

Отзыв Абашева Георгия Георгиевича на автореферат диссертации Вербицкого Егора Владимировича “КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ПАЛЛАДИЕМ И НЕКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ МЕТАЛЛАМИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ В МОДИФИКАЦИИ ПИРИМИДИНОВ” на соискание учёной степени доктора химических наук

Известно, что пиримидины относятся к очень важному классу гетероциклов и играют огромную роль в разных областях, благодаря присутствию пиримидинового цикла во всех клетках живых организмов, многие соединения этого семейства обладают широким спектром биологической активности и используются в качестве разнообразных фармацевтических препаратов. Важно и то, что π -сопряжённые линейные, V-образные и звездообразные пуш-пульные («push-pull») системы, содержащие пиримидиновый цикл нашли применение в как перспективные компоненты для создания, например, жидких кристаллов, органических полупроводниковых материалов, используемых для создания органических светодиодов (OLEDs), солнечных батарей и материалов с нелинейными оптическими свойствами (NLO).

По этим причинам химия пиримидинов является быстро развивающейся областью исследований и ареной активного применения новых синтетических методов. В литературе описаны два принципиально разных подхода к синтезу замещённых пиримидинов. Первый подход включает в себя построение пиримидинового кольца с использованием реакций конденсации, а второй – основан на функционализации пиримидинового цикла.

Однако в последние годы все большее внимание привлекает вхождение в практику органического синтеза прямых, некатализируемых металлами методов нуклеофильной C–N функционализации с образованием связей «углерод-углерод» или «углерод-гетероатом». Прямая функционализация C–N связей базируется на двух основных подходах – с использованием катализа переходными металлами или на реакциях, некатализируемых металлами. С точки зрения экологичности процессов, безусловно, более интересны свободные от катализа переходными металлами методы, одним из которых является реакция нуклеофильного ароматического замещения водорода (SNH). В литературе отсутствовали сведения о кооперативном применении обеих синтетических направлений.

Работа актуальна, что определяется необходимостью получения и систематизации данных о комбинированном использовании катализируемых переходными металлами и некатализируемых металлами реакциях кросс-сочетания, которые бы позволили выявить их сильные и слабые стороны и открыть путь к новым труднодоступным полигетероциклическим системам пиримидинового ряда, которые могут быть использованы как биологически активные материалы и органические полупроводники.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы. Систематически исследованы комбинации реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и катализируемых палладием кросс-сочетаний (по Сузуки или Бухвальду-Хартвигу), открывшие путь к новым труднодоступным моно(гет)арил- или поли(гет)арилзамещённым пиримидинам. Данный подход расширяет возможности структурной модификации галогенпиримидинов и создает основу для эффективного синтеза широкого круга биологически активных и фотоактивных соединений. Получены новые данные о механизме SNH-реакций с участием 5-бром- и 5-(гет)арилзамещённых пиримидинов. Зарегистрированы, выделены и охарактеризованы интермедиаты (σ H-аддукты) этих реакций. Установлены факторы, влияющие на направление ароматизации по окислительному или элиминационному механизмам. Впервые показана возможность трансформации 4-(гет)арилпиримидинов в соответствующие 6-(гет)арилзамещённые 2-амино-3-цианопиридины по типу перегруппировки Коста-Сагитуллина последовательной кватернизацией пиримидина и последующим взаимодействием с малонодинитрилом.

Впервые разработаны методы получения ранее неизвестных тиофеновых аналогов 1,3-диазатрифенилена – дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиназолинов, дитиено[3,2-*f*:3',2'-*h*]хиназолинов и бензо[*f*]тиено[3,2-*h*]хиназолинов, а также дитиеноаннелированных 1,3-дизапириенов – бензо[*g, h*]дитиено[2,3-*e*:3',2'-*j*]перимидинов на основе внутримолекулярной реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода, палладий-катализируемой внутримолекулярной циклизации в условиях микроволновой активации или окислительной фотоциклизации C(4)-, C(5)- и/или C(6)-замещенных (гет)арилпиримидинов. Структуры полученных полигетероциклических систем однозначно доказаны с привлечением рентгеноструктурного анализа. Показана эффективность стратегии последовательного применения реакций SNH и кросс-сочетания по Сузуки в условиях микроволновой активации для сборки фотоактивных π-сопряженных линейных, V-образных и "разветвленных" пуш-пульных систем на основе пиримидинов. Проведено большое количество работ по изучению биологической активности синтезированных соединений.

Содержание автореферата отражает полностью диссертационную работу, которая выполнена на очень высоком уровне, а основные результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах и конференциях.

На основании всего вышеизложенного, диссертационная работа Вербицкого Егора Владимировича представляет законченную научно-квалификационную работу и соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, установленным ВАК в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Егор Владимирович Вербицкий несомненно заслуживает присуждения искомой степени.


Абашев Георгий Георгиевич, 

Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Пермского национального исследовательского университета ПГНИУ.

614990, Россия г. Пермь, ул. Букирева, 15
Тел, 8(342)2396481

30.01.2019

e-mail: g.g.abashev@mail.ru

Подпись 
Ученый секретарь
Е.Ф. Абрамова

