

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Квашнина Юрия Анатольевича «Функционализация С-Н связи в 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинах и построение новых гетероциклических систем на их основе» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03- органическая химия.

За последние десятилетия роль синтетических производных гетероциклов в повседневной жизни постоянно возрастает. Ныне, уже большинство используемых лекарств и гербицидов, а также материалов различного назначения, созданы на их основе. Дальнейшее усовершенствование структур молекул для оптимизации уже известных свойств, а также расширение областей применения новых производных гетероциклов, нуждается в поиске инновационных решений при их конструировании.

Современное развитие химии гетероциклов ориентируется на разработку эффективных атом-экономичных и принципиально новых методов функционализации простых и доступных молекул, позволяющих конструировать за минимальное число стадий продукты различной сложности с желаемым комплексом свойств. При этом всегда приходится решать два важных вопроса: Какое именно простое исходное соединение можно использовать в качестве прекурсора? Какие именно реакции нужно применить для превращения этого прекурсора в целевое соединение?

Диссертация Ю.А. Квашнина является частью уникальных исследований в области азоло-аннелированных азинов, проводимых в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. Для этой научной школы всегда была и остается характерной исключительная актуальность работ, которую питают две неизменные, но вечно обновляющиеся цели – разработка эффективных методов синтеза, базирующейся на основе фундаментальных исследований

особенностей строения и реакционной способности гетероциклов, и создание веществ с практически ценными свойствами.

Не является исключением в этом отношении и диссертационная работа Ю. А. Квашнина, где представлены неординарные подходы к функционализации 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов. Разработанные подходы открыли пути к получению полициклических аннелированных систем, представляющих потенциальный интерес в качестве флуоресцентных сенсоров и органических полупроводников. Следует отметить, что в литературе сведения о синтезе, исчерпывающих спектральных характеристиках и рентгеноструктурных данных для несимметрично замещенных 5,6-ди(гет)арил-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов, как и полициклических структур на их основе, ранее отсутствовали.

Диссертация Ю. А. Квашнина - четко продуманное и тщательно выполненное фундаментальное исследование, содержание которого вполне отвечает теме. Адаптируя методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода (гет)ароматическими C-нуклеофилами различной природы, диссертантом систематически исследована функционализация C-H связи в производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов. Это позволило ему продемонстрировать богатейшие возможности использования этих методологий для конструирования ансамблей сопряженных гетероциклов, используя доступные монозамещенные [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразины в качестве «строительных блоков». Здесь же следует отметить продемонстрированную диссертантом новую разновидность викариозного замещения водорода - винилирование указанных строительных блоков β-нитростиролами. Эта реакция позволяет расширить структурное разнообразие сопряженных производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразина.

Ю. А. Квашниным предложена лаконичная схема конструирования серии производных 5-арил-5H-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразина, некоторые из которых являются перспективными пуш-пульными системами.

Хочу отметить, что во всем чувствуется творческий подход, глубокое понимание происходящих процессов. Virtuозно оперируя своими «строительными блоками» диссертант синтезировал производные широкого ряда сопряженных ансамблей гетероциклов, продемонстрировал возможность установки нужных заместителей в различных их ядрах. Можно сказать, что создана «великолепная химическая мозаика» в ряду [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е]пиразина, которая не просто украсила эту химию, а заложила пути дальнейшего развития этой интересной области исследований.

Научная новизна диссертации определяется, прежде всего, формированием четкого представления о целесообразности использования той или иной методологии для требуемой модификации С–Н связи в производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-е]пиразина. Разработан общий подход для конструирования 5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразина. Проведенные исследования продемонстрировали эффективность и целесообразность использования атом-экономной С–Н функционализации. Диссертантом собрана внушительная база данных по спектральным характеристикам, а также структурным параметрам, выявленным в результате многочисленных рентгеноструктурных исследований.

Ну и, наконец, проведено тестирование ряда полученных соединений на возможность использования в качестве мономолекулярных флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроароматических соединений. Для ряда производных дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалина экспериментально изучены зарядо-транспортные свойства (дырочная проводимость) в пленках и продемонстрирована их перспективность в создании материалами для органической электроники (подтверждено патентом РФ). Таким образом, очевидна междисциплинарная практическая значимость настоящей работы.

Очевидно, что мы имеем дело с добротной квалифицированной работой, актуальность которой также подтверждается финансированием

Российским научным фондом (проект 19-13-00234) и Российским фондом фундаментальных исследований (проект 18-29-23045).

Диссертационная работа построена традиционно (включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы и приложение) и изложена на 158 стр. Литературный обзор дает ясное представление о положении дел в химии производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-b]пиразина, и позволяет ясно оценить достигнутые диссертантом успехи.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Какие-либо серьезные недостатки в диссертационной работе отсутствуют. Можно сделать лишь несколько замечаний, касающихся изложения и оформления материала:

(а) В тексте отсутствуют связки между отдельными частями, что затрудняет его восприятие. Хотелось бы понимать, чем руководствовался диссертант, например, при переходе от одной реакции к другой. Если бы в каждом подразделе имелся вывод, подытоживающий достигнутое, и указывающий на имеющиеся ограничения, а переход к другой реакции предварялся описанием ожидаемых перспектив, идеология работы была бы более ясной, а текст превратился бы в доходчивый научный труд. В автореферате, фрагментарность текста еще более бросается в глаза.

(б) Работа бы заметно выиграла, если бы диссертант попытался тщательно рассмотреть и обсудить влияние заместителей на рассматриваемые реакции. Очевидно, что если выход при смене заместителей меняется на 20 и более %, есть что пообсуждать....

(в) Было бы целесообразно сгруппировать все рентгеноструктурные исследования в отдельной главе.

(г) В литературном обзоре не на всех схемах указаны выходы продуктов, что не дает возможности оценить их эффективность.

(д) В работе встречаются отдельные стилистически неудачные выражения и терминологические вольности.

Приведенные замечания не снижают общего хорошего впечатления от рассмотренной диссертации и не затрагивают фундаментального существа этого исследования. Полагаю, что диссертационная работа выполнена на актуальную тему, содержит необходимые элементы научной новизны и практической значимости. Основные результаты работы опубликованы в виде 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК и одном патенте РФ, а также неоднократно докладывались на конференциях различного уровня. Выводы и заключения по диссертации информативны и носят обобщающий характер.

Диссертационная работа «Функционализация С-Н связи в 1,2,5-оксадиазоло[3,4-b]пиразаинах и построение новых гетероциклических систем на их основе» является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п.9 «Положение о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор, Квашнин Юрий Анатольевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий "Лаборатории энергонасыщенных мономеров и полимеров" (№ 20)

ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН,

119991 Москва, Ленинский просп., 47

Тел. 8-499-135-64-15

Эл.-почта: sab@ioc.ac.ru

доктор химических наук

Алексей Борисович Шереметев

бря 2020 г

Подпись руки Шереметева Алексея Борисовича удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец