

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ростовского Николая Витальевича на тему: «Новые методы синтеза азотистых гетероциклов на основе сопряженных гетерополиенов», представленный на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Диссертация Ростовского Николая Витальевича посвящена одной из актуальных тем органической химии – катализируемым родием реакциям диазокарбонильных соединений и криптодиазосоединений, включая N-сульфонилдизоимины индольного ряда, с разнообразными гетероциклическими соединениями: азиринами, моноциклическими и конденсированными 1,2,3-триазолами, изоксазолами, пиразолами и оксадиазолами.

Благодаря недавним работам ученых Санкт-Петербургского университета, реакции азиринов и изоксазолов представляют собой привлекательную область исследований. Результаты работы Ростовского Н. В., которые опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, являются ярким подтверждением общей тенденции. Новый подход к синтезу гетероциклов, представленный в диссертации, являет собой новый универсальный метод для разработки реакционно-способных гетерополиеновых интермедиатов и их использования в органическом синтезе.

Ростовский Н. В. показал, что гетерополиены являются идеальными предшественниками для получения большого разнообразия гетероциклов посредством нуклеофильных циклизаций, реакций циклоприсоединения и электроциклизаций. Используя реакции Уги и Пассерини, был осуществлен синтез большого ряда новых производных азирина, использованных в диссертационном исследовании. Диссертация Ростовского Н. В. написан на русском и английском языках на 125 страницах и включает введение, описание синтеза 2*H*-азирина и 1-пирролина на основе реакций металлоазаполиенов, синтез 4–7-членных гетероциклических соединений на основе аза- и оксазаполиенов, включающих синтез производных азета из 2-азабута-1,3-диенов,

синтез производных пиррола, пиазина, пиримидина, 2,6,8-триазабицикло[3.2.1]окта-3,6-диена, имидазола, производных индола и 2-азафлуорантена, производных 2*H*-1,3,5-оксадиазина. Необходимым условием разработанного нового метода синтеза гетероциклов является использование катализа переходными металлами, которые могут сами участвовать в образовании металлозаполиена или же способствовать генерированию металлокарбеноида, являющегося интермедиатом на пути к аза- и оксазаполиенам.

Ключевым достоинством предложенной Ростовским Н. В. гетерополиеновой стратегии является то, что она способствовала разработке классификации методов синтеза гетероциклических соединений, синтезированных с помощью катализируемых металлами реакций гетероциклов с диазочарбонильными соединениями. Особо отмечу, что этот подход был использован для синтеза уникальных производных 2,3-дигидроазета, 2*H*-1,4-оксазина, 1,2-дигидропиримидина, пиазина, пиррола и индола. Некоторые гетероциклические соединения, синтез которых приведен в диссертации Ростовского Н. В., показали высокую биологическую активность и проявили фото- и термохромные свойства, подтверждающие перспективность использования гетерополиеновой стратегии в направлении получения новых биологически активных соединений.

Поскольку азольные циклы широко представлены в структурах лекарственных препаратов, разработанные Ростовским Н. В. методы могут быть применены для их направленной модификации.

Диссертацию Ростовского Н. В. завершают Заключение и список 32 опубликованных диссертантом статей по результатам диссертации. Отмечу, что 26 статей из общего списка опубликованы в журналах 1-го квартиля: *Journal of Organic Chemistry*, *Organic Letters*, *Synthesis*, *Organic Chemistry Frontiers* и *Organic and Biomolecular Chemistry*, свидетельствующие о высоком научном значении исследований Ростовского Н. В.

Рецензируемая диссертационная работа представляет комплексное исследование одной проблемы и включает синтез, спектральные исследования и изучение

реакционной способности органических соединений экспериментальными и теоретическими методами.

Отмечаю, что Ростовский Н. В. выполнил большой объем экспериментальных и теоретических исследований. Он синтезировал большое число новых, оригинальных соединений, получил принципиально новые и интересные научные данные, расширил наши знания о реакциях карбеноидов родия с изоксазолами, азиринами, оксадиазолами и пиразолами, которые свидетельствуют о большом научном значении, новизне исследования и высокой практической значимости проделанной работы. Принципиальных замечаний по работе нет. Имеются вопросы:

1. Прошу дать сравнение использования в каталитических реакциях диазосоединений и 1-сульфонил-1,2,3-триазолов и сформулировать достоинства и недостатки реагентов каждого типа.
2. Вы показали, что циклизация 1-оксазатриенов **80**, карбонильная группа которых входит в состав сложноэфирной или амидной группой, не происходит. В чем причина отличий реакционной способности этих соединений по сравнению с оксатриенами, у которых C=O связь представлена кетонной группой?
3. Какие нерешенные научные вопросы существовали в области органической химии, на которые в результате проведенных Вами исследований были получены исчерпывающие ответы?

В заключение отмечу, что Ростовский Н. В. на основе результатов фундаментальных исследований реакционной способности гетероциклов с карбеноидами разработал препаративные методы синтеза разнообразных производных пиррола, пиразина, индолов, имидазолов и других гетероциклов. Он синтезировал уникальные гетероциклические соединения – 2,6,8-триазабицикло[3.2.1]окта-3,6-диены и азеты. Достоинство рецензируемой работы не исчерпывается разработкой методов синтеза ряда новых гетероциклических соединений. С использованием квантово-химических расчетов диссертант показал, что образование новых гетероциклических соединений происходит через промежуточные азатриены и тетраены, образование которых и их последующие циклизации являются ключевой стадией всего процесса. Я

высоко оцениваю научные результаты, полученные в этой диссертационной работе. По существу, представленный набор новых химических трансформаций гетероциклов под действием карбеноидов металлов является новым методом синтеза разнообразных гетероциклических соединений, а полученные Ростовским Н. В. результаты можно классифицировать как крупное достижение и новое научное направление в органической химии.

Диссертация Ростовского Николая Витальевича на тему: «Новые методы синтеза азотистых гетероциклов на основе сопряженных гетерополиенов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Ростовский Николай Витальевич заслуживает присуждения ученой степени доктора наук по научной специальности 1.4.3 – Органическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены

Член диссертационного совета, заведующий кафедрой Технологии органического синтеза Уральского федерального университета, профессор, доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Бакулев Василий Алексеевич



03.01.2023

ПОДПИСЬ  
ЗАВЕРЯЮ.



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ  
МОРОЗОВА В. А.

