

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации
«Фотоинициированный синтез азепинов реакцией арилазидов
с N- и C-центрированными нуклеофилами»

Гиричевой Марины Антоновны, представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки)

Диссертационная работа Гиричевой М.А. посвящена разработке методов синтеза замещенных азепинов на основе фотоинициированной реакции арилазидов с N- и C-центрированными нуклеофилами. В настоящее время существуют многостадийные способы синтеза этого класса веществ, но фотохимическая стратегия получения азепинового ядра позволяет реализовать препаративную методику одностадийного синтеза в мягких условиях, что представляет несомненный практический интерес.

Автор работы выполнил большую системную экспериментальную работу в результате которой синтезированы 48 гетероциклических производных, причем 45 из них впервые. Соединения охарактеризованы комплексом современных методов физико-химического анализа: ^1H , ^{13}C и двумерной корреляционной ЯМР спектроскопией, масс-спектрометрией, и рентгеноструктурным анализом, что подтверждает достоверность результатов и высокий уровень работы в целом.

Практически важным результатом является разработанная препаративная методика синтеза 2-аминозамещенных 3H-азепинов фотоинициированной реакцией ароматических азидов с замещенными анилинами и методика синтеза (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов фотоинициированной реакцией ароматических азидов с 1,3-дикарбонильными соединениями. Очень важным аспектом в органическом синтезе является регилселективность процессов. Автором была найдена зависимость соотношения выходов изомерных 3H-азепинов от доли воды в реакционной смеси при их синтезе и показано влияние электронодонорного заместителя в ариламине на рост выходов азепинов в случае их синтеза из пара-замещенных арилазидов.

В разделе 2 автором впервые осуществлен и описан синтез (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов. Для исследования факторов, влияющих на эффективность образования (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов, был проведен скрининг растворителей и оснований с целью подбора оптимальных условий реакции.

Однако, складывается впечатление, что если состав среды для синтеза 1,3-дикарбонилзамещенных азепинов, содержащих акцепторные и донорные заместители кардинально отличается (этанол/вода и диоксан/вода соответственно), а также варьировалась сила основания $\text{KOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ в эксперименте, то возможно имеет место

различный механизм нуклеофильного присоединения. Сделанный автором вывод о влиянии силы основания спорен, т.к. в эксперименте для получения вещества 5ga использовался только КОН и сравнивать результат не с чем.

Приведенное замечание не влияет принципиально на качество и очень хорошее впечатление от работы Гиричевой М.А., а служит дальнейшим развитием исследования.

Безусловным достоинством работы является ее всестороннее предварительное рецензирование. Основное содержание работы изложено в 4 статьях из перечня ВАК и 8 тезисах докладов Международных и Всероссийских конференций.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов диссертационная работа Гиричевой М. А. «Фотоинициированный синтез азепинов реакцией арилазидов с N- и C-центрированными нуклеофилами» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор Гиричева Марина Антоновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

Директор института физико-химических технологий и материаловедения (ИФХТиМ) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева,
доктор химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия, доцент

Мацулевич Жанна Владимировна

13.11.2024г

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева»

603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

Тел.: 8-910 3925667; e-mail: maculevich@ntu.ru

Подпись Мацулевич Ж.В. заверяю.

Зам.директора ИФХТиМ

Калинина А.А.