

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Вербицкого Егора Владимировича «Катализируемые палладием и некатализируемые металлами кросс-сочетания в модификации пиримидинов»**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Химия производных пиримидина является одной из наиболее востребованных и активно развивающихся областей органической химии несмотря на то, что исследования в этом направлении ведутся более 160 лет. Она занимает ключевые позиции в медицинской химии, химии природных соединений, и как следствие – в фармацевтической промышленности. Природные производные пиримидинов определяют и важнейшие функции живых систем, включая передачу генетической информации. И несмотря на долгую и многостороннюю работу в данной области, химия пиримидина продолжает интенсивно развиваться и в XXI-ом веке, впитывая в себя новейшие достижения инновационных методов науки, обогащаясь новыми конструктивными идеями, которые позволяют получать не только теоретические, но и полезные прикладные результаты.

Отмеченное, несомненно, можно отнести и к диссертационной работе Егора Владимировича Вербицкого, которая демонстрирует нетривиальные, и непрогнозируемые в недавнем прошлом, результаты синтетической химии, позволяющие получать вещества с оригинальным строением и необычными прикладными свойствами.

Новые соединения, полученные Е.В. Вербицким в ходе продвижения к сформулированной изначально цели, а именно, «Разработке новых методов модификации производных пиримидина с использованием комбинаций реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода и катализируемых палладием кросс-сочетаний», проявили как высокую антибактериальную активность, так и оказались перспективными компонентами для синтеза светоизлучающих и фотоактивных материалов, включая возможность их использования в качестве актуальных и востребованных материалов для наноэлектроники и антитеррора.

Не вызывает сомнений, что любая, даже очень выигрышная и актуальная задача, поставленная в основу диссертации, не может быть реализована без разработанного и филигранно осуществленного эксперимента. В работе Е.В. Вербицкого гармонично сочетаются амбициозно поставленные цель и задачи и выполненная на высоком профессиональном уровне экспериментальное исполнение. Из 7 выводов, представленных в заключении, 3 носят прикладной характер и демонстрируют реально практическое значение диссертации Е.В. Вербицкого, а именно, возможности и перспективы синтезированных соединений в разработке антибактериальных противотуберкулезных средств, а также в синтезе красителей-сенсибилизаторов для солнечных батарей, что, как показано в работе, на основании квантово-химических расчетов и результатов физико-химических исследований, продемонстрировало возможность применения синтезированных пуш-пульных систем на практике. И наконец, важным практическим результатом данной диссертации стала разработка флуоресцентных сенсоров для обнаружения паров взрывчатых веществ в воздухе.

Наряду с наличием выраженного и редкого для докторских диссертаций практического приложения, что выделяет данную работу из традиционной череды докторских диссертаций, считаю обязанным подчеркнуть высокий уровень исследований,

касающихся научной, имеющей фундаментальное значение, синтетической ее составляющей. Эти данные, полученные в результате реализации исходных целей диссертации, несомненно, найдут свое применение в разработке стратегии синтеза многих исследователей-гетероциклистов. Егору Владимировичу удалось показать возможность сочетания двух, как оказалось взаимодополняющих инновационных методов синтеза – модного и весьма универсального в применении кросс-сочетания, катализируемого палладием, и имеющего авторское клеймо самобытности (для уральской школы органической химии) нуклеофильного замещения ароматического атома водорода  $S_N^H$ , результатом чего стал синергизм в разработке автором синтетического подхода.

Переходя к оценке отдельных разделов диссертации считаю необходимым выделить синтез полициклических систем с последовательным использованием реакций нуклеофильного замещения  $S_N^H$  и катализируемой палладием циклизации, позволившей за счет внутримолекулярно осуществленного каскада превращений синтезировать четырех и пятициклические конденсированные системы. Также эффектным следует признать применение оригинальных окислительных фотоциклазий дитиенилзамещенных пиридинов, с использованием в качестве поглотителя выделяющегося  $H_2$  пропиленоксида.

Задекларированные к исследованию методики  $S_N^H$  ароматического замещения и кросс-сочетания по Сузуки были успешно применены в синтезе линейных и V-образных пуш-пульных систем. Были синтезированы новые красители для солнечных батарей, сочетающие в молекуле акцепторный, так называемый «якорный» фрагмент пиридинина и донорный объемный фрагмент трифенилметана или карбазола («антенна»), разделенные тиофеновыми или фениленовыми мостиками. С этим разделом диссертационной работы Е.В. Вербицкого гармонично сочетается раздел, направленный на поиск новых эффективных соединений, которые можно было бы использовать в качестве «электронного носа» в экспресс-обнаружении взрывчатых веществ, содержащих нитрогруппу.

Вне всякого сомнения диссертационная работа Вербицкого Егора Владимировича является завершенным и самодостаточным фундаментальным исследованием, которое как и требует статус докторских диссертаций, вносит существенный вклад в развитие области науки и предлагает новые подходы в философии методов синтеза сложных, имеющих многоцелевое применение азиновых структур. Несомненно, стратегия бинарного использования различных методов модификации и строительства поликонденсированных гетероароматических  $\pi$ -сопряженных систем, разработанная Е.В. Вербицким, может быть с успехом применена и на родственных пиридину азиновых, и не только, структурах.

В качестве замечания считаю возможным отметить громоздкость названия диссертации, которое особенно для докторской, должно быть более четким и общим. Сочетание в названии выражений «катализируемые ... и некатализируемые» не звучит убедительно. Можно было бы использовать выражение, многократно применяемое самим докторантом в описании данной работы. Например: «Разработка новой методологии модификации пиридинов комбинированием реакций нуклеофильного замещения ( $S_N^H$ ) и кросс-сочетания». Конечно, данное замечание скорее можно оценить как пожелание и оно никак не влияет на общую высокую оценку всей диссертационной работы.

Считаю, что по направлению исследования, актуальности, новизне, научной и практической значимости полученных результатов, их освещенности в научных

публикациях, диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (*п. 9 Положения о присуждении ученых степеней*), а ее автор, Вербицкий Егор Владимирович несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Зав. лабораторией синтеза биоактивных  
азотистых гетероциклов  
Российско-Армянского университета,  
член-корреспондент НАН Республики Армения,  
доктор химических наук, профессор

Г.Г. Данагулян

Российско-Армянский университет  
ул. Овсепа Эмина, 123, Ереван, 0051, Армения  
тел. (+37494) 544 955; e-mail: gdanag@email.com

7 февраля 2019 г.

Подпись член-корреспондента НАН РА, доктора химических наук, профессора  
**Данагуляна Геворга Грачевича** *удостоверяю*

Ученый секретарь Российской-  
Армянского университета, к.ф.н.

Р.С. Касабабова

