

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Квашнина Юрия Анатольевича

**«Функционализация С-Н связи в 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазинах и построение новых гетероциклических систем на их основе»**, представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Диссертационная работа Ю.А. Квашнина посвящена развитию новых способов синтеза и модификации азолоаннелированных 1,4-диазинов на основе комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и металл-катализируемых кросс-сочетаний, а также исследованию их дальнейших химических трансформаций, фотофизических и электрохимических свойств. *Актуальность работы* не вызывает сомнений, она обусловлена возможностью получения широкого ряда производных [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазинов, а также новых пуш-пульных и полициклических систем на их основе с использованием удобных и атом-экономных методов синтеза. Полученные соединения представляют несомненный интерес и могут быть использованы в качестве флуоресцентных сенсоров и органических полупроводников.

Представленная на отзыв диссертационная работа построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка цитируемой литературы, насчитывающего 165 источников, и одного приложения. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста и включает 26 рисунков, 76 схем и 12 таблиц.

Во *введении* автором приводится обоснование актуальности направления исследования и обозначается её цель, научная и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В соответствии с поставленной задачей диссертантом был представлен *литературный обзор* на тему «[1,2,5]Оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазин и его производные». В данном литературном обзоре подробно рассмотрены методы синтеза производных фуразано[3,4-*b*]пиперазина, способы их модификации и реакционная способность, трансформации 1,2,5-оксадиазольного цикла и приведены примеры С-Н функционализации [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиперазинов. Следует отметить, что диссертант удачно структурировал литературный обзор, логичны разделы, в которых нашли отражение современные достижения в этой области. В заключительной части литературного обзора

автором приводятся главные факторы, обуславливающие интерес к синтезу и модификации азоаннелированных 1,4-диазинов.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных диссертантом результатов работы. Автором изучено химическое поведение производных 5-(гет)арил[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов в реакциях нуклеофильного ароматического замещения водорода под действием нуклеофилов различной природы, таких как фенолы, пирролы, литиевые производные ферроцена и цимантрена с получением новых ранее труднодоступных ди(гет)арилпроизводных фуразано[3,4-*b*]пиразина. Диссертантом впервые показана возможность арилэтенлирования фуразанопиридинов под действием викариозных *S*-нуклеофилов. Разработаны оригинальные синтетические подходы, позволяющие получить ранее неописанные трициклические 5-(гет)арил-5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразины, дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалины, 5*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3',4':5,6]пиразиано[2,3-*b*]индолы, а также новую гетероциклическую систему – 8-фенил-8*H*-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[2,3-*e*]пиразин на основе внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения водорода.

Очень важной частью диссертационной работы Юрия Анатольевича является изучение фотофизических, электрохимических и сенсорных свойств полученных соединений. На основе полученных диссертантом линейных пуш-пульных систем на базе 5*H*-имидазо[4,5-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*e*]пиразина 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. Показана возможность применения полученных конденсированных полициклических систем на основе дибензо[*f,h*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]хиноксалина в качестве органических полупроводников. Таким образом, диссертантом показан широкий спектр практического применения полученных соединений, что, несомненно, подтверждает справедливость сформулированной цели и задач исследования.

В третьей главе - экспериментальной части, представлены методики синтеза всех соединений и данные физико-химических методов, подтверждающих достоверность полученных результатов диссертационной работы.

Заключение диссертации выполнено как обобщение полученных результатов в виде пяти **обоснованных выводов**. Отдельно представлены перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

*Хорошая степень обоснованности выводов и достоверность полученных результатов* основана на широком применении современных физико-химических методов: (спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , двумерных корреляций, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, тонкослойной хроматографии и элементного анализа); в ряде случаев структура ключевых соединений подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (РСА). Фотофизические свойства полученных соединений исследованы методами УФ-спектроскопии, циклической вольтамперометрии и квантово-химическими расчётными методами. Методики изложены в доступной форме и позволяют при необходимости воспроизвести эксперимент.

Основное содержание диссертационного исследования изложено в виде 9 статей, реферируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ, в одном патенте РФ и докладывались на 8 научных конференциях различного уровня. Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения полностью отражает содержание диссертации. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Квашнина Юрия Анатольевича можно отметить, что все поставленные задачи выполнены, соответственно, цели достигнуты.

К представленной на отзыв работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Были ли попытки выделить промежуточные  $\sigma^{\text{H}}$ -аддукты, представленные на схеме 2.2 стр. 38 диссертации (схема 2, стр. 7 автореферата), в частности, использовать условия в отсутствие кислорода (среда аргона, азота)?
2. На схеме 2.8 стр. 48 (схема 7 стр. 10 автореферата) представлена реакция получения фуразано[3,4-*b*]пиразинов **44a-o**, в результате которой образуются продукты с низкими выходами. Не предпринимались ли попытки автором идентифицировать побочные продукты этой реакции, чтобы подтвердить предложенный механизм, представленный на схеме 2.9 стр. 50 (схема 8 стр. 10 автореферата)?
3. Не совсем понятны данные, приведенные в таблице 6, стр. 55 относительно мольного соотношения катализатора, т.к. наблюдается расхождение на стр. 55 и в экспериментальной части на стр. 109. В экспериментальной части в описании общей методики синтеза соединений **54** используется 10 моль %  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , в то время как в обсуждении выбрано 5 моль %  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в качестве оптимальных условий
4. Для серии соединений **54**, как правило, авторы приводят высокие выходы и непонятно, с чем связано снижение выхода для соединения **54h** (50%) по сравнению с

другими продуктами данного ряда? Все синтезированные соединения очищались колоночной хроматографией, возникает вопрос, что было выделено в этом случае в качестве побочных продуктов?

5. В экспериментальной части описание температуры плавления некоторых соединений (**4d**, **4f**, **4k**, **9a** и т.д.) приводится в виде одного численного значения, следовало привести интервал плавления данных веществ.
6. В работе имеется ряд опечаток, таких, как:
  - вместо соединений **56a-f,h** на стр. 78 диссертации (стр. 21 автореферата) диссертант приводит соединения **83a-f,h**
  - стр. 38 диссертации (стр. 6 автореферата) – опечатка в тексте или схеме: не очевидно, какие использовались соединения в качестве исходных - диссертант в тексте указал в качестве исходных **4a,g**, а на схеме представлены **4a,d**.
  - ссылка 16 не полностью соответствует оригинальной: диссертант не привел одного из авторов и название издательства.

Однако, эти замечания не снижают высокой теоретической и практической значимости диссертационной работы. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Результаты диссертационной работы Квашнина Ю.А. представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области органической химии, и могут быть использованы в таких научных учреждениях как МГУ им. М.В.Ломоносова, Новосибирский государственный университет, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского, Институт Элементоорганических Соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, а также многими другими организациями.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Квашнина Юрия Анатольевича «Функционализация С-Н связи в 1,2,5-оксадиазоло[3,4-*b*]пиразаинах и построение новых гетероциклических систем на их основе» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития области органической химии, связанной с развитием новых методов синтеза 5-(гет)арил- и 5,6-ди(гет)арилзамещённых [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*b*]пиразинов и их производных, и открывает новые пути конструирования органических молекул с практически важными свойствами.

Таким образом, диссертационная работа Квашнина Юрия Анатольевича по поставленным задачам, уровню их решения, объему и достоверности полученных новых результатов, их научной и практической значимости полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор – Квашнин Юрий Анатольевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия.

**Чугунова Елена Александровна**

кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия),  
научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОФХ  
им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН  
e-mail: [chugunova.e.a@gmail.com](mailto:chugunova.e.a@gmail.com); Тел. (843)272-73-24


20 ноября 2020 г.

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»

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

Тел.: (843) 273-93-65, факс: (843) 273-18-72; e-mail: [arbuzov@iopc.ru](mailto:arbuzov@iopc.ru); сайт: <http://www.iopc.ru/>



Подпись   
**ЗАВЕРЯЮ**  
НАЧАЛЬНИК  
ОТДЕЛА ПРОТОКОЛА  
И ДЕЛОПРОИЗВОДСТВ  
« \_\_\_\_\_ »