

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 022.004.02,
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 ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 31 марта 2021 года, протокол № 4

о присуждении Никонову Игорю Леонидовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Никонова Игоря Леонидовича «Трансформации 3,5-замещённых 1,2,4-триазинов в реакциях с аринами как рациональный подход к новым флуорофорам» по специальности 02.00.03 – Органическая химия, принята к защите 29 января 2021 года, протокол № 1, диссертационным советом Д 022.004.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Никонов Игорь Леонидович**, 1993 года, в 2015 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ) по специальности 240401 – «Химическая технология органических веществ». В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института УрФУ (основное место работы), а также в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) (совместительство).

Работа выполнена на кафедре органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института УрФУ и в ИОС УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Зырянов Григорий Васильевич, ведущий научный сотрудник лаборатории координационных соединений ИОС УрО РАН (основное место работы) и профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института УрФУ (совместительство).

Официальные оппоненты:

Мызников Леонид Витальевич, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), доцент кафедры химической технологии органических красителей и фототропных соединений Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета),

Мамедова Вера Леонидовна, гражданка Российской Федерации, кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории химии гетероциклических соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (г. Пермь), в своём положительном заключении, составленном и подписанном кандидатом химических наук, доцентом Рубцовым Александром Евгеньевичем, заведующим научно-исследовательской лабораторией органического синтеза, указала, что «Диссертация Никонова И.Л. представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, в которой содержится решение фундаментальных задач органической химии,

связанных с изучением новых типов реакционной способности 1,2,4-триазинов с аринами и созданием на основе этих превращений флуорофоров, как потенциальных аналитических реагентов для обнаружения бризантных взрывчатых средств. Работа по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов и рекомендаций, объёму выполненных исследований, уровню апробации и публикаций основных положений в открытой печати соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Никонов Игорь Леонидович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики исследования диссертационной работы и областью научных интересов как ведущей организации, так и официальных оппонентов, являющихся ведущими специалистами в области органической химии.

На автореферат диссертации поступило 2 отзыва, оба положительные. Отзывы получены от

- д.х.н. Ким Д.Г., Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), *отзыв содержит вопросы о перспективах практического применения полученных продуктов, исследовании взаимодействия фуран-замещенных 1,2,4-триазинов с 1,2-дегидробензолом, а также о составе остатка реакционной массы в описанных взаимодействиях;*
- д.фарм.н Петрова А.Ю., Уральский государственный медицинский университет, *отзыв содержит вопросы, касающиеся изучения биологической активности соединений, содержащих фармакофорные группы 1,2,3-триазол и пиридоиндол, и низкого выхода продуктов взаимодействия 1,2,4-триазинов с аринами.*

Соискатель имеет 18 опубликованных статей, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые работы по диссертации:

1. **Nikonov, I.L.** Benzynes-mediated rearrangement of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazines into 10-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)pyrido[1,2-a]indoles / I.L. Nikonov, D.S. Kopchuk, I.S. Kovalev, G.V. Zyryanov, P.A. Slepukhin, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Tetrahedron Letters*. – **2013**. – V. 54, Is. 48. – P. 6427-6429.
2. Kopchuk, D.S. Aryne approach towards 2,3-difluoro-10-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)pyrido[1,2-a]indoles / D.S. Kopchuk, **I.L. Nikonov**, G.V. Zyryanov, E.V. Nosova, I.S. Kovalev, P.A. Slepukhin, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Mendeleev Communications*. – **2015**. - V. 25, Is. 1, - P. 13-14.
3. Kopchuk, D.S. Studies on the interactions of 5-R-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazines with arynes: inverse demand aza-Diels–Alder reaction versus arylene-mediated domino process / D.S. Kopchuk, **I.L. Nikonov**, A.F. Khasanov, K. Giri, S. Santra, I.S. Kovalev, E.V. Nosova, S. Gundala, P. Venkatapuram, G.V. Zyryanov, A. Majee, O.N. Chupakhin // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – **2018**. – V. 16. - P. 5119-5135.
4. **Никонов, И.Л.** Одностадийное получение 1-дихлорметил- и 1-трихлорметилизохинолинов реакцией 1,2,4-триазинов с 1,2-дегидробензолом. / И.Л. Никонов, П.А. Слепухин, Д.С. Копчук, И.С. Ковалев, Г.В. Зырянов, А.И. Суворова, О.С. Ельцов, В.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // *Химия гетероциклических соединений*. – **2019**. - Т. 55, № 11. - С. 1124-1127.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

➤ **впервые обнаружено**, что взаимодействие 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов с аринами, генерированными *in situ* из антраниловых кислот, может протекать по двум конкурирующим направлениям: реакция Дильса-Альдера с

обратными электронными требованиями с образованием изохинолинов и новая домино-трансформация с образованием 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)-пиридо[1,2-*a*]индолов;

➤ **детально исследовано** влияние природы заместителей в положении С3 и С5 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов, а также в составе аринов на направление этой реакции; в частности, **показано**, что в независимости от природы заместителя в арине, взаимодействие с 6- R^1 -5- R^2 -3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинами ($R^1, R^2 = H, Ar$) приводит к продуктам домино-трансформации в качестве единственных и/или основных продуктов, а в ряду 5- R -3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям при С5 реакции с аринами приводят к увеличению доли изохинолинов в составе продуктов, а также **установлено**, что взаимодействие с 4,5-дифтор-1,2-дегидробензолом независимо от природы заместителей в 1,2,4-триазине приводит исключительно к образованию продуктов домино-трансформации;

➤ **предложен** новый безцианидный одnoreакторный метод получения 1-(2-пиридил)-замещенных 3-цианоизохинолинов путём взаимодействия 1,2-дегидробензола с 1,2,4-триазинами, содержащими в положении С5 остатки кетонов, в присутствии амилнитритов с описанием и подтверждением предполагаемой последовательности данного превращения;

➤ **исследовано** влияние аннелирования дополнительных бензольных колец к остатку 2-пиридила в составе 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов на направление их трансформации с 1,2-дегидробензолом, а также **изучено** взаимодействие с аринами 3,6-ди(гет)арил-1,2,4-триазинов, имеющих в положении С3 заместители, отличные от 2-пиридила;

➤ при помощи квантово-химических DFT-расчётов **объяснено** влияние электронных и стерических эффектов, определяющих исключительное образование продуктов домино-трансформации в реакциях 5- R -3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов с 4,5-дифтор-1,2-дегидробензолом;

➤ **проведено** изучение фотофизических свойств новых соединений, полученных в ходе данной работы; показана перспективность применения 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов в качестве зелёных флуорофоров, а также хемосенсоров для визуального обнаружения взрывчатых веществ.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

➤ **впервые обнаружено** новое, ранее не описанное направление реакции 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов с 1,2-дегидробензолом и его производными, генерируемыми *in situ*, приводящее к образованию 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов по типу домино-трансформации;

➤ **показано**, что введение электронодонорных заместителей в состав 1,2,4-триазина направляет взаимодействие с аринами по пути домино-трансформации, а электронакцепторных – по пути реакции Дильса-Альдера, а взаимодействие дифторарина с 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазином приводит исключительно к образованию продуктов домино-трансформации – 2,3-дифтор-10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов;

➤ **показана возможность** одnoreакторного «бесцианидного» получения 1-(2-пиридил)изохинолин-3-карбонитрилов путем реакции 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов, содержащих в положении С5 остатки кетонов с 1,2-дегидробензолом, а также «one-pot» получения изохинолинов, имеющих в положении С1 хинолинового цикла ди- или трихлорметильную группу, а также (бензо[*h*])хинолинзамещенных и 1,4-бис-(гет)арилзамещенных изохинолинов, исходя из соответствующих 1,2,4-триазинов.

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

➤ **разработана** новая «one-pot» методика получения 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов – перспективных флуорофоров и потенциальных лекарственных кандидатов – с использованием удобной и универсальной ариновой методологии;

- **впервые показана** возможность «one-pot» получения обширного ряда 1-(2-пиридил)изохинолинов – флуорофоров/лигандов с расширенной системой сопряжения;
- **продемонстрированы** перспективные фотофизические свойства новых продуктов домино-трансформации, 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов, а также ((бензо[*h*])хинолин-2-ил)изохинолинов, а также **показана** применимость некоторых 10-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-*a*]индолов для визуального обнаружения нитроароматических (взрывчатых) веществ в растворах.

Оценка результатов исследования выявила, что научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, **обоснованы** и полностью **подтверждены** при помощи необходимого набора инструментальных методов доказательства структуры органических соединений (спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, масс-спектрометрии, УФ-спектроскопии, элементного анализа; в ряде случаев: РСА, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии). Данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу, взаимно согласованы и соответствуют литературным данным.

Личный вклад соискателя состоял в поиске, анализе и систематизации литературных данных, касающихся цели и задач исследования; формировании на их основе аналитического обзора литературы; планирования, осуществления и описания экспериментальных синтезов; обработке и обсуждения их результатов; подготовке публикаций на их основе, а также представления этих результатов на конференциях.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп. 9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842).

На заседании 31 марта 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Никонову И.Л. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 23, против – нет, воздержавшихся - нет.

Председатель диссертационного совета,

академик РАН

Синяшин Олег Герольдович

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

Торопчина Асия Васильевна

31.03.2021 г.