

**РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА УрФУ 02.02.20
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

от «07» декабря 2020 г. № 23

о присуждении Квашнину Юрию Анатольевичу, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Функционализация С-Н связи в 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинах и построение новых гетероциклических систем на их основе» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите диссертационным советом УрФУ 02.02.20 «30» октября 2020 г. протокол № 16.

Соискатель, Квашнин Юрий Анатольевич, 1984 года рождения, в 2007 году окончил ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А. М. Горького» по направлению «химия»;

в 2010 г. окончил очную аспирантуру ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия;

работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. Диссертация выполнена в лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, академик РАН, Чарушин Валерий Николаевич, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, директор института.

Официальные оппоненты:

Островский Владимир Аронович – доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург, кафедра химии и технологии органических соединений азота, профессор;

Шереметев Алексей Борисович – доктор химических наук, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва, лаборатория высокоэнергетических мономеров и полимеров (№20), заведующий лабораторией;

Чугунова Елена Александровна – кандидат химических наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань, лаборатория элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика, научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 18 работ, из них 9 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science; 1 патент РФ на изобретение. Общий объем опубликованных работ по теме диссертации – 8,07 п.л., авторский вклад – 2,89 п.л.

Основные публикации по теме диссертации:

статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Вербицкий Е.В. Реакции пиразиниевых солей с фенолами: от σ^H -аддуктов к продуктам S_N^H и трансформациям в бензо[b]фураны / Е.В. Вербицкий, Ю.А. Квашнин, П.А. Слепухин, А.В. Кучин, Г.Л. Русинов, О.Н. Чупахин В.Н. Чарушин // Известия Академии наук. Серия химическая – 2011. – № 5. – С. 898–906; 0.88 п.л./0.19 п.л. (Scopus, Web of Science)

2. Утепова И.А. Прямое С-С-сочетание ферроценил- и цимантренил-лития с 5-(гет)арил-1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинами / И.А. Утепова, А.А. Мусихина, **Ю.А. Квашнин**, М.А. Щербакова, П.О. Серебренникова, Г.Л. Русинов, О.Н. Чупахин // Известия Академии наук. Серия химическая – 2011. – № 12. – С. 2482–2486; 0.44 п.л./0.1 п.л. (Web of Science)

3. Kazin N.A. Direct arylalkenylation of furazano[3,4-*b*]pyrazines via a new C–H functionalization protocol / N.A. Kazin, **Y.A. Kvashnin**, R.A. Irgashev, W. Dehaen, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // Tetrahedron Letters – 2015. – Vol. 56. – I. 14. – P. 1865–1869; 0.33 п.л./0.09 п.л. (Scopus, Web of Science)

4. **Kvashnin Y.A.** A facile, metal-free, oxidative coupling of new 6-(hetero)aryl-[1,2,5]-oxadiazolo[3,4-*b*]pyrazines with pyrroles, indoles and carbazoles / Y.A. Kvashnin, N.A. Kazin, E.V. Verbitskiy, T.S. Svalova, A.V. Ivanova, A.N. Kozitsina, P.A. Slepukhin, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin // Arkivoc – 2016. – Vol. 2016 – I. 5. – P. 279 – 300; 2.31 п.л./0.9 п.л. (Scopus, Web of Science)

5. Вербицкий Е.В. 9-Этил-3-{6-(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*B*]пиразин-5-ил}-9*H*-карбазолы: синтез и изучение сенсорных свойств в отношении нитроароматических соединений / Е.В. Вербицкий, **Ю.А. Квашнин**, А.А. Баранова, Ю.А. Яковлева, К.О. Хохлов, Г.Л. Русинов, В.Н.Чарушин // Известия Академии наук. Серия химическая – 2018. – № 6. – С. 1078–1082; 0.44 п.л./0.1 п.л. (Scopus, Web of Science)

6. **Kvashnin Y.A.** Metal-free protocol for the synthesis of novel 6-(het)aryl-5-aryl-5*H*-imidazo[4,5-*b*][1,2,5]oxadiazolo[3,4-*e*]pyrazines / Y.A. Kvashnin, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // Mendeleev Communications – 2018. – Vol. 28. – I. 5. – P. 461–463; 0.22 п.л./0.15 п.л. (Scopus, Web of Science)

7. Verbitskiy E.V. Novel fluorophores based on imidazopyrazine derivatives: Synthesis and photophysical characterization focusing on solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds / E.V. Verbitskiy, **Y.A. Kvashnin**, A.A. Baranova, K.O. Khokhlov, R.D. Chuvashov, Y.A. Yakovleva, N.I. Makarova, E.V. Vetrova, A.V. Metelitsa, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N.

Charushin // Dyes and Pigments – 2019. – Vol. 168. – P. 248–256; 0.88 п.л./0.16 п.л. (Scopus, Web of Science)

8. **Kvashnin Y.A.** Dibenzofurazano[3,4-*b*]quinoxalines: Synthesis by Intramolecular Cyclization through Direct Transition Metal-Free C–H Functionalization and Electrochemical, Photophysical, and Charge Mobility Characterization / Y. A. Kvashnin, E.V. Verbitskiy, O.S. Eltsov, P.A. Slepukhin, A.R. Tameev, N.V. Nekrasova, G.L. Rusinov, J.-M. Nunzi, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin // ACS Omega – 2020. – Vol. 5. – I. 14. – P. 8200–8210; 1.10 п.л./0.6 п.л. (Scopus, Web of Science)

9. **Kvashnin Y. A.** Synthesis of heteroannulated indolopyrazines through a domino N–H palladium catalyzed / metal-free oxidative C–H bond activation / Y.A. Kvashnin, E.V. Verbitskiy, E.F. Zhilina, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin // ACS Omega – 2020. – Vol. 5 – I. 25. – P. 15681–15690; 0.99 п.л./0.45 п.л. (Scopus, Web of Science)

Патент:

10. **Квашнин Ю.А.** Способ получения дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалина и его замещенных производных, обладающих зарядотранспортными полупроводниковыми свойствами / Вербицкий Е.В., Тамеев А.Р., Балашов А.В., Русинов П.Г., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. // Патент РФ 2723014 С1, Бюллетень изобретений №16 – 2020 от 10.06.2020.

На автореферат поступили отзывы:

1. Коротаяева Владислава Юрьевича, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Содержит замечания, касающиеся наличия в автореферате неудачных выражений, и вопрос о том, что на странице 13 автореферата говорится, что 2,4-дифтор-9,3-дигидродибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина 55г не удалось получить из соответствующего продукта реакции Сузуки 54г, что объясняется

несогласованным отрицательным индуктивным эффектом двух атомов фтора, не понятно о каком не согласованном действии идет речь, поскольку оба атома фтора находятся в метаположении относительно нуклеофильного центра.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их широкой известностью своими достижениями и исследованиями в области химии гетероциклических соединений, наличием публикаций в ведущих рецензируемых изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение научной задачи, связанной с развитием новых методов синтеза азолоаннелированных 1,4-диазинов на основе комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и металл-катализируемых кросс-сочетаний, имеющей существенное значение для органической химии.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- Систематически исследованы способы прямой атом-экономной C–H функционализации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов под действием C-нуклеофилов различной природы (фенолы, пирролы, ариламины) как в условиях кислотной активации субстрата, так и в условиях активации нуклеофила (литиевые производные ферроцена и цимантрена). Подобраны оптимальные условия получения S_N^H -продуктов по окислительному механизму.

- Впервые показана возможность прямого введения стирильных остатков в пиазиновый цикл за счет новой версии викариозного замещения водорода с использованием карбанионов, генерируемых из β -нитростиролов.

- Исследована возможность использования комбинации кросс-сочетаний по Сузуки или Бухвальду-Хартвигу, а также прямой атом-экономной C–N функционализации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов. Посредством внутримолекулярной реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H) впервые получены новые полициклические системы.

- Исследованы способы построения и функционализации а также фотофизические свойства ряда новых 6-(гет)арил-5-арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиазинов. Разработаны мономолекулярные флуоресцентные сенсоры для обнаружения нитроароматических соединений на их основе.

- Экспериментально изучены зарядо-транспортные свойства (дырочная проводимость) производных дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов в пленках. Полученные значения имеют порядок 10^{-4} см²В⁻¹с⁻¹, что делает эти соединения перспективными материалами для дырочных проводников для органической электроники, поскольку их значения подвижности дырок близки к эталонному соединению spiro-OMeTAD.

Значение диссертационной работы для практики заключается в том, что разработаны удобные и атом-экономные методы синтеза широкого ряда 5,6-ди(гет)арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиазинов и пуш-пульных систем на их основе, которые открывают новые пути конструирования органических молекул с практически важными свойствами.

Разработан эффективный препаративный метод синтеза серии новых линейных пуш-пульных систем на базе 5*H*-имидазо[4,5-

b)[1,2,5]оксадиазоло[3,4-e]пиразина, которые могут быть использованы как флуоресцентные сенсоры для обнаружения нитроароматических соединений, как в растворах, так и в газовой фазе. На основе полученных соединений были собраны прототипы сенсоров для мобильного детектора нитроароматических взрывчатых соединений, которые способны к многократному, обратимому и быстрому обнаружению следовых количеств паров нитробензола, 2,4-динитротолуола и 2,4,6-тринитротолуола в воздухе.

На основании данных фотофизических и электрохимических исследований показана возможность применения полученных конденсированных полициклических систем на основе дибензо[f,h][1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]хиноксалина в качестве органических полупроводников.

На заседании 07 декабря 2020 г. диссертационный совет УрФУ 02.02.20 принял решение присудить Квашнину Ю.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет УрФУ 02.02.20 в количестве 19 человек, из них в удаленном интерактивном – 10, в том числе 12 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – нет, воздержались – нет.

заместитель председателя

диссертационного
УрФУ 02.02.20

Ученый секретарь
диссертационного

УрФУ 02.02.20

07.12.2020 г.

Бакулев Василий Алексеевич

Поспелова Татьяна Александровна