

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ростовского Николая Витальевича на тему: «Новые методы синтеза азотистых гетероциклов на основе сопряженных гетерополиенов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия

Гетероциклические соединения очень востребованы в медицинской химии, поэтому поиск эффективных методов получения новых структур является актуальной задачей, и именно этому посвящена диссертационная работа Н.В. Ростовского.

Ключевым элементом работы являются нитреновые комплексы переходных металлов (металлоазаполиены различной длины), которые являются высокоактивными короткоживущими интермедиатами, разноплановая реакционная способность которых обеспечивает широкий круг возможных процессов с их участием. В отличие от ранее известных методов генерации гетерополиенов, разработанные подходы отличаются большим разнообразием генерируемых гетерополиенов, что способствует дальнейшему развитию гетерополиеновой стратегии в гетероциклическом синтезе. В качестве комплексов металлов в работе используются производные родия, меди и железа, которые связываются с азотом за счет разрыва связи углерод-азот азиринового цикла или связи азот-кислород изоксазольного кольца. Примечательной является циклизация триазаполиеновой системы с образованием ранее неизвестных триазабициклических продуктов. В таких необычных бициклах присутствуют два аминальных центра, а также енаминовый и иминовый фрагмент, и их получение другими способами представляется затруднительным. Эти бициклы получают при быстром нагревании двух компонентов (диазола и триазола) в условиях катализа комплексом родия(II), а при длительном нагревании триазабициклы изомеризуются в термодинамически более устойчивые аминвинил-замещенные имидазолы.

Азирины играют в диссертации центральную роль – помимо их трансформации в металлоазаполиены, они также выступают в качестве нуклеофильных реагентов по отношению к родиевым карбеновым комплексам. Важным направлением работы является генерация на основе азиринов и диазокарбонильных соединений, активируемых при содействии родиевых комплексов, высокоактивных азометинилидных структур, которые претерпевают раскрытие трёхчленного цикла с последующим образованием шестичленных азот-кислородных систем.

Для успешной разработки синтетических методов в настоящей работе проводилось подробное рассмотрение механизмов исследуемых реакций. Для анализа реакционной

способности автор систематически использует квантовохимические расчеты методом функционала плотности, что зачастую позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности.

Найденные реакции позволяют получать сложные поликонденсированные гетероциклические системы, такие как пиразиноиндолы и производные 4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиразина, и другие азотсодержащие гетероциклы. Принимая во внимание то обстоятельство, что азольные циклы широко представлены в структурах лекарственных препаратов, полученные результаты обладают существенным практическим потенциалом для получения биологически активных соединений.

Полагаю, что в данной диссертации сформулировано новое научное направление в области методологии синтеза гетероциклических соединений. Полученные результаты существенно расширяют возможности получения новых азотсодержащих гетероциклов различных классов.

Следует особо отметить, что **все статьи (!)** по настоящей диссертационной работе опубликованы в престижных международных журналах первого и второго квартилей Web of Science, что говорит о значимости и высоком научном уровне исследований. Кроме того, эти публикации также отражают огромный объем проделанной работы.

Таким образом, 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», а соискатель Ростовский Николай Витальевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета,
член-корреспондент Российской академии наук,
доктор химических наук, заместитель директора
ФГБУН Института органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН
09.01.2023

Дильман А.Д.

Подпись А.Д. Дильмана заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН
к.х.н.



Коршевец И. К.