

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Давыдова Дениса Александровича «Фотоинициированные перегруппировки ароматических азидов в 2-аминопиридины с участием нуклеофилов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

В последние годы достигнут значительный прогресс в области модификации гетероциклических структур. Особый интерес вызывает использование перегруппировок, позволяющих целенаправленно изменять состав цикла путём замещения, введения или удаления атомов. Этот подход зарекомендовал себя как универсальный и эффективный инструмент для получения новых соединений с заданными, улучшенными свойствами.

Среди различных направлений особое внимание уделяется фотохимическим реакциям, играющим ключевую роль в развитии данной методологии. В частности, исследование фотохимического поведения ароматических азидов в нуклеофильных средах позволило выявить новый путь окислительного сужения азепинового кольца с последующей ароматизацией и сохранением атома азота в структуре гетероцикла. Этот процесс открывает эффективный путь к синтезу пиридинов — ценных строительных блоков для создания новых молекулярных структур.

Таким образом, диссертационная работа Давыдова Д. А., посвящённая исследованию фотоинициированной перегруппировки ароматических азидов в замещённые 2-аминопиридины в присутствии нуклеофилов, представляется весьма актуальной и перспективной.

Научная и практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнений. В ходе исследований разработан одnoreакторный фотоинициируемый метод синтеза замещённых 2-аминопиридинов на основе реакции арилазидов с замещёнными ариламинами. Проведено изучение

влияния природы заместителей в исходных реагентах, а также условий проведения реакции на выходы целевых продуктов.

В рамках диссертации автором исследована фотоиницированная перегруппировка 2-азидобензойной кислоты в 2-((2-карбоксифенил)амино)-6-формилникотиновую кислоту в слабоосновных условиях. Предложен механизм данной реакции.

Диссертационная работа Давыдова Д. А. изложена на 149 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованных источников (256 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов). Диссертация включает в себя 89 схем, 22 рисунка 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) содержит сведения о свойствах ароматических азидов и реакционной способности образующихся из них нитренов, о фотохимических методах получения азепинов, о структурных перегруппировках семичленных циклов, в частности циклогептатриенов, тропонов и 1,4-бензодиазепинов. Особое внимание уделяется реакциям сужения 3*H*-азепинов до пиридинов. Литературный обзор дает хорошее представление о существующих способах получения данных гетероциклов и перегруппировках, в которых они участвуют.

Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов. В работе исследовано влияние основности среды и добавок, содержащих тяжелые атомы, на фотоиницированные реакции 2-азидобензойной кислоты, изучены роли растворителя и нуклеофилов в реакции аминозамещенных 3*H*-азепинов, образующихся при фотолизе ароматических азидов с ариламинами, определены структуры продуктов реакции, установлено влияние заместителей в субстратах на выходы продуктов реакции и разработан метод синтеза 2-аминопиридинов в ходе фотоиницированных

перегруппировок ароматических азидов. На ряде примеров показано, что рост выхода пиридинов коррелирует с увеличением электроноакцепторных свойств *орто*-заместителя в арилазиде и электронодонорных свойств заместителей в ариламине.

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

Выводы диссертации обоснованы и соответствуют проведенным исследованиям.

По работе имеется ряд **замечаний и уточняющих вопросов**:

1. На с. 67 на рис. 2.1 появляется новый продукт **5a**, структура которого объясняется лишь на стр. 70.

2. На с. 75 обсуждается схема 2.5, согласно которой, ключевой стадией образования замещенной 6-формилникотиновой кислоты **5a** является нуклеофильное присоединение бензо[с]изоксазол-3(1H)-она **3a** к кетенимину **C**. Кетенимин **C** образуется при фотолизе азиды **1a**, в то время как **3a** – при фотолизе аниона **1'**. Следовательно, для образования **5a** необходимо поглощение двух квантов света. В выводе 2 отмечается, что реакция протекает в две независимые фотохимические стадии. В таком случае можно ожидать квадратичной зависимости выхода продукта (или скорости реакции) от интенсивности света. Проводились ли такие исследования?

3. На с. 80 отмечено специфическое влияние воды на выход никотината **5bb**: как уменьшение, так и увеличение содержания воды по сравнению с оптимальным 1:1 приводило к снижению выхода никотината. Однако в отсутствие воды (в сухих растворителях) реакция также довольно хорошо протекает (см. таб. 2.2); возможно, этот факт требует некоторой коррекции схемы 2.5, где вода является одним из реагентов.

4. С. 90: какова была оптическая плотность раствора на длине волны облучения при проведении препаративного масштабированного синтеза?

5. С. 97: на схеме 2.14 представлена последовательность перегруппировок с миграцией водорода $1H - 4H - 7H - 3H$. Не оценивалась ли вероятность продолжения этой цепи перегруппировок до полного цикла $3H - 6H - 2H - 5H - 1H$?

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

Заключение. Диссертационная работа является законченным научным трудом, соответствует основным положениям диссертации и требованиям ВАК РФ, автореферат в полной мере отражает основное содержание работы. Содержание диссертационной работы отражено в 3 статьях в журналах, индексируемых Scopus, WoS и рекомендованных ВАК, и 6 тезисах докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

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 ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Давыдов Денис Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент,

доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии
ФГБУ науки «Федеральный исследовательский Центр проблем
химической физики и медицинской химии РАН»

03.07.2025



Будыка Михаил Федорович

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1
ФГБУ науки «Федеральный исследовательский Центр проблем
химической физики и медицинской химии РАН»
e-mail: budyka@icp.ac.ru

Подпись д.х.н. Будыки М.Ф. заверяю

Ученый секретарь ФИЦ НХФ и МХ РАН

д.х.н.

03.07.2025



/ Б.Л. Психа /