

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ПДС 0200.002  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ ИМЕНИ ПАТРИСА  
ЛУМУМБЫ» ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 19 декабря 2023 г., протокол №14

О присуждении **Залте Раджешу Рохидасу**, гражданину Республики Индия, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Domino reactions of N-(propargyl)indole-2-carbonitriles with O-, S- and N-nucleophiles/ Домино-реакции N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилов с O-, S- и N-нуклеофилами» по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки) в виде рукописи принята к защите 14 ноября 2023г., протокол №12, диссертационным советом ПДС 0200.002 «Химические науки» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.б.; приказ Ректора от 08 июля 2019 г. №454).

Соискатель Залте Раджеш Рохидас 1989 года рождения, в 2012 году окончил магистратуру университета Савитрибай Фуле Пуны в Индии по специальности А-1221 «Медицинская химия».

С 2017 по 2021 гг. обучался в аспирантуре в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» по программе подготовки научно-педагогических кадров по направлению, соответствующему научной специальности 04.06.01 – химические науки; 1.4.3.Органическая химия, по которой подготовлена диссертация.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН), где с 2021 года по настоящее время соискатель работает в должности ассистента кафедры органической химии РУДН.

Научный руководитель – доктор химических наук (02.00.03 - органическая химия), Воскресенский Леонид Геннадьевич, профессор, Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Российский

университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», факультет физико-математических и естественных наук, кафедра органической химии.

Официальные оппоненты:

- Климочкин Юрий Николаевич, РФ, доктор химических наук, профессор, 02.00.03 – органическая химия, заведующий кафедрой органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Самарского государственного технического университета;

- Сухоруков Алексей Юрьевич, РФ, доктор химических наук, профессор, 02.00.03 – органическая химия, заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук;

- Злотский Семен Соломонович, РФ, доктор химических наук, профессор, 02.00.03 – органическая химия, заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Уфимского государственного нефтяного технического университета

дали положительные отзывы о диссертации.

В отзывах оппонентов указано, что диссертационное исследование соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п.2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного Ученым советом РУДН протокол № 12 от 03.07.2023 г., а её автор, Залте Раджеш Рохидас, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 4 опубликованные работы по теме диссертации, из них 4 работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях (в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных «Scopus» и «Web of Science»). Общий объем публикаций 3,23 п.л. Авторский вклад 90 %.

Наиболее значимые публикации:

1. A. A. Festa, R. R. Zalte, N. E. Golantsov, A. V. Varlamov, E. V. Van Der Eycken, L. G. Voskressensky. DBU-Catalyzed Alkyne-Imidate Cyclization toward 1-Alkoхуpyrazino[1,2-a]indole Synthesis // J. Org. Chem., Vol. 83, № 16, 2018, P. 9305-9311.

В работе было показано, что 1-(пропаргил)индол-2-карбонитрилы реагируют со спиртами с образованием 1-алкоксипиразино[1,2-*a*]индолов в присутствии DBU в условиях микроволновой активации. Изучение механизма реакции показало, что домино-процесс протекает через алкин-алленовую

перегруппировку, образование имидата и нуклеофильную циклизацию.

2. S. Karthikeyan, R. R. Zalte, A. A. Festa, L. G. Voskressensky. Understanding the Binding Mechanism of a Pyrazino[1,2-a]indole Derivative with Calf Thymus DNA // *ChemistrySelect*, Vol. 4, № 18, 2019, P. 5214-5221.

Был изучен механизм связывания производного пиразино[1,2-а]индола с молекулами ДНК с применением различных видов спектроскопии, а также DFT-расчетов.

3. R. R. Zalte, A. A. Festa, N. E. Golantsov, S. Karthikeyan, V. B. Rybakov, A. V. Varlamov, R. Luque, L. G. Voskressensky. Aza-Henry and aza-Knoevenagel reactions of nitriles for the synthesis of pyrido[1,2-a]indoles // *Chem. Commun.*, Vol. 56, № 48, 2020, P. 6527-6530.

Показано, что при взаимодействии N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилов с C-нуклеофилами происходит образование енаминов, претерпевающих последующую циклизацию в пиридо[1,2-а]индолы. Полученные соединения проявляют интересные оптические свойства: красителями являются 9-амино-8-нитропиридо[1,2-а]индолы, а флуоресцентными красителями — 9-аминопиридо[1,2-а]индол-8-карбоксилаты.

4. R. R. Zalte, A. A. Festa, P. V. Raspertov, O. A. Storozhenko, N. E. Golantsov, V. B. Rybakov, A. V. Varlamov, L. G. Voskressensky. Chemoselective Divergent Transformations of N-(Propargyl)indole-2-carbonitriles with Nitrogen Nucleophiles: Alkyne Hydroamination or Domino Cyclizations // *J. Org. Chem.*, Vol. 87, № 21, 2022, P. 13663-13671.

Разработаны хемоселективные превращения N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилов с N-нуклеофилами. При проведении реакций при пониженной температуре в присутствии каталитических количеств LiHMDS, происходит хемо- и региоселективное гидроаминирование алкинов с образованием N-(пропилен)индолов. Если превращения проводят в присутствии метанола при кипячении, первоначально образуется 1-метоксипиразино[1,2-а]индол, который подвергается нуклеофильному замещению метоксигруппы, с образованием соответствующих пиразино[1,2-а]индолов с аминогруппой при C(1). Продукты гидроаминирования могут подвергаться внутримолекулярной циклизации с образованием различных циклических иминов. Синтезированные соединения продемонстрировали интенсивную флуоресценцию с излучением в сине-зеленом диапазоне.

На автореферат диссертации поступило 3 положительных отзыва от: Белоглазкиной Елены Кимовны, РФ, доктора химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия, заведующей лабораторией биологически активных органических соединений химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего

образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»;

Верещагина Анатолия Николаевича, РФ, доктора химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия, заместителя директора по научной работе федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук;

Дарьина Дмитрия Викторовича, РФ, доктора химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия, профессора кафедры медицинской химии института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Выбор официальных оппонентов обосновывается их высокой квалификацией, наличием публикаций, соответствующих теме оппонируемой диссертации:

1. Towards a qualitative understanding of the carbonyl reactivity of  $\alpha$ -substituted ethyl 5-oxohomoadamantyl-4-carboxylates / Tkachenko, I.M., Shiryayev, V.A., Klimochkin, Yu.N. // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2023. – V. 21 (27). – pp. 5629 - 5642.
2. Synthesis of  $\beta$ -vinyl-substituted 4H-chromenes and [4+2] cycloaddition reactions involving them / Semenova, I.A., Osipov, D.V., Krasnikov, P.E., Osyanin, V.A., Klimochkin, Yu.N. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2023. – V. 59. – pp. 260 - 266.
3. Convenient synthesis of endo,endo- and endo,exo-bicyclo[3,3.1]nonane diamines / Shiryayev, V.A., Sokolova, I.V., Gorbachova, A.M., Rybakov, V.B., Shiryayev, A.K., Klimochkin, Yu.N. // *Tetrahedron*. – 2022. – V.117-118 (9). – 132828.
4. Synthesis of non-racemic dihydrofurans via Ni(II)-catalyzed asymmetric Michael addition / Nikerov, D.S., Ashatkina, M.A., Shiryayev, V.A., Tkachenko, I.M., Rybakov, V.B., Reznikov, A.N., Klimochkin, Yu.N. // *Tetrahedron*. – 2021. – V. 84. – pp. 132029.
5. Convenient access to pyrrolidin-3-ylphosphonic acids and tetrahydro-2H-pyran-3-ylphosphonates with multiple contiguous stereocenters from nonracemic adducts of a Ni(II)-catalyzed Michael reaction / Reznikov, A.N., Nikerov, D.S., Sibiryakova, A.E., Rybakov, V.B., Golovin, E.V., Klimochkin, Yu.N. // *The Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – V.16. – pp. 2073 - 2079.
6. Reductive Denitrogenation of Six-membered Cyclic Nitronates to Densely Substituted Dihydrofurans with Raney Nickel/AcOH System / Pospelov, E.V., Zhironov, A.V., Kamidolla B., Sukhorukov, A. Yu. // *Adv. Synth. Catal.* – 2023. – V. 365. – pp. 2850 – 2857.
7. Interrupted Nef Reaction of Cyclic Nitronates: Diastereoselective Access to Densely Substituted  $\alpha$ -Chloronitroso Compounds / Malykhin, R.S., Boyko, Y.D., Nelyubina, Y.V., Loffe, S.L., Sukhorukov, A.Yu. // *J. Org. Chem.* – 2022. – V.87. – pp. 16617 – 16631.
8. Recent advances in the application of ylide-like species in [4+1]-annulation reactions: an updated review / Ushakov, P.Y., Loffe, S.L., Sukhorukov, A.Yu. // *Org. Chem. Front.* –

2022. – V. 9. – pp. 5358 - 5382.

9. Synthesis of Bis( $\beta$ -Oximinoalkyl)malonates and Their Catalytic Reductive Cyclization to Piperidines / Pospelov, E.V., Boyko, Y.D., Loffe, S.L., Sukhorukov, A.Yu. // *Adv. Synth. Catal.* – 2022. – V.364. - pp. 2557 - 2564.

10. Deoxygenative Arylation of 5,6-Dihydro-4H-1,2-oxazine-N-oxides with Arynes / Lukoyanov, A.A., Tabolin, A.A., Nelyubina, Y.V., Loffe, S.L., Sukhorukov, A.Yu. // *J. Org. Chem.* - 2022. – V.87. – pp. 6838–6851.

11. Гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии катализатора Pd/C / Мусин, А.И., Борисова, Ю.Г., Злотский, С.С. // *Журнал общей химии.* – 2021. – Т.91. – с. 1328 – 1332.

12. Синтез простых эфиров, содержащих 1,3-диоксолановый и гем-дихлорциклопропановый фрагменты / Джумаев, Ш.Ш., Борисова, Ю.Г., Раскильдина, Г.З., Кузьмина, У.Ш., Даминев, Р.Р., Злотский, С.С. // *Тонкие химические технологии.* – 2021. – Т.15. – С.45-55.

13. Синтез и цитотоксические свойства некоторых циклических ацеталей диолов и их дихлорциклопропановых производных / Раскильдина, Г.З., Кузьмина, У.Ш., Джумаев, Ш.Ш., Борисова, Ю.Г., Вахитова, Ю.В., Злотский, С.С. // *Известия Академии Наук. Серия химическая.* – 2021. – Т.70. – С. 475-478.

14. Биологическая активность некоторых гетероциклических соединений на основе ацеталей полиолов и их производных / Раскильдина, Г.З., Кузьмина, Ю.Ш., Борисова, Ю.Г., Злотский, С.С. // *Химико-фармацевтический журнал.* – 2020. – Т.54. – С. 27-31.

15. Синтез и реакции формалей полиолов / Джумаев, Ш.Ш., Раскильдина, Г.З., Борисова, Ю.Г., Спирихин, Л.В., Злотский, С.С. // *Журнал общей химии.* – 2020. – Т.90. – С. 3-9.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- показано, что N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилы являются ценными субстратами для создания домино-реакций получения аннелированных индолов;

- продемонстрирован эффективный подход к синтезу алкоксипиразино[1,2-а]индолов на основе взаимодействия N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилов с такими O-нуклеофилами, как спирты. Для соединений этого ряда показана возможность связывания с молекулами ДНК;

- показано, что при взаимодействии N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилов с C-нуклеофилами происходит образование енаминов, претерпевающих последующую циклизацию в пиридо[1,2-а]индолы. Полученные соединения проявляют интересные оптические свойства: красителями являются 9-амино-8-нитропиридо[1,2-а]индолы, а флуоресцентными красителями — 9-аминопиридо[1,2-а]индол-8-карбоксилаты;

- продемонстрированы хемоселективные превращения N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилов с N-нуклеофилами. При проведении реакций при пониженной температуре в присутствии каталитических количеств LiHMDS, происходит хемо- и региоселективное гидроаминирование алкинов с образованием N-(пропилен)индолов. Если превращения проводят в присутствии метанола при кипячении, первоначально образуется 1-метоксипиразино[1,2-а]индол, который подвергается нуклеофильному замещению метоксигруппы, с образованием соответствующих пиразино[1,2-а]индолов с аминогруппой при C(1). Продукты гидроаминирования могут подвергаться внутримолекулярной циклизации с образованием различных циклических иминов. Синтезированные соединения продемонстрировали интенсивную флуоресценцию с излучением в сине-зеленом диапазоне.

Теоретическая значимость и научная новизна диссертации состоит в том, что впервые показана возможность *in situ* генерации имидатов с последующей циклизацией по тройной связи C≡C. Проведены реакции аза-Анри на N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилах, что позволило получить ранее недоступные 9-аминопиридо[1,2-а]индолы с нитро- или карбоксилатной группой. Показана возможность протекания хемоселективного присоединения N-нуклеофилов по алкиновому или нитрильному фрагменту в N-(пропаргил)индол-2-карбонитрилах в зависимости от температуры и растворителя. Все полученные в рамках диссертационного исследования результаты являются новыми и не имеют аналогов в литературе.

Оценка достоверности результатов исследования обосновывается тем, что для проведения исследований были использованы следующие современные методы физико-химического анализа: ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрия, элементный анализ и рентгеноструктурные исследования.

Личный вклад соискателя состоит в формулировке концепции, целей и задач диссертационного исследования, разработке подходов к их решению, выборе объектов и методов исследования, выполнении экспериментальных работ, анализе и обобщении полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций.

Диссертация Залте Раджеша Рохидаса является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по разработке новых домино-методов синтеза органических соединений.

Заключение диссертационного совета подготовили: д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» Ненайденко В.Г.; д.х.н., профессор института экологии ФГБОУ ВО «Российский университет

Дружбы народов имени Патриса Лумумбы» Критченков А.С.; к.х.н, доцент, доцент кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Российский университет Дружбы народов имени Патриса Лумумбы» Зубков Ф.И.

На заседании 19.12.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Залте Раджешу Рохидасу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0, проголосовали: за – 16, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель  
диссертационного совета 0200.002  
доктор химических наук

Ученый секретарь  
диссертационного совета 0200.002  
кандидат химических наук

19 декабря 2023г.



Хрусталева В.Н.

Маркова Е.Б.