятный механизм обнаруженного превращения.

4. **Продемонстрированы** перспективные фотофизические свойства (батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания, значительный Стоксов сдвиг, высокий квантовый выход) полученных С6-замещенных (2,2'-би)пиридинов. В случае флуорофоров с такими электронодонорными группами, как тиофенольные, циклоаминные, пиррол-2-ильные, индол-3-ильные доказан "push-pull" характер; для 2,2'-бипиридина с индол-3-ильным заместителем при С6 и фенильным при С5 показаны эффект агрегационно-индуцированной эмиссии и отклик на изменение значения рН среды; 6-(перилен-3-ил)-2,2'-бипиридины оказались способны к двухфотонному возбуждению.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Впервые показано, что в реакцию Боджера могут быть вовлечены 1,2,4-триазины, содержащие различные электронодонорные заместители, и установлено, что повышение давления и температуры позволяет вовлечь в эту реакцию субстраты, инертные в других условиях. Обнаружены новые побочные реакции в ходе проведения реакции Боджера. Для реакции 5-(3,4-диметокситиофен-2-ил)-1,2,4-триазинов с 2,5-норборнадиеном показано влияние природы заместителя в положении С6 триазина на протекание процесса, а именно: с увеличением электронодонорной способности увеличивается доля продукта деметилирования. Установлено, что в реакции 5-(2-фурил)-1,2,4-триазинов с 1-морфолиноциклопентеном протекает нуклеофильное замещение водорода в положении С6 1,2,4-триазина в случае значительной π -дефицитности атома углерода.

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

Разработаны новые удобные подходы к синтезу 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих в положении С6 электронодонорные группы по реакции Боджера в условиях повышенного давления и температуры и получены разнообразные представители данного класса соединений с практически значимыми свойствами.

Показано, что полученные С6-замещенные донорными группами (2,2'-би)пиридины проявляют батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания, значительный Стоксов сдвиг, высокий квантовый выход, что представляется интересным с точки зрения возможного их применения в качестве химических сенсоров, в органических светодиодах в качестве устройств отображения и сенсбилизаторов для солнечных элементов.

Показана возможность использования (2,2'-би)пиридинов с пиррол-2-, индол-3- и перилен-3-ильным заместителями при С6 в качестве красителей для биовизуализации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

достоверность результатов проведённых исследований обеспечена использованием большого набора физических методов исследования: спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, элементного анализа; в ряде случаев: РСА, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии; и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоял в поиске, анализе и систематизации литературных данных, касающихся цели и задач исследования; формировании на их основе литературного обзора; планировании, осуществлении и описании экспериментальных синтезов; обработке и обсуждении их результатов; измерении фотофизических свойств полученных соединений; подготовке публикаций, а также представлении этих результатов на конференциях.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 16 октября 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Валиевой Марии Игоревне учёную степень кандидата химических наук за решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития химии гетероциклических производных ряда 1,2,4-триазина и 2,2'-бипиридина, по разработке эффективных синтетических подходов к получению массива новых функционализированных флуорофоров, систематическому изучению их фотофизической активности.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя совета

д.х.н., профессор

Игорь Анатольевич Литвинов

Ученый секретарь совета

к.х.н.

Асия Васильевна Горопчина

16.10.2024