

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации
"Фотоиницированный синтез азепинов реакцией
арилазидов с N- и C- центрированными нуклеофилами"
Гиричевой Марины Антоновны,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.3. - Органическая химия

Диссертация М.А. Гиричевой посвящена разработке метода синтеза замещенных азепинов с использованием фотоиницированной реакции арилазидов с N- и C- центрированными нуклеофилами. Более точно, нуклеофилы взаимодействуют не с самими ариламидами, а с соответствующими арилнитренами – продуктами фотолиза арилазидов. Разработка препаративно удобного одностадийного метода синтеза с применением небольших количеств растворителей в рамках современных тенденций развития "зеленой" химии и защиты окружающей среды от загрязнений представляет несомненный практический интерес.

В разделе 1 описан синтез 2-аминозамещенных 3Н-азепинов, приведены результаты исследования влияния на выходы азепинов мольного избытка ариламина, растворителя, содержания воды в реакционной смеси, заместителей разного типа в ариламинах. В конце раздела на схеме 5 (стр. 12) дан предполагаемый механизм образования 2-ариламино-3Н-азепинов в реакциях *орто*- и *пара*-замещенных арилазидов. В этом контексте было бы интересно добавить на схему *мета*-замещенный арилазид.

В разделе 2 описаны синтез и установление структуры (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов – продуктов нуклеофильного присоединения 1,3-дикарбонильных соединений к первичным интермедиатам – циклическим кетениминам. Среди факторов, влияющих на эффективность образования азепинов, исследованы различные растворители и их смеси, разные основания, заместители в арилазиде (при этом показано, что усиление электроноакцепторных свойств заместителя увеличивает выходы азепинов), структура 1,3-дикарбонильного соединения (при этом найдено, что снижение выхода гетероциклов коррелирует с увеличением С-Н кислотности этих соединений). Высказано предположение, что для (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов из-за наличия енамин-иминной таутомерии в растворах возможно равновесие между *E*- и *Z*-изомерами, которое сдвинуто в сторону *E*-изомера вследствие его большей стабильности.

В разделе 3 описан синтез 2-амино-3Н-феноксазин-3-онов, которые образуются при фотолизе *орто*-азидофенола в присутствии ароматических аминов вместо ожидаемых аминозамещенных 3Н-азепинов. Предположено, что ключевую роль в этой реакции играет *орто*-бензохинонимин, который димеризуется в конечный аминофеноксазинон. Хорошим подтверждением этой гипотезы было бы установление двухфотонного характера реакции.

В конце автореферата приведены основные результаты и выводы, дан список публикаций по теме диссертации, включающий 4 статьи в рецензируемых журналах из списка изданий, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web of Science и Scopus, и 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Судя по автореферату, диссертационная работа М.А. Гиричевой по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Гиричева Марина Антоновна достойна присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - Органическая химия.

Главный научный сотрудник отдела нанофотоники Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
доктор химических наук (по специальности физическая химия),

профессор

142432 Московская обл., г. Черноголовка,

проспект академика Семёнова, д.1

Телефон: 8-496-52-21265, e-mail: budyka@icp.ac.ru

30.10.2024



/Михаил Федорович Будыка/

Собственноручную подпись

СОТРУДНИКА

УДОСТОВЕРЯЮ

СОТРУДНИК
КАНЦЕЛЯРИИ