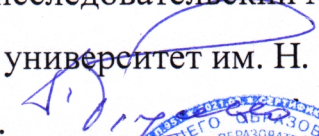
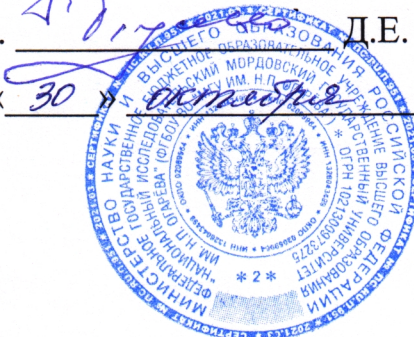


## «УТВЕРЖДАЮ»

Ректор

Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский Мордовский  
государственный университет им. Н. П. Огарева»

к.п.н.  Д.Е. Глушко

« 30 »  2024 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева» на диссертационную работу Гиричевой Марины Антоновны «Фотоинициированный синтез азепинов реакцией арилазидов с N- и C-центрированными нуклеофилами», представленную на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

### 1. Актуальность темы исследования

Азагетероциклы представляют собой важные структурные фрагменты многих биологически активных соединений и широко используются в разработке фармацевтических препаратов. Для таких классов соединений, как пиридины, пиримидины и имидазолы, разработаны различные синтетические методы, позволяющие эффективно вводить азотсодержащие фрагменты в каркас основной молекулы. В то же время, несмотря на их структурное сходство, азепины использовались только в отдельных случаях, что может быть связано с отсутствием простых и эффективных методов их



синтеза. Это создает важную перспективу для исследований, направленных на поиск и разработку новых подходов к синтезу азепинов.

В настоящее время известны фотохимические методы синтеза азепинов, которые основаны на внутримолекулярной перегруппировки арилнитренов, получаемых из арилазидов.

Несмотря на ряд исследований, посвященных физико-химическим особенностям фотоинициированного синтеза азепинов, до сих пор не разработаны высокоэффективные методы получения их производных. Таким образом, создание препаративной методики для фотоинициированного синтеза азепинов является важной задачей и представляет значительный практический интерес. Учитывая растущий интерес к азепинам, как к ключевым фрагментам биологически активных веществ, устранение существующих барьеров в их синтезе открывает новые перспективы для создания соединений с улучшенными фармакологическими свойствами.

Таким образом, разработка препаративной методики фотоинициированного синтеза азепинов представляет **практический интерес** и является **актуальной** задачей.

## **2. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость**

1. Предложен эффективный подход одностадийного синтеза замещенных азепинов фотоинициированной реакцией арилазидов с N- и C-центрированными нуклеофилами.

2. Разработаны препаративные методики синтеза 2-аминозамещенных 3*H*-азепинов, 2-амино-3*H*-феноксазин-3-онов фотоинициированной реакцией ароматических азидов с ариламинами. Установлено влияние условий проведения реакции на региоселективность процесса.

3. Впервые изучено взаимодействие пронуклеофильных 1,3-дикарбонильных соединений с арилазидами при облучении, на основании чего разработана препаративная методика синтеза (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов.



4. Установлена структура (1,3-дикарбонил)замещенных азепинов, показано, что и в растворе, и в кристаллической фазе преимущественным для данных гетероциклов оказывается *E*-изомер.

В ходе выполнения диссертационной работы синтезировано и выделено 45 новых азотсодержащих гетероциклов, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве прекурсоров более сложных органических молекул, что представляет **практическую ценность** данной работы.

### **3. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов**

Результаты, полученные в данной диссертационной работе, имеют значительную научную ценность и могут быть применены при разработке новых методов синтеза сложных молекул, включая введение азепинового кольца в гетероциклические каркасные структуры.

### **4. Структура и содержание работы**

Диссертационная работа имеет классическую структуру и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованных литературных источников. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включает 43 схемы, 6 рисунков и 6 таблиц.

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цели, задачи, научная новизна и практическая значимость исследования, представлены выносимые на защиту положения.

**Первая глава** представляет собой обзор имеющихся литературных данных, посвященных механизмам перегруппировок арилнитренов, приводящих к образованию замещенных азепинов, а также существующим методам синтеза азепинового ядра.

**Вторая глава** посвящена обсуждению полученных автором результатов, а именно: обоснованию выбранных методик синтеза, установлению структуры полученных объектов, исследованию взаимосвязей



между выходами образующихся гетероциклов и условиями проведения реакций.

**Третья глава** включает в себя методики синтеза исходных веществ, целевых гетероциклов, методики их очистки и спектроскопические характеристики полученных соединений.

**Выводы** соответствуют диссертационному исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

По диссертации имеются некоторые вопросы и замечания:

1. В качестве одного из использованных субстратов в качестве N-нуклеофила был выбран *пара*-аминофенол, может ли это же соединение быть использовано как O-нуклеофил?

2. Что можно сказать о фотостабильности полученных азепинов? Не наблюдается ли распад этих гетероциклов в ходе облучения?

3. В качестве исходных реагентов в основном выбраны арилазиды с электроноакцепторными заместителями, есть лишь один пример арилазида с электронодонорным заместителем (*пара*-толилазид), вероятно, можно было расширить круг субстратов.

#### **5. Достоверность основных положений и выводов**

Достоверность результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных физико-химических методов анализа. Приведенные в диссертации **основные положения и выводы** вполне обоснованы и не вызывают сомнений в их достоверности.

#### **6. Публикации, отражающие основное содержание диссертации**

Основное содержание диссертационной работы отражено в 8 тезисах докладов Международных и Всероссийских конференций и 4 статьях в журналах, индексируемых Scopus, WoS и рекомендованных ВАК. Основные результаты проведенных исследований представлены на конференциях: VI International Symposium «The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems» (Санкт-Петербург, 2021 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021 г.,



2023 г., 2024 г.), II Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2022 г.), Международная научно-практическая конференция им. Д. И. Менделеева, посвященная 90-летию профессора Р. З. Магарила (Тюмень, 2022 г.), III Всероссийская конференция им. академика В. И. Овчаренко «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (Москва, 2023 г.), Международная научно-практическая конференция им. Д. И. Менделеева, посвященная 15-летию института промышленных технологий и инжиниринга (Тюмень, 2024 г.).

7. **Автореферат** в полной мере отражает основное содержание и соответствует основным положениям диссертации и требованиям ВАК РФ.

#### **8. Заключение по работе**

Таким образом, диссертация Гиричевой Марины Антоновны является логически завершенной научной работой, которая выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует пунктам 1, 2, 7 паспорта специальности 1.4.3. – Органическая химия и отвечает требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям. В диссертации содержится решение научной задачи по проблеме разработки новых путей синтеза сложных молекул, содержащих азепиновое ядро, что имеет теоретическое и практическое значение для развития химии гетероциклических соединений, что соответствует требованиям п. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. № 335 от 21.04.2016), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Гиричева Марина Антоновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.



Отзыв составлен кандидатом химических наук, зав. кафедрой органической химии Института наукоёмких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» Кострюковым Сергеем Геннадьевичем.

Отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном заседании кафедры органической химии ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва». Протокол № 11 от «30» октября 2024 г.

Заведующий кафедрой органической химии Института наукоёмких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва»

Кандидат химических наук

(1.4.3. – Органическая химия)

Доцент

+79510533454, [kostryukov\\_sg@mail.ru](mailto:kostryukov_sg@mail.ru)

30 октября 2024 г.



Кострюков Сергей Геннадьевич

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68

+78342243732, [mrsu@mrsu.ru](mailto:mrsu@mrsu.ru), <https://mrsu.ru>

