**Фотоинициированная гетероциклизация эфиров 2-азидобензойной кислоты**

***Давыдов Д.А., Будруев А.В., Гиричева М.А., Покровская А.В.***

*Аспирант, 4 год обучения*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского ,химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: ddavydov1995@gmail.com*

Фотохимические методы синтеза N-гетероциклов из арилазидов позволяют получать сложные гетероциклические каркасы из относительно простых реагентов. Так, при поглощении кванта света арилазидом происходит элиминирование азота и расширение бензольного кольца при последовательной электроциклической перегруппировке арилнитрена в бензазирин и 1,2-дидегидроазепин. sp-Гибридизованный атом углерода последнего подвергается нуклеофильной атаке с образованием 3Н-азепина.

Ранее, при исследовании фотоинициированной внутримолекулярной циклизации 2‑азидобензойной кислоты **1** наряду с 2,1-бензизоксазол-3(1H)-оном **2** и 3H-азепин-2-он-3-карбоновой кислотой **3** была выделена 2-[(2-карбоксифенил)амино]-6-формилникотиновая кислота **4**. Эта реакции протекала в две стадии: нуклеофильное присоединение 2,1-бензизоксазол-3(1H)-она к 1,2-дидегидроазепину и последующая перегруппировка 2-замещенного 3Н-азепина в соответствующий никотинат.



Схема 1. Фотоинициированная гетероциклизация 2-азидобензойной кислоты

В продолжение этих исследований была проверена возможность фотоинициированной перегруппировки эфиров 2‑азидобензойной кислоты с получением эфиров 2-анилинозамещенной никотиновой кислоты.



Схема 2. Фотоинициированная перегруппировка эфиров 2-азидобензойной кислоты в никотинаты

При хроматографическом анализе облученных растворов обнаружено, что перегруппировка азепинов в никотинаты не завершалась полностью. Нагрев облученного раствора после полного разложения азида, как и продолжение облучения реакционной смеси, способствовали завершению перегруппировки азепина в никотинат. То есть, азепин перегруппировывался в пиридин в основном электронном состоянии при термической активации реакции или при ее фотохимической активации после внутренней релаксации возбужденных молекул в колебательно-возбужденное основное состояние.

Замена заместителя сложноэфирной группы на более слабый акцептор электронов приводила к снижению выходов реакции. Было предположено, что образующийся при фотолизе азида 3Н-азепин подвергается перегруппировке в ходе каскадного 6π-электроциклического сужения цикла до азабицикло[4.1.0]гепта-2,4-диена и нуклеофильной атаке на него с элиминированием метилированного нуклеофила.