

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РФ И
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г. А.
РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26 сентября 2025 г. № 12

О присуждении Давыдову Денису Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фотоинициированные перегруппировки ароматических азидов в 2-аминопиридины с участием нуклеофилов» по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки) принята к защите 23 июня 2025 г. (протокол заседания № 11) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02, созданным на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» Минобрнауки РФ (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук» Минобрнауки РФ (603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49); приказ Минобрнауки РФ №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от 27.01.2020 г., №86/нк от 26.01.2022 г., №1845/нк от 26.09.2023 г., №357/нк от 17.04.2025 г.

Соискатель Давыдов Денис Александрович, “05” октября 1995 года рождения, в 2018 году окончил специалитет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» по направлению 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

В 2022 г. соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки». Диплом об окончании аспирантуры № 105204 0050205 выдан 10.10.2022.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Научный руководитель – кандидат химических наук, Будруев Андрей Владимирович, доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского».

Официальные оппоненты:

Будыка Михаил Федорович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН»;

Османов Владимир Кимович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Производственная безопасность, экология и химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический

университет им. Р. Е. Алексеева»

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева» в своем **положительном** отзыве, подписанном кандидатом химических наук Кострюковым Сергеем Геннадьевичем, доцентом, заместителем директора Института наукоёмких технологий и новых материалов по учебной работе, доцентом кафедры фундаментальной химии и химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МГУ им. Н. П. Огарева», утвержденном ректором, кандидатом педагогических наук Глушко Дмитрием Евгеньевичем, указала, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Давыдова Д. А. «Фотоинициированные перегруппировки ароматических азидов в 2-аминопиридины с участием нуклеофилов», соответствует пунктам 1, 2, 7 паспорта специальности 1.4.3. – Органическая химия и 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, Давыдов Денис Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия. По диссертации у ведущей организации возник ряд **вопросов и замечаний**: 1. В работе обсуждаются фотохимические реакции *орто*- и *пара*-замещенных арилазидов. Какова реакционная способность *мета*-замещенных субстратов? 2. Чем обусловлен выбор представленных в работе анилинов в качестве реагентов? 3. Автором упоминается возможность образования первичных и вторичных аминов. Наблюдались ли эти продукты триплетного пути протекания реакции?

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы.

В диссертации Давыдова Д. А. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Davydov D. A. Photoinitiated Rearrangement of Aromatic Azides to 2-Aminonicotinates / **Davydov D. A.**, Giricheva M. A., Malysheva Y. B., Fukin G. K., Budruev A. V. // The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – V. 88. – №. 21. – P. 14998-15006. DOI: 10.1021/acs.joc.3c01453. Авторский вклад состоит в осуществлении синтеза и препаративном выделении соединений, регистрации УФ- и ИК-спектров, интерпретации ЯМР- и масс-спектров, участии в обсуждении результатов и написании статьи.

2. Будруев А. В. Влияние внешнего тяжелого атома на выходы продуктов фотоиндуцированной гетероциклизации 2-азидобензойной кислоты / Будруев А. В., Гиричева М. А., **Давыдов Д. А.**, Покровская А. В., Пронина А. Л. // Химия высоких энергий. – 2021. – Т. 55. – №. 6. – С. 499-501. DOI: 10.31857/S0023119321060048. Авторский вклад состоит в осуществлении синтеза с использованием добавок, содержащих «тяжелые атомы», участии в обсуждении результатов и написании статьи.

3. Будруев А. В. Одностадийный синтез 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновой кислоты при фотолизе 2-азидобензойной кислоты в присутствии слабых оснований / Будруев А. В., Джонс Д. Ю., Гиричева М. А., **Давыдов Д. А.**, Покровская А. В. // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91. – №. 10. – С. 1573-1579. DOI: 10.31857/S0044460X21100139. Авторский вклад состоит в осуществлении синтеза замещенной формилникотиновой кислоты, интерпретации ЯМР- и масс-спектров, участии в обсуждении результатов и написании статьи.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.04 –

физическая химия) **Будыки Михаила Федоровича**, профессора, заведующего лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН». Отзыв на диссертацию положительный. В отзыве отмечается, что диссертационная работа является законченным научным трудом, соответствует основным положениям диссертации и требованиям ВАК РФ, автореферат в полной мере отражает основное содержание работы. 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. 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(1*H*)-она **3a** к кетенимину **C**. Кетенимин **C** образуется при фотолизе азида **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 $3H - 6H - 2H - 5H - 1H$?

По мнению оппонента, указанные замечания не являются принципиальными и не снижают достоинств и значимость работы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (1.4.3. – Органическая химия), **Османова Владимира Кимовича**, доцента, профессора кафедры «Производственная безопасность, экология и химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева». Отзыв на диссертацию положительный. В отзыве отмечается, что диссертационная работа Давыдова Д. А. является законченным фундаментальным научным трудом, по актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по значимости и новизне полученных результатов 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 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, а ее автор Давыдов Денис Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки). **Имеются замечания и уточняющие вопросы** терминологического плана: 1. В литературном обзоре следовало бы кратко рассмотреть основные методы получения производных 2-(ариламино)никотиновой кислоты и других *N*-замещенных аминопиридинов, достоинства, недостатки, основные проблемы, возникающие при их использовании. Такой анализ позволил бы более четко обосновать актуальность

диссертационной работы. 2. В качестве замечания следует отметить, что диссертант не указал, какие из полученных им соединений являются новыми, полученными впервые, а какие соединения были известны ранее. Для ранее известных соединений следовало бы сопоставить сложность их получения по разработанному в работе методу с другими, ранее описанными в литературе. 3. В тексте на странице 74 диссертации говорится, что “увеличение содержания воды приводит к гидролизу натриевой соли азида с увеличением доли его молекулярной формы, что приводит к повышению выходов 3*H*-азепин-2-он-3-карбоновой кислоты **2a**...”. Однако из графика на рисунке 2.10. видно, что такое увеличение происходит только при увеличении содержания воды с 10 до 60%, а затем выход соединения **2a** начинает уменьшаться. 4. Подпись под схемой 9 автореферата и 2.10 диссертации “Влияние карбонильной группы в *орто*-положении азида” не соответствует информации, приведенной на схеме. В действительности схема отражает влияние не карбонильной группы, а стерического фактора (размера алкильного радикала в карбоксильной группе сложноэфирного заместителя) в азиде. 5. Из 3 анилинов, использованных в реакциях, приведенных на схеме 6 автореферата и 2.7. диссертации, анилин **4e** с трифторметокси-группой должен обладать наименьшей нуклеофильностью. Однако его использование позволяет достичь максимального выхода никотината **5bc**. Не понятно, как данный результат подтверждает гипотезу о нуклеофильном катализе перегруппировки азепина в пиридин. 6. Предпринимались ли попытки экспериментально подтвердить предложенный в схеме 13 автореферата и 2.15 диссертации механизм фотоинициированной перегруппировки арилазидов в 2-аминопиридины? Например, зафиксировать образование метанола методом ГЖХ?

По мнению оппонента, все высказанные замечания носят скорее дискуссионный характер. Они не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего хорошего впечатления от диссертационной работы.

На автореферат поступило 6 отзывов.

1) Отзыв доктора химических наук (1.4.3. – Органическая химия)

Гринёва Вячеслава Сергеевича, доцента кафедры органической и биоорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского». Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие **замечания**: 1. Представляется не вполне уместным использование МАЛДИ масс-спектрометрии при анализе фотоактивных молекул, поскольку возбуждение, как следует из названия метода, происходит лазером, что не исключает фотохимические процессы. 2. Не вполне корректно называть данный метод «МАЛДИ» в отсутствие матрицы. На мой взгляд, можно было оставить «ЛДИ», который используется в литературе и лучше отражает суть.

Сделанные замечания не снижают достоинства диссертационной работы и носят дискуссионный характер.

2) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия) **Дарьина Дмитрия Викторовича**, профессора, заведующего Лабораторией синтеза биоактивных малых молекул, кафедры медицинской химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет». Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие **вопросы и замечания**: 1. Название «3*H*-азепин-2(1*H*)-он-3-карбоновой кислоты» является некорректным (в нем используется сразу два суффикса, обозначающих старшую функцию). 2. На схеме 4 не совсем понятно, как происходит превращение **E** в **F**. 3. Почему на схеме 4 образуется формильное производное, а в реакции на схеме 5 и далее продукт без формильной группы? 4. В чем причина неудачного результата экспериментов с участием изопропилового (**1d**) и *n*-бутилового (**1e**) эфиров? Какие продукты в этих случаях образуются? 5. Интересно, как будут вести себя в исследуемой реакции арилазиды с другими акцепторными группами в *орто*-положении (кетонной, альдегидной, циано, нитро...). Проводились ли такие эксперименты? 6. В предложении на стр. 18 «Замена заместителя в положении С-3 азепина в соединениях **5bb**, **5cb**, **5db** и **5eb**...» непонятно, что имеется в виду. Название

схемы 9 сформулировано неудачно. 7. На схемах, представляющих механизмы реакций (3 и 13), азепин изображен в 1*H*-форме, на остальных же схемах — в 3*H*-форме. С чем это связано, и какая форма более термодинамически выгодна? 8. В тексте не поясняется, что обозначает цветовая окраска на схеме 13. Последняя стадия отщепления молекулы метанола с разрывом связи C—C выглядит очень необычно, я бы даже сказал, неправдоподобно. Здесь скорее можно было бы ожидать отщепление воды и миграцию двойной связи. Были ли для приведенного механизма рассчитаны энергии переходных состояний? Без этих данных вычисление энергий Гиббса отдельных интермедиатов мало что значит. 9. Как мне кажется, препаративная значимость исследуемых превращений вызывает некоторые сомнения, учитывая невысокие выходы целевых соединений, значительные количества побочных продуктов, необходимость использовать большие избытки нуклеофила. Кроме того, неочевиден смысл получения именно никотиновых производных? Казалось бы, продукты типа 5 могут быть легко получены из доступной 2-хлорникотиновой кислоты, и многие подобные производные описаны в литературе. В то же время, азепины 2 значительно более труднодоступны и представляют, с моей точки зрения, больший интерес.

3) Отзыв доктора химических наук (1.4.3. – Органическая химия) **Зубкова Федора Ивановича**, профессора кафедры органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы». Отзыв на автореферат положительный. Имеются следующие **замечания и вопросы**: 1. Избыточно сложная система нумерации соединений (одновременное использование комбинаций цифр, букв и штрихов, а также двухуровневая нумерация) затрудняет восприятие материала и не дает представления об общем количестве полученных структур. 2. Материалы автореферата не подтверждают заключение автора об исследовании влияния нуклеофилов различной природы на реакцию сужения цикла, т.к. все использованные в диссертации нуклеофилы являются анилинами. Для подтверждения общности метода необходимы эксперименты с нуклеофилами

иных типов. 3. Нельзя говорить об успешном «масштабировании» метода, опираясь на реакцию, из которой выделено 230 мг целевого продукта.

4) Отзыв доктора химических наук (1.4.3. – Органическая химия) **Сосновских Вячеслава Яковлевича**, профессора, заведующего кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». Отзыв на автореферат положительный. Имеется **замечание**: Фраза “Замена заместителя в положении С-3 азепина в соединениях **5bb**, **5cb**, **5db** и **5eb** на менее сильные электроноакцепторные группы приводила к снижению выходов соответствующих никотинатов”, не совсем понятна, и требуется более убедительное пояснение относительно выходов никотинатов.

5) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия) **Третьякова Евгения Викторовича**, член-корреспондента РАН, заместителя директора по научной работе, заведующего Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А. Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук. Отзыв на автореферат положительный. Замечаний не имеется. Отмечается неудачное выражение в автореферате: «Однако при фотолизе азида **1b** в течение часа, то есть времени достаточного для полного распада азида, после этого добавке другого замещенного анилина (**4b**, **4i**, **4e**) и продолжении облучения еще 5 часов было обнаружено, что 4-трифторметоксианилин **4e**, в отличие от добавок других аминов (**4b**, **4i**), приводил к образованию 23% никотината **5bc** (Схема 6).»

6) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия) **Шихалиева Хидмета Сафаровича**, профессора, заведующего кафедрой органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет». Отзыв на автореферат положительный. Отмечается несколько **замечаний**: 1. При описании

собственных результатов (стр. 19-20, схема 11) недостаточно подчёркивается отличие предложенного метода от ранее опубликованных подходов (например, работы Patel S. C., Burns N. Z. Conversion of Aryl Azides to Aminopyridines // Journal of the American Chemical Society. — 2022. — V. 144. — №. 39. — P. 17797-17802.). Явное сопоставление с современными методами усилило бы новизну работы. 2. На схеме 6 (стр. 16) показано влияние анилинов на выход никотината **5bc**. Здесь интересно наблюдение о нуклеофильном катализе, но сам термин «катализ» не раскрыт. Было бы полезно пояснить, идет ли речь о катализе за счёт ускорения образования переходного состояния, либо это просто эффект более нуклеофильного реагента.

Указанные замечания носят уточняющий характер и не умаляют научной ценности работы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их специализацией в области, непосредственно связанной с темой диссертационного исследования, а именно в области органической химии и фотохимии, независимостью мнения, способностью дать профессиональную объективную оценку, а также высокой публикационной активностью по близкой тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан однореакторный метод получения 2-аминопиридинов при фотоинициируемой реакции арилазидов с замещенными ариламинами;

предложена методика проведения фото- и термоинициированной перегруппировки 2-аминозамещенных 3*H*-азепинов в 2-аминопиридины, для которой необходимо наличие электронодонорного заместителя в ариламине и электроноакцепторного заместителя во втором положении азида;

доказано, что фотолиз 2-азидобензойной кислоты в слабоосновных условиях приводит к конкурирующему образованию 2-((2-карбоксифенил)амино)-6-формилникотиновой кислоты, 3*H*-азепин-2(1*H*)-он-3-карбоновой кислоты и бензо[с]изоксазол-3(1*H*)-она.

Новых понятий и терминов не вводилось.

Применительно к проблематике диссертации эффективно использован комплекс методов тонкого органического синтеза и современных физико-химических методов анализа, включая инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрию, рентгеноструктурный анализ и высокоэффективную жидкостную хроматографию;

изложены сведения о получении новых азепинов и замещенных никотинатов;

раскрыто влияние природы и положения заместителей в ароматических азидах и анилинах на выходы никотинатов;

изучено влияние основности среды на фотоинициированные реакции 2-азидобензойной кислоты; роль растворителя и нуклеофилов в реакции 2-анилинозамещенных 3*H*-азепинов, образующихся при фотолизе ароматических азидов с ариламинами;

проведена модернизация методик синтеза замещенных 2-аминопиридинов при фотоинициируемой реакции арилазидов с замещёнными ариламинами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены новые методики синтеза замещенных 2-анилинопиридинов;

определено влияние заместителей: для фото- и термоинициированной перегруппировки 2-аминозамещенных 3*H*-азепинов в 2-аминопиридины необходимо наличие электронодонорного заместителя в ариламине и электроноакцепторного заместителя во втором положении азида;

создана система практических рекомендаций по проведению реакции перегруппировок ароматических азидов в пиридины;

представлены сведения об особенностях синтеза и структуры полученных в ходе работы гетероциклов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением современных

физико-химических методов исследования и с использованием комплекса современного оборудования;

теория построена на достоверных экспериментальных данных и согласуется с опубликованными по теме диссертации результатами;

идея базируется на анализе литературных данных по перегруппировкам семичленных ненасыщенных циклов, а также на экспериментальных данных, собранных на кафедре физической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования ННГУ им. Н. И. Лобачевского;

использовано сравнение авторских данных с накопленной в научной литературе информацией по исследованию синтеза и свойств замещенных пиридинов;

установлено, что ароматические азиды в ходе фотоинициированной реакции с ариламинами в 2 стадии перегруппировываются в пиридины;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковые системы Web of Science, Scopus и eLIBRARY.

Личный вклад соискателя состоит в планировании и выполнении экспериментов, анализе, обсуждении и оформлении полученных результатов, разработке методик разделения реакционных смесей методом препаративной колоночной хроматографии и ВЭЖХ, регистрации УФ- и ИК-спектров. Подготовка материалов к публикации, а также написание статей по итогам исследований проводились автором совместно с научным руководителем при участии соавторов.

В ходе защиты диссертации членами диссертационного совета критические замечания высказаны не были, соискателю были заданы следующие вопросы: Чем обусловлен выбор производных брома для оценки влияния «тяжелого атома»? Использовали ли иодиды? Вы предполагаете, что добавки соединений с тяжелыми атомами не вступают в химические реакции с интермедиатами, образуя только лабильные комплексы. Но через несколько страниц автореферата вы пишете, что связь С-бром лабильна химически. Почему у вас так? Каким образом вы определяли выходы? Какие продукты

дополнительно получают в ходе реакции? В чём различие между превращениями 2-азидобензойной кислоты и 2-азидобензоат-иона? Какой у вас коэффициент корреляции у прямой зависимости скорости реакции от диэлектрической проницаемости растворителя? Почему в реакции нуклеофильного присоединения аминифенола к кумулированной системе присоединение идет по аминугруппе, а не по гидроксилу? Вы можете сказать что-нибудь про энергетику синглетного и триплетного состояний, которые у вас фигурируют на начальном этапе, когда вы возбуждаете молекулу? Отщепление метанола от замещенного 6-(гидроксиметил)-1,6-дигидропиридина - это известная реакция?

Соискатель Давыдов Д. А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию: По литературным данным бром это элемент, с которого заметно проявление «эффекта тяжелого атома», его соединения коммерчески доступны и прозрачны на длинах волн источника излучения. По этой же причине применялись соли бария. Иодиды мы не использовали. «Эффект тяжелого атома» при синтезе никотинатов тоже может оказывать влияние, возможно поэтому азепины образуются с меньшими выходами при фотолизе арилазидов с бром- и иод-замещенными анилинами. Однако это довольно сложная реакция, протекающая в несколько стадий, а образование незамещенных по анилину никотинатов мы связываем с диссоциацией по связи C-галоген. Поэтому в синтезе никотинатов «эффект тяжелого атома» не оценивался. Для начала мы препаративно выделяли продукт в оптимизированных условиях, а дальше определяли его выход методом ВЭЖХ с использованием внешнего стандарта. В качестве побочных продуктов мы наблюдали образование первичных аминов с выходами 10%, а остальные продукты реакции, в основном, являлись так называемыми «смолами», которые очень тяжело выделить и охарактеризовать. Анион 2-азидобензойной кислоты при облучении в ходе 6π -электроциклизации перегруппировывается в бензо[с]изоксазол-3(1H)-он, а молекулярная форма 2-азидобензойной кислоты распадается с образованием интермедиата 1,2-дидегидроазепина, который далее вступает в реакции нуклеофильного

присоединения. Коэффициент корреляции прямой зависимости скорости реакции от диэлектрической проницаемости растворителя составил 0.88. Погрешность может быть связана с тем, что молекула у нас не сферическая, и данная модель не предполагает распределения заряда в переходном состоянии. Результат присоединения фенольной группой мы не наблюдали, что связано с большей нуклеофильностью амина в водной среде, чем у гидроксила. Мы не рассчитывали энергии начальных стадий реакции, поскольку они были посчитаны и подробно описаны ранее другими авторами. Нет, отщепление метанола от замещенного 6-(гидроксиметил)-1,6-дигидропиридина - это предполагаемая схема, исходя из продукта.

На заседании **26 сентября 2025 г.** диссертационный совет принял решение за разработку одnoreакторного метода получения 2-аминопиридинов при фотоинициируемой реакции арилазидов с замещенными ариламинами **присудить Давыдову Денису Александровичу ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **13** человек, из них **5** докторов наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия, участвовавших в заседании, из **19** человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту **0** человек, проголосовали: за – **13**, против – **0**, недействительных бюллетеней – **0**.

Председатель
диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета



Замышляева Ольга Георгиевна

26 сентября 2025 г.