

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гиричевой Марины Антоновны «Фотоинициированный синтез азепинов реакцией арилазидов с N– и C–центрированными нуклеофилами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

Несмотря на структурное сходство азепинов с другими азотсодержащими гетероциклами (пиридинами, пиримидинами, имидазолами), использование их производных весьма ограничено, вероятно, из-за отсутствия простых и эффективных методов получения данных азотсодержащих гетероциклов.

Фотохимическая стратегия получения азепинового ядра из ароматических азидов представляет интерес для практического использования, позволяя осуществлять синтез сложных гетероциклов из относительно простых исходных соединений за небольшое число стадий в мягких условиях. Таким образом, диссертационная работа Гиричевой М. А., посвященная разработке препаративной методики фотоинициированного синтеза азепинов, является весьма **актуальной и перспективной**.

Не подлежат сомнениям **научная и практическая значимость** диссертации, так как разработаны эффективные подходы одностадийного синтеза замещенных азепинов фотоинициированной реакцией арилазидов с N- и C-центрированными нуклеофилами. Осуществлен синтез 45 новых гетероциклов, изучено влияние заместителей в реагентах и условий проведения реакции на выходы образующихся соединений.

При выполнении диссертационной работы автором разработана методика синтеза 2-аминозамещенных 3*H*-азепинов фотоинициированной реакцией ароматических азидов с ариламинами. Определено влияние условий проведения реакции на ее региоселективность, а также установлено, что наличие электронодонорного заместителя в ариламине повышает выход 3*H*-азепинов при синтезе из *пара*-замещенных арилазидов. Изучено

взаимодействие пронуклеофильных 1,3-дикарбонильных соединений с ариламидами при облучении, впервые описана методика синтеза (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов. В ходе выполнения работы показана возможность метода синтеза 2-амино-3*H*-феноксазин-3-онов с помощью фотоинициированной реакции *орто*-азидофенола с замещенными *орто*-аминофенолами.

Диссертационная работа изложена на 125 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, использованных источников (119 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов). Диссертация включает в себя 43 схемы, 6 рисунков и 6 таблиц.

Во **введении** дается представление об актуальности выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава (литературный обзор) посвящена исследованиям механизма перегруппировок ароматических нитренов, приводящих, в частности, к замещенным азепинам. Продемонстрирована возможность использования спиртов и аминов в качестве нуклеофилов в ходе образования азепинов. Литературный обзор дает хорошее представление о существующих способах получения данных гетероциклов, подчеркнуты основные трудности их синтеза. Возможно, отдельные темы, затронутые в этой главе, могут быть дополнены и расширены.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов. В работе показано влияние природы растворителя на выходы 2-аминозамещенных 3*H*-азепинов, на основе чего предложена обобщенная методика их синтеза. Далее впервые представлена методика синтеза (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов реакцией нуклеофильного присоединения 1,3-дикарбонильных соединений к интермедиатам фотолиза ароматических азидов. На ряде примеров синтеза азепинов было показано, что снижение

выхода гетероциклов коррелирует с увеличением С-Н кислотности 1,3-дикарбонильных соединений.

В третьей главе (экспериментальная часть) описаны методики синтеза и очистки ароматических азидов, замещенных азепинов и 2-амино-3Н-феноксазин-3-онов. Приведены результаты физико-химического анализа, доказывающие структуру полученных соединений.

Выводы вполне обоснованы и соответствуют диссертационному исследованию.

Вместе с тем, несмотря на общую положительную оценку работы, при ее изучении возникли некоторые **замечания и уточняющие вопросы**:

1. В работе не изучается варьирование параметров возбуждающего излучения. Интересно было бы соотнести выходы и продукты реакций с параметрами действующего света.

2. Как протекала бы реакция при наличии двух азидных групп в ароматическом ядре.

3. Изучалось ли влияние солей металлов на протекание реакций.

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают достоинств и значимости работы. Проведенное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия по п.п. 1, 2 и 7, выполнено на современном научно уровне и заслуживает высокой оценки.

Заключение. Диссертационная работа является законченным научным исследованием, соответствует основным положениям диссертации и требованиям ВАК РФ, автореферат в полной мере отражает основное содержание работы, Содержание диссертационной работы отражено в 4 статьях в журналах, индексируемых Scopus, WoS и рекомендованных ВАК, и 8 тезисах докладов Международных и Всероссийских конференций.

Считаю, что диссертационная работа по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости, по объему исследований, степени достоверности и обоснованности выводов полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,

утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в современной редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Гиричева Марина Антоновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Согласие на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных (в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России №662 от 01.07.2015 г.), необходимых для работы Диссертационного совета 99.0.041.02.

Официальный оппонент,

директор научного центра кристаллохимии и структурного анализа объединенного института химических исследований, ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»,
доктор химических наук
(1.4.3. – Органическая химия, 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений)

11 ноября 2024 г.

 Цховребов Александр Георгиевич

Адрес: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»
e-mail: tskhovrebov-ag@rudn.ru

Подпись Цховребова А. Г. заверяю:




Зам. декана