

УТВЕРЖДАЮ  
Ректор ФГБОУ ВО

«Национальный исследовательский  
Мордовский государственный  
университет им. Н.П. Огарёва»



Д.Е. Глушко  
2025 г.

## ОТЗЫВ

### ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский  
государственный университет им. Н.П. Огарёва»  
на диссертационную работу

Давыдова Дениса Александровича «Фотоинициированные перегруппировки  
ароматических азидов в 2-аминопиридины с участием нуклеофилов»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата наук по  
специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки)

### 1. Актуальность темы исследования

Азагетероциклы, благодаря своему структурному разнообразию, распространённости в природе и биологической активности, находят применение во многих областях науки, включая фармацевтику.

Традиционные методы синтеза азотсодержащих гетероциклов требуют многоступенчатых процессов и жестких условий реакции, что приводит к образованию значительного количества побочных продуктов. В связи с этим разработка новых методов конструирования азотсодержащих гетероциклических систем является актуальной задачей в органическом синтезе.

Фотохимические методы синтеза азагетероциклов из ароматических азидов позволяют создавать сложные каркасы из относительно простых исходных материалов, уменьшив количество стадий и исключив из реакционной смеси дорогостоящие катализаторы. Таким образом, азиды, благодаря их способности избирательно вводить атом азота в органические

молекулы, могут стать важным инструментом для молекулярного редактирования и синтеза различных азотсодержащих гетероциклов.

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

1. Предложен однореакторный метод получения 2-аминопиридинов при фотоинициируемой реакции арилазидов с замещенными ариламинами.

2. Установлено, что добавление в реакционную смесь соединений, содержащих тяжелые атомы и обладающих сильным спин-орбитальным взаимодействием, уменьшает выходы 3*H*-азепин-2(1*H*)-он-3-карбоновой кислоты, что подтверждает синглетный путь ее образования.

3. Впервые показано, что фотоиницированная перегруппировка 2-азидобензойной кислоты в формилникотиновую кислоту протекает в слабоосновных условиях в две независимые фотохимические стадии: через нуклеофильное присоединение полученного *in situ* бензо[*c*]изоксазол-3(1*H*)-она к фотогенерированному 1,2-дидегидроазепину.

4. Установлено влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на возможность перегруппировки азепинов в пиридины.

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

Результаты, полученные в данной диссертационной работе, представляют научный интерес и могут быть использованы в разработке новых путей конструирования сложных гетероциклических молекул с целью увеличения их биологической активности.

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

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав литературного обзора, результатов и обсуждений, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста и содержит 6 таблиц, 89 схем и 22 рисунка.

Во **введении** отражена актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, а также научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор, содержащий сведения о свойствах ароматических азидов и реакционной способности образующихся из них нитренов, о фотохимических методах получения азепинов, о структурных перегруппировках семичленных циклов. Особое внимание уделяется реакциям сужения *3H*-азепинов до пиридинов.

**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** содержит информацию о методах синтеза исходных веществ и продуктов реакций, а также о физико-химических методах установления их структуры.

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

По диссертации имеются некоторые вопросы и замечания:

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?

**5. Достоверность основных положений и выводов**

Приведенные в диссертации **основные положения и выводы** обоснованы и не вызывают сомнений. Применение современных физико-

химических методов анализа позволяет говорить о достоверности результатов.

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

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в виде 9 научных работ, среди которых 3 статьи в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК, и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Результаты диссертационных исследований докладывались на конференциях: XXII, XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019, 2020); VI International Symposium «The Chemistry of Diazo Compounds and Related Systems» (Санкт-Петербург, 2021); Международная научно-практическая конференция им. Д. И. Менделеева (Тюмень, 2023); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2023).

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

#### **8. Заключение по работе**

Таким образом, диссертация Давыдова Дениса Александровича 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 разработке одnoreакторного метода синтеза замещенных 2-аминопиридинов при фотоинициируемой реакции арилазидов с замещёнными ариламинами и изучению условий, влияющих на эффективность данной перегруппировки, 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, Давыдов Денис Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Отзыв составлен кандидатом химических наук, доцентом кафедры фундаментальной химии и химической технологии, заместителем директора Института наукоёмких технологий и новых материалов по учебной работе ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» Кострюковым Сергеем Геннадьевичем.

Отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном заседании кафедры фундаментальной химии и химической технологии ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (Протокол № 11 от «26» июня 2025 г.)

Заместитель директора Института наукоёмких технологий и новых материалов по учебной работе, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» Кандидат химических наук (1.4.3 – Органическая химия), доцент

 Кострюков Сергей Геннадьевич

Адрес: ул. Большевистская, д. 68,  
г. Саранск, Республика Мордовия, Россия, 430005  
Тел.: +7 (8342)29-07-19, +7 951 053 34 54  
E-mail: kostriukov\_sg@mail.ru

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное высшее образование «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>

