

ФИО соискателя **Карибов Туран Тофик оглы**

Название диссертации ***Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов***

Шифр специальности – 1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>

24 марта 2025 года

Дата приема к защите

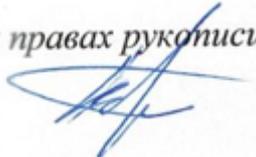
16 апреля 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

16 апреля 2025 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи



Карибов Туран Тофик оглы

Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва, 2025 г.

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Личицкий Борис Валерьевич
к. х. н., с.н.с. Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Зайцев Кирилл Владимирович
д.х.н., ведущий научный сотрудник
Лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Митянов Виталий Сергеевич
к.х.н., доцент кафедры Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

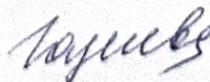
Защита диссертации состоится «18» июня 2025 г. в 12:30 часов на заседании Диссертационного совета Д 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>.

Автореферат разослан «21» апреля 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 24.1.092.01 ИОХ РАН
доктор химических наук



Газиева Г. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Бензофураны и их конденсированные аналоги являются важным классом гетероциклических соединений, входящим в состав различных природных и синтетических продуктов. Наиболее известные представители этого ряда, такие как амиодарон, ангелицин, бергаптен, ксантотоксин и усниновая кислота находят широкое применение в фармакологии. Эти продукты обладают антиаритмическими, противовоспалительными, антибактериальными и противораковыми свойствами, что иллюстрирует особую ценность бензофурановых производных и значительный потенциал их использования для создания лекарственных препаратов. Значительная часть соединений этого класса представлена бензофуранами, содержащими арильный заместитель в положении 2. Арилбензофурановый фрагмент присутствует в структуре разнообразных природных продуктов, выделяемых из растительного сырья.

Особый интерес представляет исследование возможности применения 2-арилбензофуранов в качестве исходных соединений для фотохимического синтеза полигетероциклических структур. В частности, на основе 2-арилбензофурановых производных могут быть сконструированы продукты, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему. Такие объекты под действием УФ-света способны претерпевать фотоиндуцируемую бл-электроциклизацию, которая позволяет получать полициклические соединения, труднодоступные с применением классических синтетических подходов. Следует также отметить, что преимуществами фотохимических процессов является использование относительно простых исходных материалов и отсутствие дополнительных реагентов, что особенно важно в контексте зеленой химии.

Важно подчеркнуть, что несмотря на большое количество работ посвященных фотореакциям разнообразных продуктов, содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему, фотохимия 2-арилбензофурановых производных исследована в незначительной степени. В то же время широкий круг исходных соединений этого класса может быть синтезирован с использованием методологии многокомпонентных реакций. Такой подход позволяет сформировать набор разнообразных объектов, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент, для последующего изучения их фотохимического поведения. Исходя из вышесказанного, актуальной задачей является исследование фотоиндуцированных превращений производных 2-арилбензофурана, направленное на создание новых методов синтеза сложных полициклических продуктов, содержащих фурановое ядро.

Цель работы. Разработка методов синтеза конденсированных 2-арилфуранов и исследование их фотохимических превращений, приводящих к образованию полигетероциклических систем.

Для достижения поставленной цели планировалось решить следующие задачи.

1. Создать общие методы синтеза конденсированных 2-арилфуранов, содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему.
2. Провести исследование фотохимических превращений полученных продуктов.
3. Установить корреляцию между строением синтезированных 2-арилфуранов и их фотохимическим поведением.
4. На основе проведенных исследований разработать региоспецифичные фотоиндуцированные методы синтеза разнообразных полигетероциклических систем.

Научная новизна и практическая значимость.

Разработаны общие методы синтеза замещенных 2-арилбензофуранов и их гетероциклических аналогов с различными функциональными группами в положении 3. На основе полученных продуктов сконструированы структуры, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему, и изучены их превращения под действием УФ-облучения. В результате проведенных исследований предложены оригинальные фотохимические подходы к синтезу поликонденсированных соединений.

Впервые исследовано фотохимическое поведение 2-арилбензофуранов с циннамонитрильным фрагментом. Продемонстрировано, что эти соединения под действием УФ-света могут претерпевать 6π -электроциклизацию 1,3,5-гексатриеновой системы, в результате которой образуются нафто[1,2-*b*]бензофураны.

Подробно изучена возможность фотогенерации малых молекул из терариленов, содержащих бензофурановый мостиковый фрагмент. Впервые продемонстрирована возможность генерации молекулы пиррола при УФ-облучении замещенных 5-(1*H*-пирролил)бензофуранил-1*H*-пиразолов. Также показано, что фотоциклизация 2-(2,5-дихлортиофенил)бензофурановых производных является эффективным методом фотогенерации сильной кислоты - хлороводорода.

Предложены подходы к синтезу 2-арилбензофуранов, содержащих атом азота в составе 1,3,5-гексатриеновой системы. Установлено, что производные фурана с мочевиным фрагментом в положении 3 могут быть получены на основе многокомпонентной реакции различных карбо- и гетероциклических енолов с арилглиоксалями и цианамидом. Показано, что аналогичная конденсация с участием 3-гидроксипиран-4-онов приводит к 2-аминооксазолам, которые далее претерпевают рециклизацию в замещенные фуоро[3,2-*b*]пираноны.

Разработан новый метод получения замещенных 3-амидо-2-арилбензофуранов, основанный на взаимодействии фенолов с *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами. Продемонстрировано, что рассматриваемый подход является общим и может быть использован для широкого круга исходных ароматических гидроксильных производных.

Проведено подробное исследование фотохимического поведения производных 2-арилбензофурана с азотсодержащими функциональными группами в положении 3. Показано, что 3-амидо-2-арилбензофураны претерпевают УФ-индуцируемую 6π -электроциклизацию, при этом амидная группа выступает в качестве эквивалента боковой двойной связи в аза-1,3,5-гексатриеновой системе. На основе представленной фотореакции разработан оригинальный подход к синтезу замещенных бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов.

Положения, выносимые на защиту.

- 1) Способы получения конденсированных 2-арилфуранов с разнообразными функциональными фрагментами в положении 3.
- 2) Результаты исследования фотохимического поведения замещенных 2-арилбензофуранов, содержащих в структуре 1,3,5-гексатриеновую систему.
- 3) Фотоиндуцированные методы синтеза полигетероциклических соединений с использованием бензофурановых производных.
- 4) Применение замещенных 2-арилбензофуранов для фотогенерации малых молекул.

Достоверность полученных результатов.

Все представленные экспериментальные результаты исследований подтверждены тщательным воспроизведением. Строение полученных в диссертационной работе соединений

доказано с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа: спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях, среди которых V Мемориальный симпозиум по молекулярной фотонике, посвященный памяти академика А.Н. Теренина (1896 – 1967) (Санкт-Петербург, 2021 г.), IX Молодёжная конференция ИОХ РАН (Москва, 2021 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022 г.).

Публикации.

По результатам проведенной диссертационной работы было опубликовано 7 статей в рецензируемых международных журналах, отвечающих требованиям ВАК, а также 3 тезиса докладов на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертационное исследование состоит из введения, трех глав (литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части), выводов и списка используемой литературы (194 наименований). Работа изложена на 223 страницах, содержит 10 рисунков, 117 схем и 25 таблиц.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность рассматриваемой темы исследования, определены цели и задачи диссертационной работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость диссертации.

Литературный обзор состоит из девяти глав и посвящен разнообразным методам синтеза 2-арилбензофуранов. Рассматриваемые публикации включают наряду с классическими подходами реакции кросс-сочетания, фотохимические процессы и многокомпонентные конденсации.

Обсуждение результатов состоит из разработки методов синтеза и дальнейшего фотохимического исследования производных 2-арилбензофурана, содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему. На основе рассматриваемых структур продемонстрирована возможность создания фотогенераторов малых молекул. Приведены новые методы получения 2-арилбензофуранов с азотсодержащими заместителями в положении 3 и исследовано их фотохимическое поведение.

В **экспериментальной части** представлены общие подходы к синтезу исходных соединений и описаны уникальные методики получения новых фотопродуктов. Для каждого синтезированного соединения приведена детальная характеристика с использованием физико-химических методов анализа.

1. Синтез замещенных нафто[1,2-b]бензофуранов на основе фотоциклизации бензофуранилциннамонитрилов.

Настоящее диссертационное исследование посвящено созданию 1,3,5-гексатриеновых систем, содержащих 2-арилбензофурановый фрагмент, и изучению их фотопревращений. Первоначально в качестве исходных соединений нами были выбраны 2-арилфурилуксусные кислоты. Ранее в работах нашей лаборатории был предложен общий метод синтеза различных фурилуксусных кислот на основе трехкомпонентной конденсации енолов с арилглиоксалями **2** и кислотой Мельдрума **3**. В качестве удобного модельного объекта для данного исследования были выбраны кислоты **4**, полученные из 3,4-метилendioксифенола **1** (схема 1).

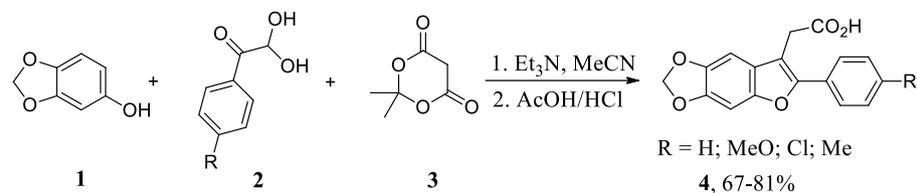
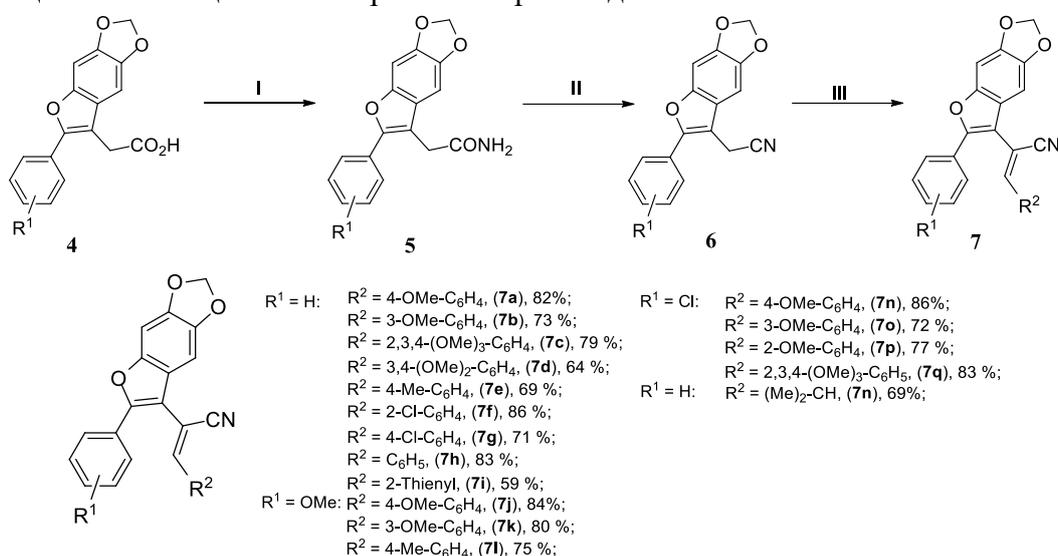


Схема 1. Синтез фурилукусных кислот **4**.

Далее соединения **4** были использованы для получения 2-арилбензофуранов, содержащих циннамонитрильный фрагмент в положении 3 (таблица 1). Первоначально кислоты **4** были превращены в соответствующие фурилацетамиды **5** через стадию образования имидазолидов. Затем дегидратация амидов **5** в присутствии фосфорилхлорида позволила получить 2-арилбензофурилацетонитрилы **6**. Наконец, целевые акрилонитрилы **7** были синтезированы в результате конденсации нитрилов **6** с различными альдегидами в присутствии метилата натрия. Как видно из таблицы 1 представленный подход позволил получить широкий круг 2-арилбензофурилакрилонитрилов **7** с хорошими выходами.

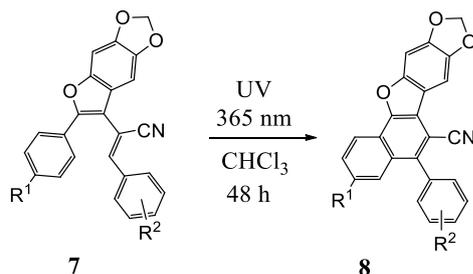
Таблица 1. Синтез циннамонитрильных производных **7a-r**.

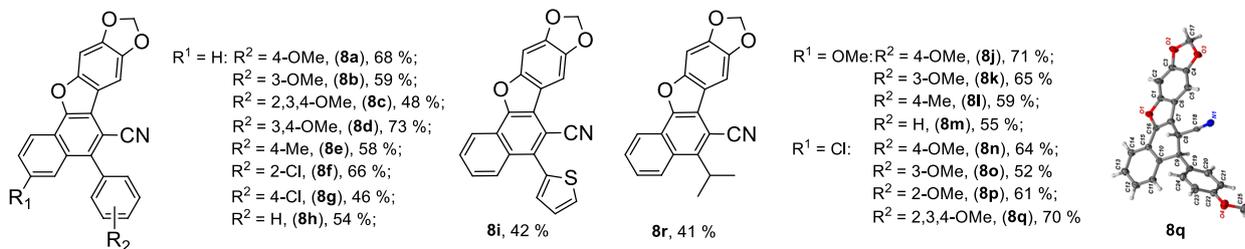


I: CDI (2 экв.), MeCN, перемешивание, комнатная температура, 1ч. **2)** NH₄Cl (7 экв.), Et₃N (5 экв.), MeCN, кипячение, 3ч. **II:** POCl₃ (9 экв.), толуол, кипячение, 2 ч. **III:** MeONa (6 экв.), альдегид (1.5 экв.), кипячение, 6 ч.

Синтезированные циннамонитрилы **7** были использованы в фотохимическом синтезе производных нафто[1,2-*b*]бензофурана **8** (таблица 2). Наиболее эффективными условиями для проведения представленной фотореакции является УФ-облучение соединений **7** в хлороформе с длиной волны 365 нм при комнатной температуре в течение 48 ч. Полученные оптимальные условия для рассматриваемой фотореакции позволили получить широкий круг нафто[1,2-*b*]бензофуранов **8a-r** с хорошими выходами.

Таблица 2. Фотохимический синтез нафто[1,2-*b*]бензофуранов **8a-r**.

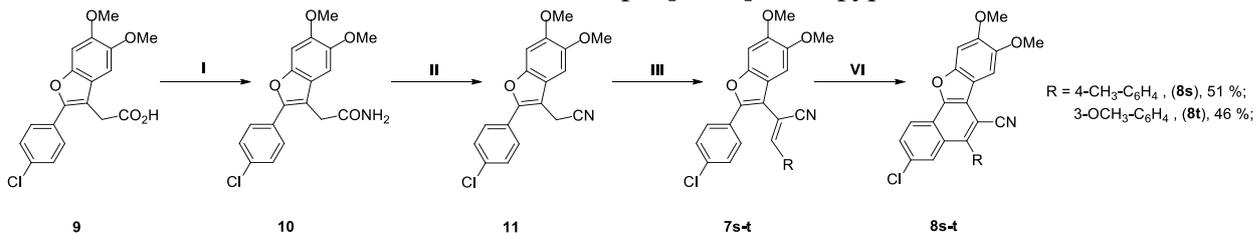




Условие реакции: **7** (0,5 ммоль) в CHCl_3 (8 мл), атмосфера воздуха, УФ-облучение в течение 48 ч.

Для демонстрации общности представленного подхода, были получены аналогичные продукты на основе 3,4-диметоксифенола. Разработанный выше фотохимический протокол позволил синтезировать соединения **8s-t**, содержащие нафтофурановое ядро (таблица 3).

Таблица 3. Фотохимический синтез нафто[1,2-*b*]бензофуранов **8s** и **8t**.



I: 1) CDI (2 экв.), MeCN, перемешивание, комнатная температура, 1 ч. 2) NH_4Cl (7 экв.), Et_3N (5 экв.), MeCN, кипячение, 3 ч. **II:** POCl_3 (9 экв.), толуол, кипячение, 2 ч. **III:** MeONa (6 экв.), альдегид (1.5 экв.), кипячение, 6 ч. **IV:** **7** (0,5 ммоль) в CHCl_3 (8 мл), атмосфера воздуха, УФ-облучение в течение 48 ч.

Механизм образования соединения **8** представлен на схеме 2. Первоначально, циннамонитрил **7** подвергается фотоиндуцируемой 6π -электроциклизации, в результате которой образуется интермедиат **12**. Далее соединение **12** претерпевает превращение в дигидропродукт **13** в результате термического супраповерхностного [1,9]-*H* сигматропного сдвига. Стоит отметить, что такая трансформация энергетически выгодна, поскольку сопровождается восстановлением ароматичности бензольного и фуранового колец. Наконец, окислительная ароматизация интермедиата **13** приводит к образованию целевого продукта **8**. Для подтверждения представленного механизма дигидропродукт **13** был получен в результате УФ-облучения в ДМСО в течение 6 часов в инертной атмосфере. При этом полученный интермедиат может быть превращен в конечное полициклическое соединение **8** при облучении в хлороформе в течение 48 ч. Важно отметить, что в случае проведения процесса в хлороформе целевой продукт **8** образуется с аналогичными выходами как в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода воздуха. Этот факт свидетельствует о том, что образование фотопродуктов **8** происходит в результате окисления. При этом окислителем выступает, вероятно, хлороформ, а не кислород воздуха.

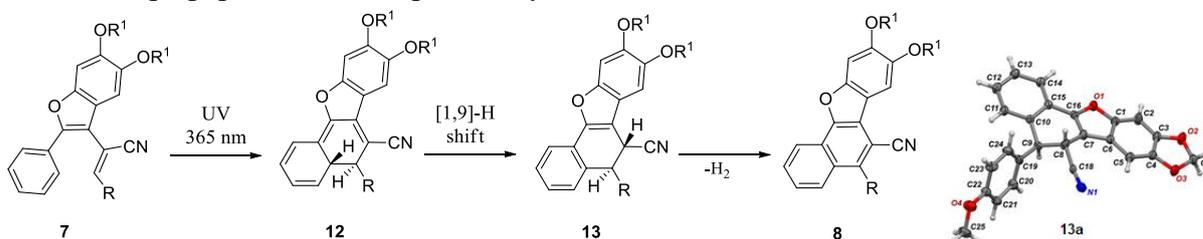


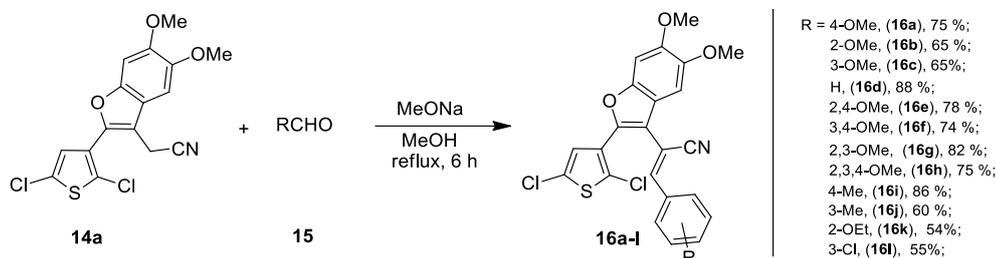
Схема 2. Предполагаемый механизм фотоциклизации соединения **7**.

2. Фотоиндуцируемая 6π -электроциклизация бензофуранилакрилонитрилов, содержащих 2,5-дихлортиофеновый фрагмент.

На основе представленных исследований фотохимического поведения бензофуранилакрилонитрилов можно предположить, что наличие атома галогена в *орто*-

положении арильного заместителя позволит создать из исходных 2-арилбензофуранов эффективные фотогенераторы галогеноводородов. Для подтверждения этой гипотезы в качестве объекта настоящего исследования был выбран бензофуран **14**, содержащий 2,5-дихлортиофеновый заместитель в положении 2. Конденсацией дихлортиофенилнитрилов **14** с различными альдегидами **15** был получен широкий круг акрилонитрилов **16** (таблица 4).

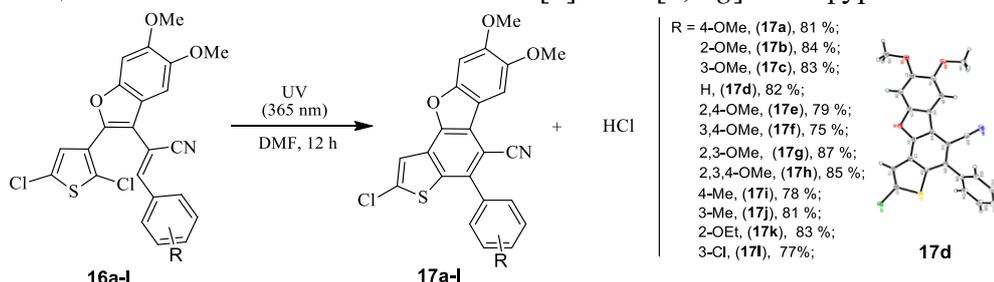
Таблица 4. Синтез акрилонитрилов **16a-l**.



Условия реакции: Na (9 ммоль, 0,21 г), MeOH абс. (10 мл), **14a** (1,5 ммоль, 0,55 г), **15** (2 ммоль), кипячение, 6 ч.

После создания общего метода синтеза исходных соединений **16** полученные циннамонитрилы далее были использованы для изучения их фотохимических свойств. Установлено, что оптимальными условиями для исследуемого фотопроцесса является УФ-облучения при длине волны 365 нм в течение 12 ч с использованием ДМФА в качестве растворителя в инертной атмосфере. Разработанный метод синтеза позволил получить широкий спектр полициклических фотопродуктов (таблица 5). Отметим, что реакция носит общий характер, и тип заместителя в ароматическом фрагменте оказывает незначительное влияние на изучаемый процесс.

Таблица 5. Фотохимический синтез бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуранов **17a-l**.



Условия реакции: **16** (0,5 ммоль), ДМФА, 12 ч, инертная атмосфера, УФ-облучение, 365 нм.

Вероятный механизм изучаемой фотореакции продемонстрирован на схеме 3. Первоначально под действием УФ-излучения нитрил **16** претерпевает 6π -электроциклизацию 1,3,5-гексатриеновой системы, приводящую к образованию нестабильного интермедиата **18**. Далее наиболее очевидным направлением является простое элиминирование молекулы хлористого водорода с ароматизацией центрального бензольного кольца, приводящее к образованию целевого продукта **17**.

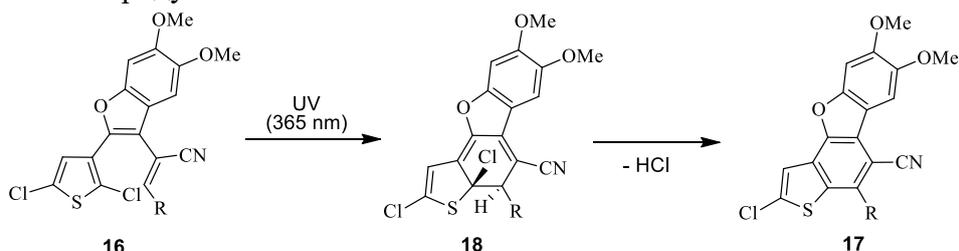


Схема 3. Предполагаемый механизм фотоциклизации соединений **16**.

Мы провели ^1H ЯМР мониторинг фотопревращения нитрила **16a** в растворе $\text{DMSO-}d_6$ с целью подтверждения предложенного механизма (рисунок 1). Показано, что после УФ-облучения в течение 4 ч спектр ЯМР содержит сигналы протонов интермедиата **18** наряду с сигналами продукта **17a** и исходного соединения **16a** (рисунок 1b). Следует отметить, что превращение интермедиата **18** в целевой продукт **17a** происходит только под действием УФ-света. Так, выдерживание образца ЯМР промежуточного соединения **18** в темноте при комнатной температуре в течение 24 ч не приводит к изменению спектра. При этом полная конверсия в конечный бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуран **17a** наблюдалась при облучении в течение 12 ч (рисунок 1c). Важно подчеркнуть, что образование каких-либо побочных продуктов в ЯМР-образце не зафиксировано. Таким образом, методом ЯМР-мониторинга показана региоспецифичность изучаемого фотопроцесса. Также следует отметить, что по данным ЯМР-спектроскопии в результате фотореакции образуется хлористый водород, что приводит к уширению и значительному смещению сигнала воды в область 4,22 м. д.

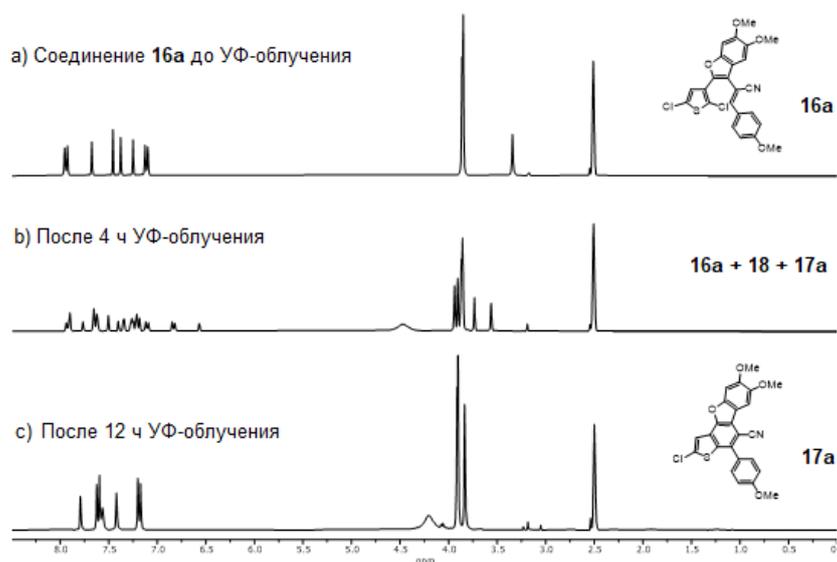


Рисунок 1. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции **16a** в $\text{DMSO-}d_6$.

Отметим, что нитрил **14a** является удобным исходным соединением для синтеза различных фотогенераторов хлористого водорода. Например, гидроксиметиленовое производное **19** было получено конденсацией соединения **14a** с этилформиатом в присутствии метилата натрия. Дальнейшее алкилирование продукта **19** позволяет получать алкоксизамещенные акрилонитрилы **20a-с**. УФ-облучение соединений **19** и **20a-с** в указанных выше условиях приводит к образованию аналогичных бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуранов **17m-р**. При этом рассматриваемая фотореакция также сопровождается выделением эквимолярного количества хлористого водорода (схема 4).

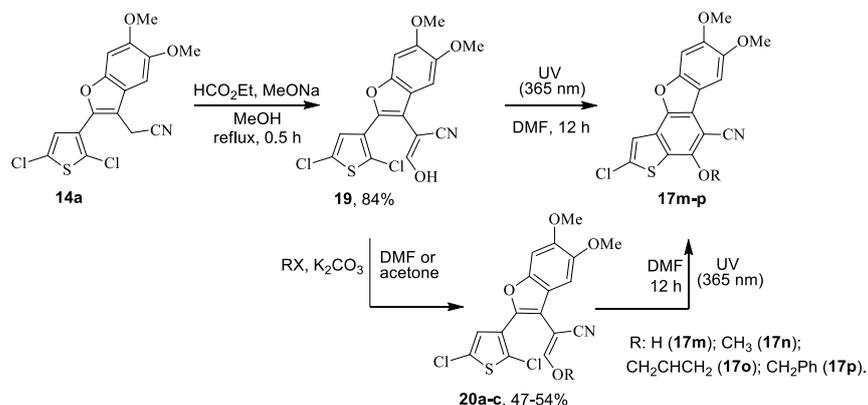


Схема 4. Синтез бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофуранов **17m-p**.

Предложенный подход является общим и позволяет синтезировать фотогенераторы хлористого водорода на основе гетероциклических аналогов бензофурана. Например, из нитрила **14b** было получено арилметиленовое производное **21**, в результате дальнейшей УФ-индуцированной циклизации которого образуется полициклический продукт **17q** (схема 5).

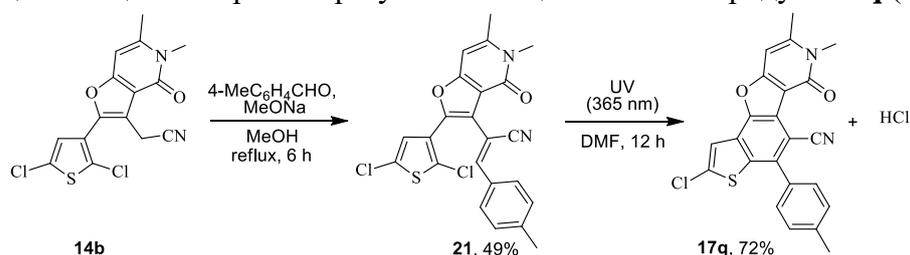
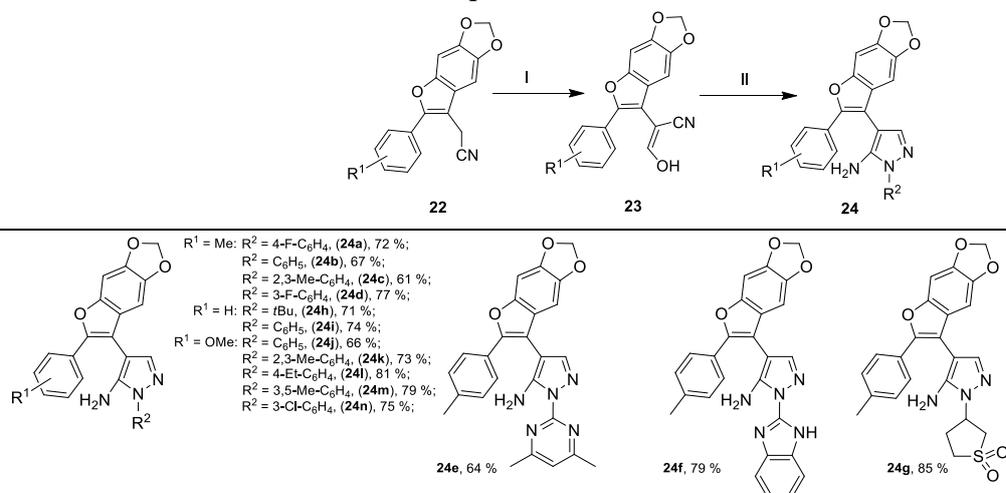


Схема 5. Синтез полициклического продукта **17q**.

3. Фотогенерация молекулы пиррола на основе 6π -электроциклизации 5-(1*H*-пирролил)бензофуранил-1*H*-пиразолов.

Разработанный метод синтеза фотогенераторов хлороводорода позволил предположить, что замещенные 2-арилбензофураны можно использовать для создания фотоактивных субстратов, способных при облучении отщеплять другие малые молекулы. Для подтверждения этой гипотезы, мы впервые реализовали такой подход на примере фотогенерации незамещенного пиррола. Первоначально мы разработали удобный метод синтеза исходных аминопиразолов **24** на основе нитрилов **22** (таблица 6).

Таблица 6 Синтез аминопиразолов **24a-n**.



Условия реакции: I) **22** (1,72 ммоль), MeONa (Na (14 ммоль, 0,32 г.) и MeOH (абс.) (3 мл.)), этилформиат (10 мл), кипячение, 0,5 ч. II) **23** (1 ммоль), гидразин гидрохлорид (1,5 ммоль), ацетат натрия (3 ммоль, 0,25 г.), уксусная кислота (6 мл.), кипячение, 1 ч.

Далее было исследовано фотохимическое поведение полученных терариленов **24**, содержащих пиразольный фрагмент. Было показано, что введение аминопиразольного фрагмента в 2-арилфурановое ядро приводит к подавлению 6π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы. Мы предполагаем, что основным фотоиндуцированным процессом для терариленов, содержащих аминогруппу, является $n-\pi^*$ переход с участием неподеленной электронной пары атома азота. При этом возбуждение 1,3,5-гексатриеновой системы не достигается, и 6π -электроциклизация не протекает. На основании этого факта можно предположить, что для фотоциклизации терариленов **24** необходима модификация аминогруппы. При этом, учитывая блокирующее влияние аминогруппы на фотореакцию, желательнее, чтобы в синтезируемых производных неподеленная электронная пара атома азота была включена в π -систему. Одним из удобных вариантов такого превращения является одностадийное превращение в соответствующие производные пиррола. Так, реакция аминопиразолов **24** с 2,5-диметокситетрагидрофураном в ацетонитриле в присутствии уксусной кислоты привела к продуктам **25** с выходами 61–85 % (Схема 6).

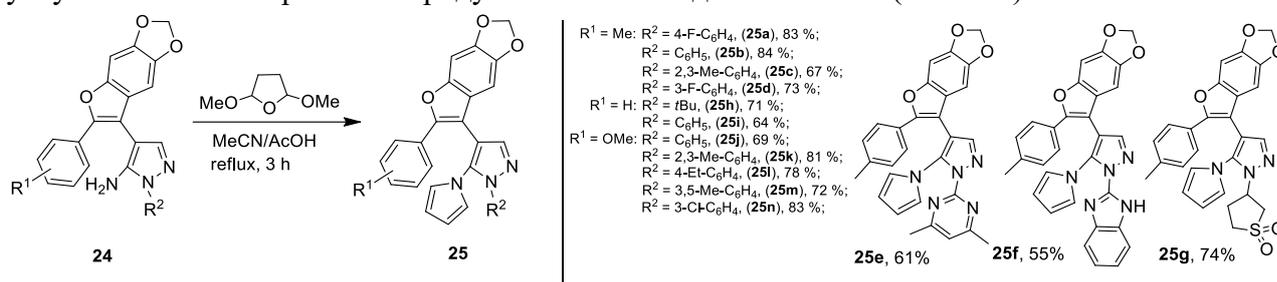


Схема 6. Синтез пиррольных производных **25**.

Синтезированный набор производных пиррола **25** позволил приступить к изучению фотохимического поведения этих соединений. Первоначально в качестве модельного объекта для исследования рассматриваемой фотоциклизации в различных условиях нами был выбран терарилен **25a** (Схема 7).

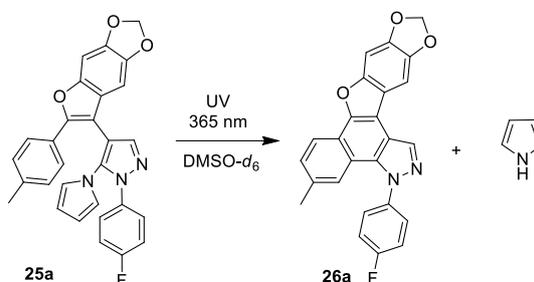


Схема 7. Фотохимический синтез фотопродуктов **26a**.

Фотопревращение соединения **25a** изучалось с использованием ЯМР-мониторинга. Исследование проводилось при длине волны 365 нм в растворе ДМСО- d_6 (рисунок 2). Следует отметить, что после УФ-облучения в течение 24 ч в спектре ЯМР наряду с сигналами исходного соединения **25a** присутствовали сигналы протонов продукта **26a** и незамещенной молекулы пиррола (рисунок 2b). При этом полная фотоциклизация в целевое соединение **26a** наблюдалась при облучении в течение 72 ч (рисунок 2c). Также следует отметить, что по данным ЯМР-спектроскопии в результате реакции образуется эквивалентное количество пиррола. Таким образом, методом ЯМР-мониторинга показана региоспецифичность рассматриваемой реакции. При этом наличие каких-либо побочных продуктов в ЯМР-образце не обнаружено.

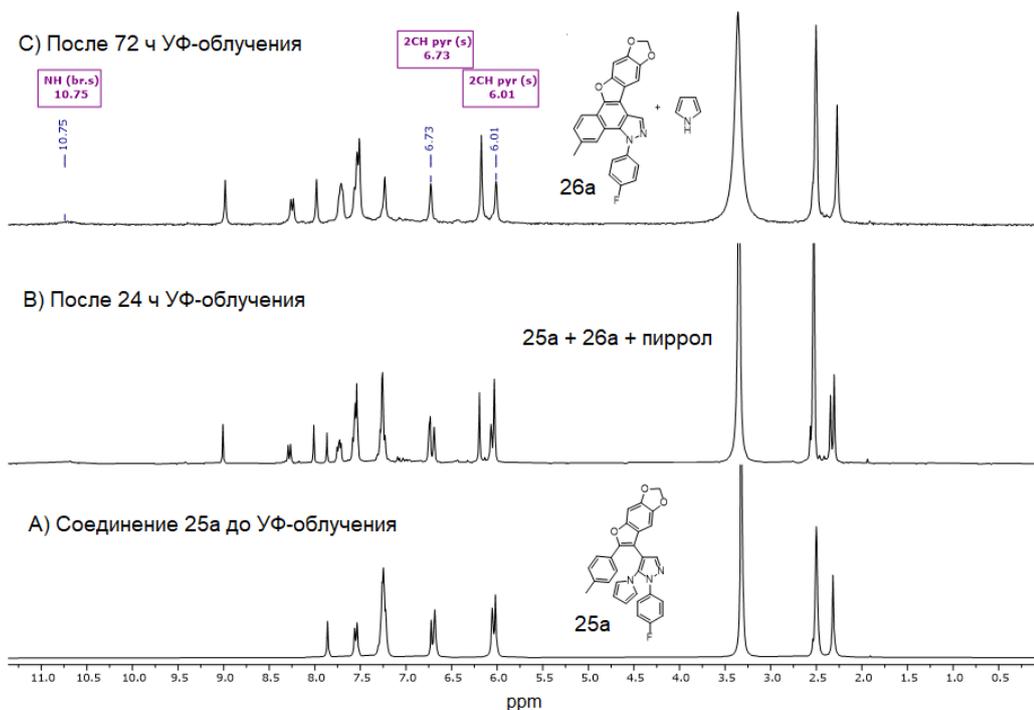


Рисунок 2. ^1H ЯМР мониторинг фотореакции соединения **25a** при облучении УФ-светом (365 нм) в ДМСО- d_6 .

На основании представленных выше результатов нами был разработан препаративный метод фотохимического синтеза продуктов **26a-n** (таблица 7). Продемонстрировано, что оптимальными условиями представленной фотореакции является проведение процесса в ДМФА под действием УФ-света с длиной волны 365 нм при комнатной температуре в течение 72 ч.

Таблица 7 Фотохимический синтез бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазолов **26a-n**.^a

Structure	Yield (%)
	Starting material
	Product
	62%
	72%
	78%

$\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 = 4\text{-F-C}_6\text{H}_4$, (26a), 76 %;
$\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, (26b), 61 %;
$\text{R}^2 = 2,3\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, (26c) ^b , 37 %;
$\text{R}^2 = 3\text{-F-C}_6\text{H}_4$, (26d), 87 %;
$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = t\text{Bu}$, (26h) ^b , 31 %;
$\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, (26i), 66 %;
$\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, (26j), 75 %;
$\text{R}^1 = \text{OMe}; \text{R}^2 = 2,3\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, (26k) ^b , 35 %;
$\text{R}^2 = 4\text{-Et-C}_6\text{H}_4$, (26l), 73 %;
$\text{R}^2 = 3,5\text{-Me-C}_6\text{H}_4$, (26m), 77 %;
$\text{R}^2 = 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, (26n), 84 %;

^a Условия реакции: **25** (0,5 ммоль), ДМФА, комнатная температура, обычная стеклянная посуда, инертная атмосфера, УФ-облучение (365 нм), 72 ч. ^b 300 ч.

Вероятный механизм рассматриваемого фотопротесса показан на схеме 8. Сначала пиразол **25** подвергается бп-электроциклизации под действием УФ-излучения, что приводит к образованию нестабильного интермедиата **27**. Далее можно предположить два пути превращения полиена **27** в целевой продукт **26**. Наиболее очевидным направлением является

простое элиминирование молекулы пиррола с ароматизацией центрального бензольного кольца. Мы также можем предположить, что превращение более сложное и первоначально интермедиат **27** превращается в соединении **28** посредством термического супраповерхностного [1,9]-сигматропного сдвига. Заключительное элиминирование пиррола в интермедиате **28** также приводит к образованию целевого продукта **26** (Схема 8).

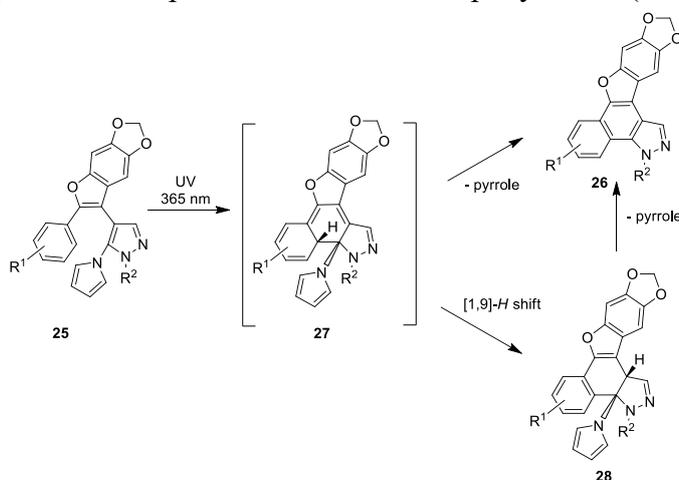


Схема 8. Предполагаемый механизм фотоциклизации соединения **25**.

4. Многокомпонентный синтез 2-арилфуранов, содержащих мочевиный фрагмент.

На основе результатов исследований фотохимического поведения производных 2-арилбензофуранов представлялось интересным исследовать фотохимию аналогичных объектов, в которых один из атомов углерода заменен на атом азота. С этой целью необходимо было создать метод синтеза 2-арилфуранов с азотсодержащим заместителем в положении 3.

В настоящей работе впервые продемонстрировано, что трехкомпонентная реакция различных карбо- или гетероциклических енолов **29**, арилглиокселей **30** и цианамиды **31**, выступающего в качестве N-нуклеофила, приводит к ранее неизвестным конденсированным производным фурана **32** с мочевиным фрагментом (Схема 9).

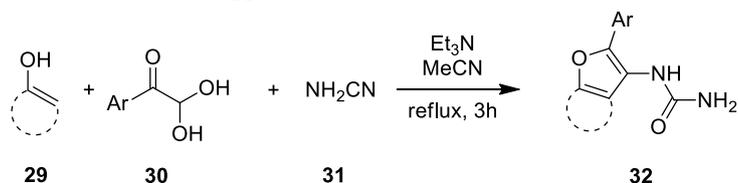
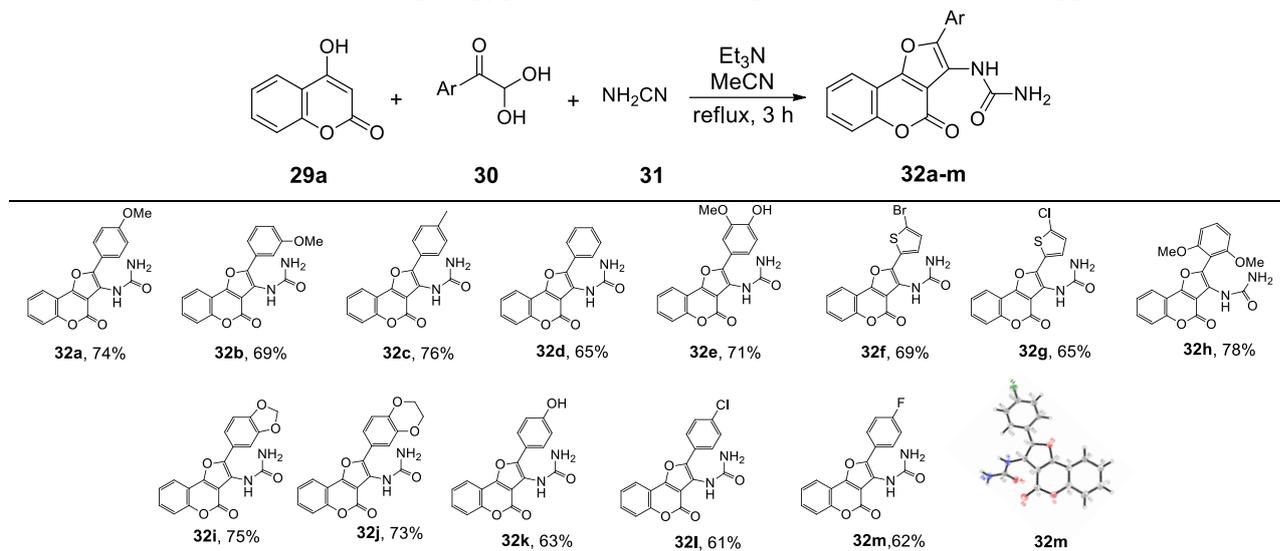


Схема 9. Многокомпонентный синтез мочевины **32**.

Проведенная серия экспериментов позволила установить, что оптимальными условиями для рассматриваемой конденсации является кипячение в ацетонитриле в течение 3 ч в присутствии триэтиламина (таблица 8).

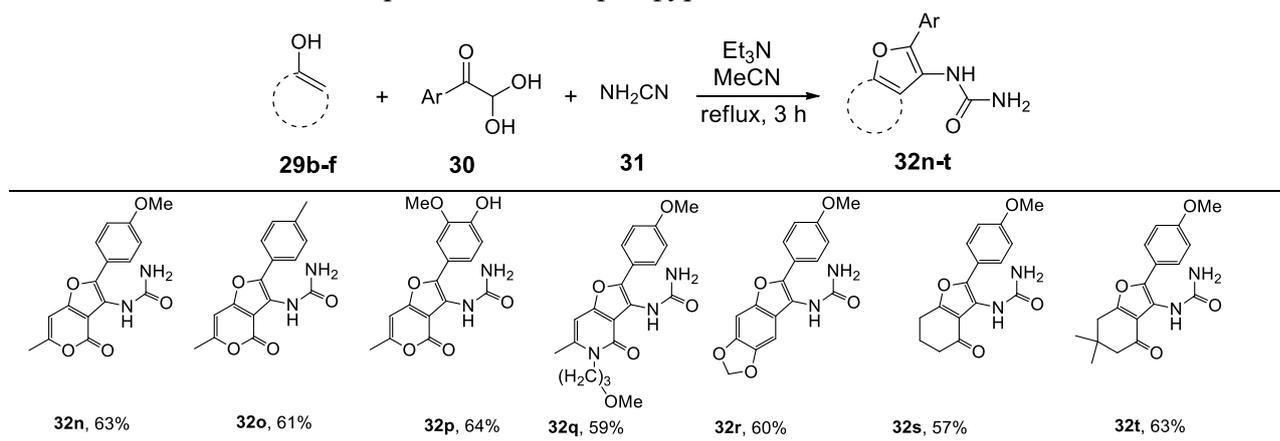
Таблица 8. Синтез 2-арилфуранов **32a-m**, содержащих мочевиновый фрагмент.



Условия реакции: **29a** (3 ммоль), **30** (3,2 ммоль), **31** (4,5 ммоль, 0,19 г), Et₃N (3 ммоль, 0,3 г), кипячение, 3 ч.

Было показано, что представленная конденсация носит общий характер, и с использованием разработанного выше протокола нам удалось синтезировать соответствующие конденсированные 2-арилфураны **32n-t** (таблица 9).

Таблица 9 Синтез производных 2-арилфурана **32n-t**.



Условия реакции: **29** (3 ммоль), **30** (3,2 ммоль), **31** (4,5 ммоль, 0,19 г), Et₃N (3 ммоль, 0,3 г), кипячение, 3 ч.

Предполагаемый механизм образования продуктов **32** показан на схеме 10. Существует два возможных пути получения 2-арилфуранов **32**. В варианте **A** арилглиоксаль **30** сначала реагирует с цианамидом **31**, что приводит к образованию имина **33**. Далее аддукт **34** образуется в результате присоединения гидроксильного производного **29** к имину **33**. Представленный путь аналогичен реакции Манниха для производных енола, описанной в литературе. Альтернативное направление включает первоначальную конденсацию компонента **29** с арилглиоксальем **30** с образованием акцептора Михаэля **35**. Затем аддукт **35** превращается в промежуточный продукт **34** посредством нуклеофильной атаки цианамида **31**. Далее аминокетон **35** генерирует анион **36** с последующей внутримолекулярной циклизацией по карбонильной группе, приводящей к промежуточному соединению **37**. Затем из **37** с участием нитрильной группы образуется нестабильный иминоксазолин **38**. Наконец, ароматизация фуранового кольца, сопровождающаяся расщеплением оксазолинового фрагмента, приводит к целевым конденсированным 2-арилфуранам **32**.

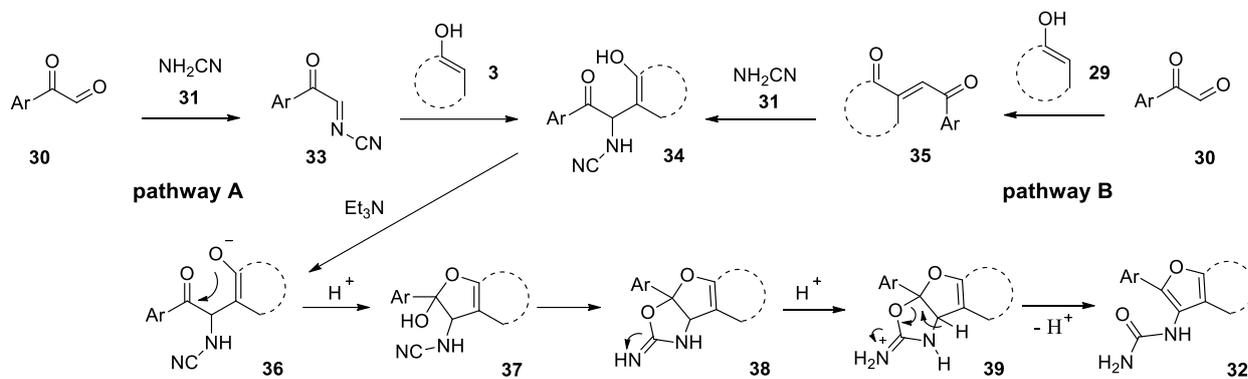


Схема 10. Предполагаемый механизм образования продуктов **32**.

5. Многокомпонентный синтез 2-аминооксазолов и рециклизация в замещенные фуоро[3,2-*b*]пираны.

Особого внимания заслуживает многокомпонентная конденсация 3-гидроксипиранонов **40** с арилглиоксалями и цианамидом. В этом случае циклизация протекает в другом направлении, и в результате взаимодействия образуются 2-аминооксазолы **41** (Схема 11). Проведенные эксперименты позволили установить, что для рассматриваемой реакции наилучшие результаты достигаются при использовании триэтиламина в качестве основания в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 3 ч.

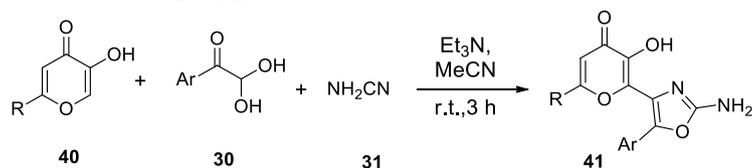
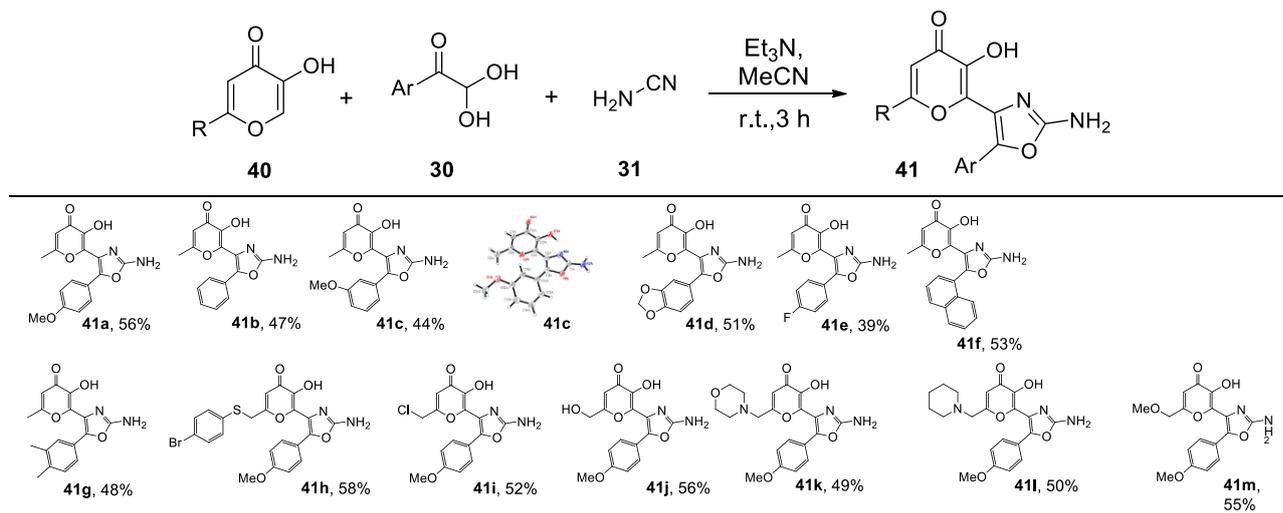


Схема 11. Многокомпонентный синтез 2-аминооксазолов **41**.

Применяя указанные выше условия, нами был получен с умеренными выходами широкий спектр замещенных 2-аминооксазолов **41** (таблица 10).

Таблица 10 Синтез производных 2-аминооксазолов **41a-m**.



Условия реакции: **40** (3 ммоль), **30** (3,2 ммоль), **31** (3,5 ммоль, 0,15 г), Et₃N (3,3 ммоль, 0,33 г), MeCN (7 мл), комнатная температура, 3 ч.

Вероятный механизм образования соединения **41** показан на схеме 12. Существует два вероятных пути образования 2-аминооксазола **41**. В направлении А α -кетоальдегид **30** первоначально взаимодействует с цианамидом **31**, что приводит к промежуточному имину **42**. Затем аддукт **43** образуется в результате присоединения 3-гидроксипиран-4-она **40** к имину **42**. Другое направление включает первоначальную реакцию исходного соединения **40** с

арилглиоксалем **30** с образованием акцептора Михаэля **44**. Затем аддукт **44** превращается в промежуточный продукт **43** в результате реакции с цианамидом **31**. Далее из аминокетона **43** под действием триэтиламина образуется анион **45**. Дальнейшая внутримолекулярная циклизация енолят-аниона **46** по нитрильной группе приводит к иминооксазолу **47**. В заключении целевой 2-аминооксазол **41** образуется в результате таутомеризации имина **47**.

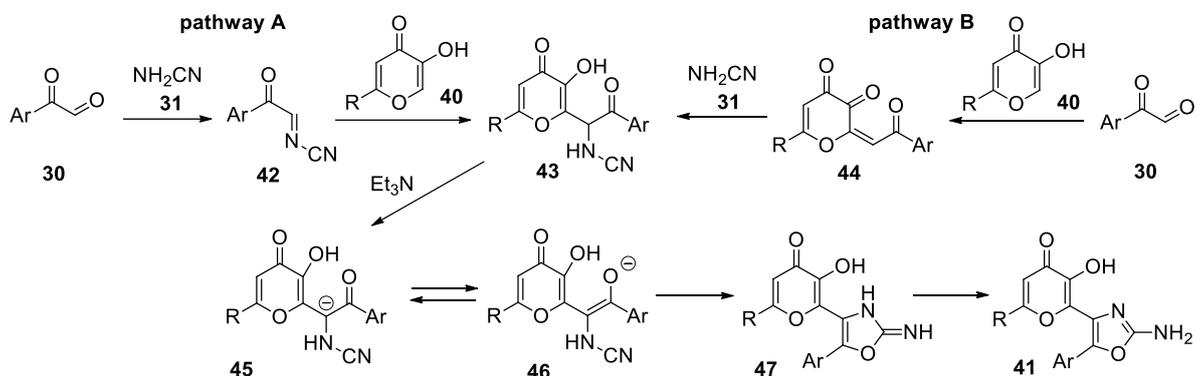
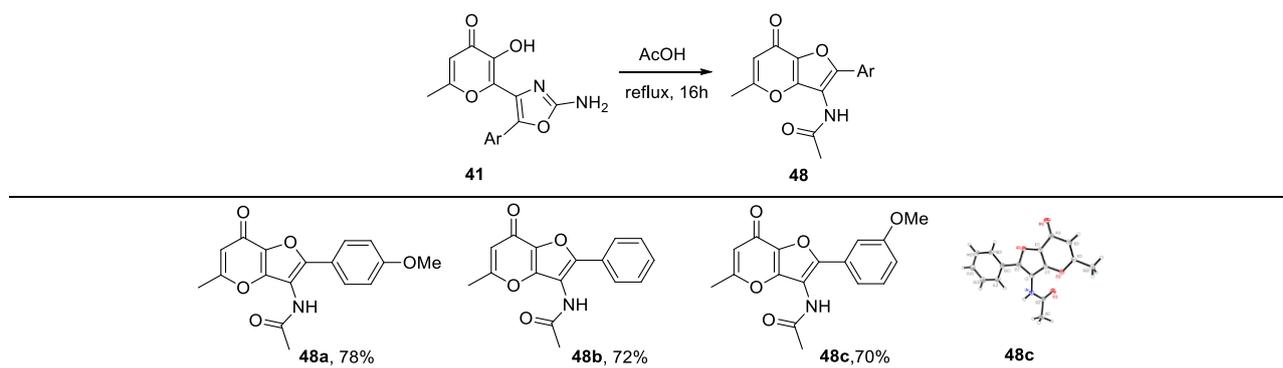


Схема № 12. Предполагаемый механизм образования продуктов **41**.

Изучение химических свойств 2-аминооксазола **41a** в различных кислотных средах показало, что в результате кипячения в течение 16 ч в уксусной кислоте образуется продукт рециклизации **48a**. Следует отметить, что представленный метод является общим и может быть применен для синтеза аналогичных соединений **48b** и **48c** (таблица 11).

Таблица 11 Синтез соединений **48a-с**.



Условия реакции: **41** (3 ммоль), AcOH (10 мл), кипячение, 16 ч.

Предполагаемый механизм рециклизации представлен на схеме 13. Первоначально под действием уксусной кислоты происходит протонирование атома азота кольца с образованием катиона **49**. Последующее присоединение молекулы воды приводит к раскрытию оксазольного кольца и превращению в кетон **51**, содержащий фрагмент мочевины. Затем в результате дальнейшей внутримолекулярной циклизации, катализируемой кислотой, образуются мочевины, содержащие фуран **54**. Далее расщепление фрагмента мочевины под действием уксусной кислоты приводит к соответствующему изоцианату **55**. Последующий гидролиз изоцианата **55** и декарбоксилирование карбаминовой кислоты **56** приводят к аминифурану **57**. Наконец, из промежуточного соединения **57** в результате длительного кипячения в уксусной кислоте образуется целевое ацетильное производное **48**.

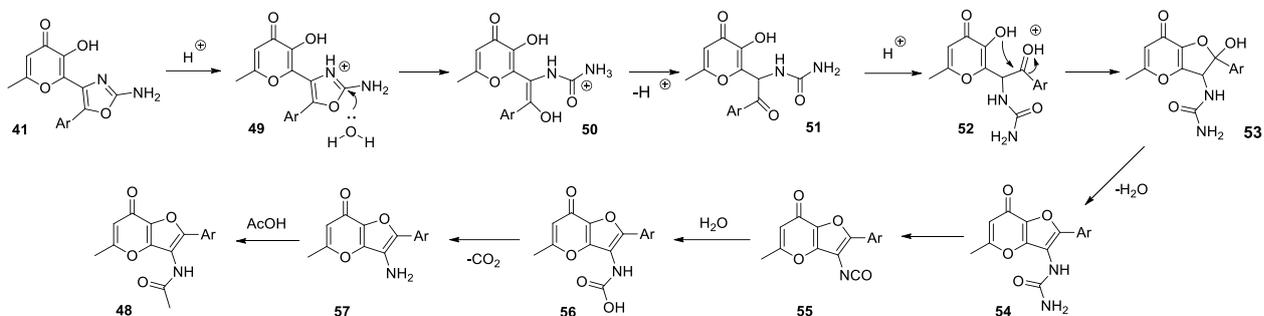
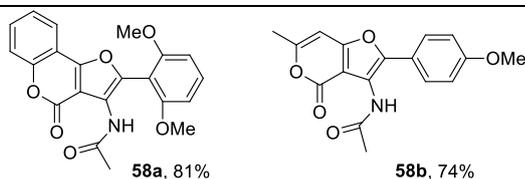
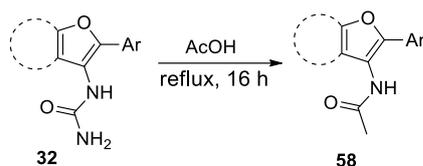


Схема 13. Предполагаемый механизм образования продуктов **48**.

Отметим, что в результате рециклизации вместо предполагаемой мочевины **54** мы получили ацетамид **48**. В то же время наши попытки выделить чистую мочевины **54** не увенчались успехом. Для доказательства возможности превращения фрагмента мочевины в ацетамидный фрагмент нами было изучено поведение ранее синтезированных мочевиносодержащих фуранов **32**. Так, было показано, что длительное нагревание соединений **32** в уксусной кислоте приводит к образованию ацетамидов **58** с хорошими выходами (таблица 12). Таким образом, на основании этого факта можно предположить, что рециклизация аминоксазолов **41** протекает через стадию образования промежуточных мочевины **54**. По-видимому, в этом случае скорости рециклизации в мочевины **54** и ее расщепления в ацетамиды **48** близки и, следовательно, выделить промежуточные продукты **54** в чистом виде не удастся.

Таблица 12 Синтез соединений **58**.



Условия реакции: **32** (3 ммоль), AcOH (10 мл), кипячение, 16 ч.

6. Синтез 3-амидо-2-арилбензофуранов из фенолов и *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов.

Далее мы предположили, что аналогичная многокомпонентная реакция с участием амидов позволит синтезировать производные 2-арилфуранов, содержащие амидный фрагмент в положении 3. Следует отметить, что наши попытки получить продукты этого типа на основе прямого взаимодействия фенолов с арилглиоксалями и ацетамидом не увенчались успехом. В то же время нам удалось осуществить синтез 3-амидо-2-арилбензофуранов в две стадии через предварительное получение *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов **60** и дальнейшее взаимодействие с гидроксильными производными **61** при кипячении в муравьиной кислоте (Схема 14).

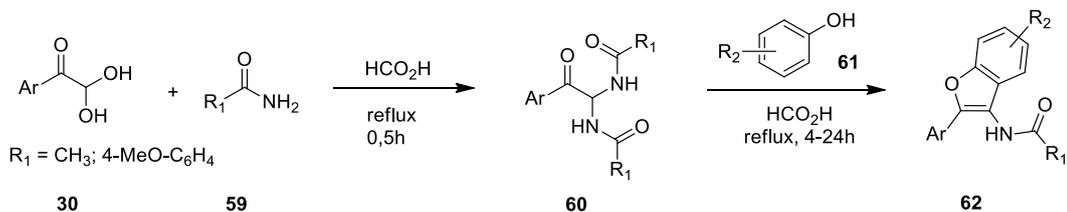
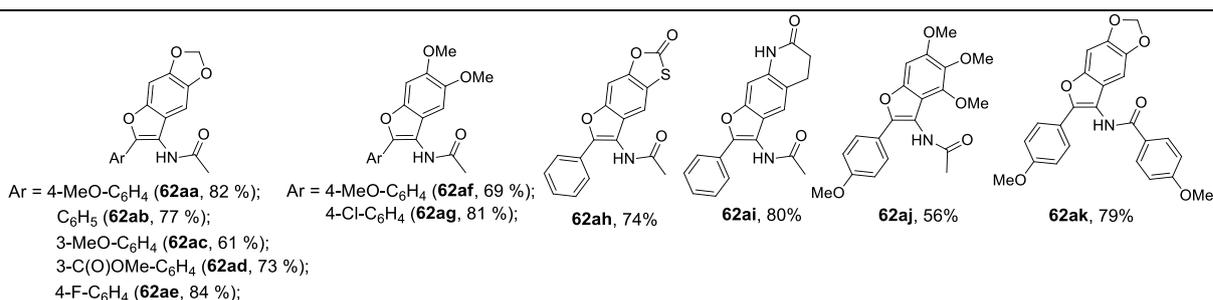
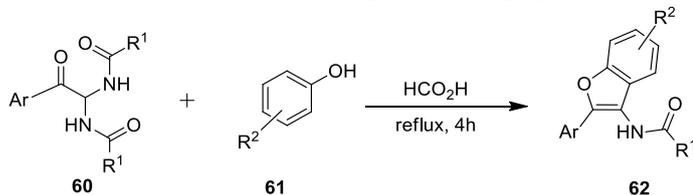


Схема 14. Синтез 3-амидо-2-арилбензофуранов **62**.

Разработанные оптимальные условия проведения изучаемой реакции позволили получить 3-амидо-2-арилбензофураны **62aa-ak** из фенолов с электронодонорными заместителями (таблица 13). Следует отметить, что в предложенном протоколе могут быть использованы различные исходные арилглиоксали **30**, содержащие донорные или акцепторные фрагменты. Кроме того, разработанный метод применим для синтеза 2-арилбензофурана **62ak**, содержащего бензамидный фрагмент в положении 3.

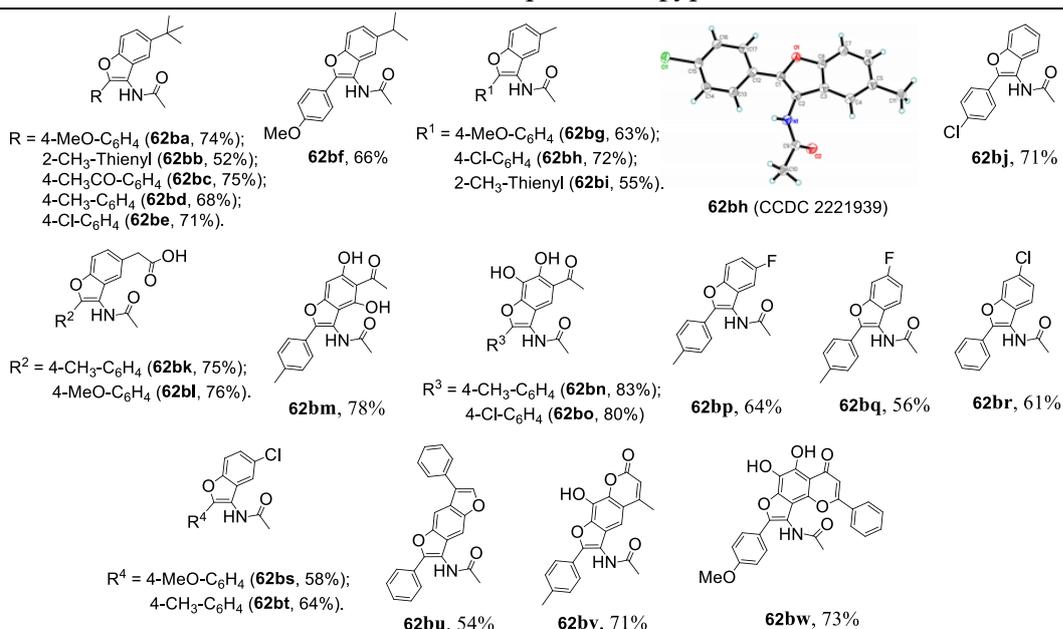
Таблица 13 Синтез целевых 3-амидо-2-арилбензофуранов **62aa-ak**.



Условия реакции: **60** (1 ммоль), **61** (1,3 ммоль), HCO₂H, кипячение, 4 ч.

Следует подчеркнуть, что высокая устойчивость диамидов **60** позволяет использовать в изучаемой реакции широкий круг различных фенолов. При этом время реакции существенно зависит от типа заместителей в бензольном кольце. Так, для фенолов без электронодонорных фрагментов конденсация протекает медленнее, и для полного превращения необходимо кипячение в муравьиной кислоте в течение 10 ч. Отметим также, что предлагаемый метод носит общий характер и может быть использован для синтеза продуктов **62bu-bw**, содержащих конденсированные гетероциклические системы (таблица 14).

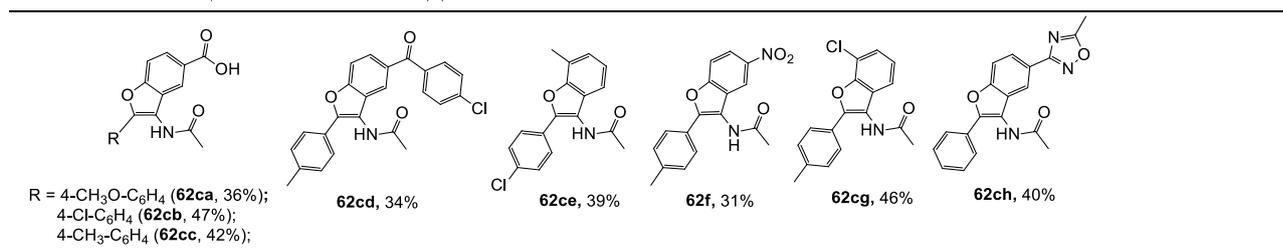
Таблица 14 Синтез 3-амидо-2-арилбензофуранов **62ba-bw**.



Условия реакции: **60** (1 ммоль), **61** (1,3 ммоль), HCO₂H, кипячение, 10 ч.

Дальнейшее снижение скорости процесса наблюдалось для фенолов, содержащих электроноакцепторные заместители, а также для *орто*-замещенных аналогов (таблица 15).

Таблица 15 Синтез соединений **62ca-ch**.



Условия реакции: **60** (1 ммоль), **61** (1,3 ммоль), HCO₂H, кипячение, 24 ч.

Интересная особенность обнаружена при использовании в качестве исходного соединения в исследуемой реакции 4-метоксифенола **61b**. В этом случае процесс не останавливается на стадии образования 3-амидо-2-арилбензофурана **62d**. При этом конденсация полученного интермедиата **62d** со вторым эквивалентом диамида **60a** приводит к продукту **63** (Схема 15).

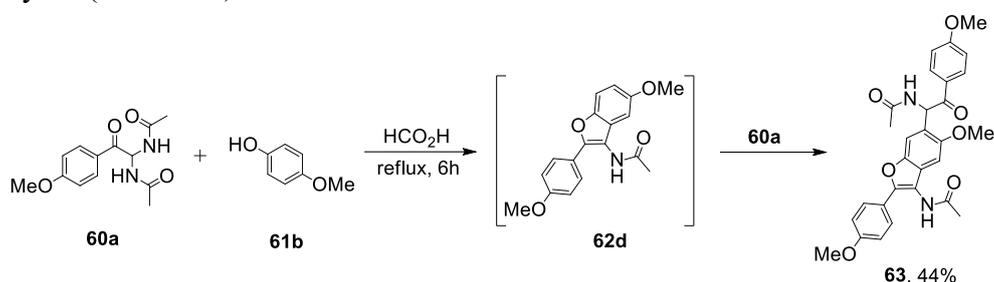


Схема 15. Синтез бензофурана **63**.

Вероятный механизм образования продуктов **62** представлен на схеме 16. Сначала из диамида **60** в результате элиминирования ацетамида образуется катион **64**. Далее взаимодействие интермедиата **64** с атомом кислорода фенола приводит к аддукту **65**. Затем кислотно-катализируемая перегруппировка соединения **65** приводит к образованию амидокетона **66**. Наконец, внутримолекулярная циклизация гидроксильных и карбонильных фрагментов, сопровождающаяся дегидратацией, приводит к целевому продукту **62**.

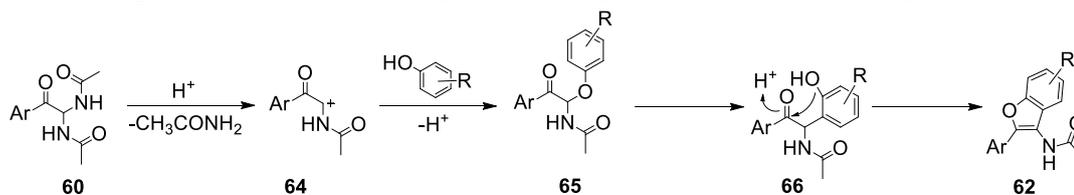


Схема 16. Предполагаемый механизм образования продуктов **62**.

Можно было также предположить, что первоначальное присоединение катиона **64** к атому углерода в *орто*-положении фенола приводит к прямому образованию амидокетона **66**. Однако в этом случае реакция с незамещенным фенолом будет направлена в *пара*-положение бензольного кольца и приведет к образованию сложной смеси продуктов. В то же время в результате реакции с фенолом образуется исключительно продукт **62bj** с выходом 71%. Также существенное снижение скорости процесса для *орто*-замещенных фенолов свидетельствует в пользу первоначального присоединения катиона **64** к атому кислорода. Только в этом случае наличие *орто*-заместителя будет существенно влиять на время реакции.

7. Фотохимический синтез замещенных бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов.

Продолжая исследования в области химии 2-арилфуранов, мы изучили поведение 3-амидо-2-арилбензофурановых производных **67** под действием УФ-облучения. Было

продемонстрировано, что $\beta\lambda$ -электроциклизация соединений **67** приводит к бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинам **68**. Рассмотренный процесс является первым примером фотореакции 1,3,5-гексатриеновых систем, в которых боковая двойная связь заменена на амидный фрагмент (Схема 19).

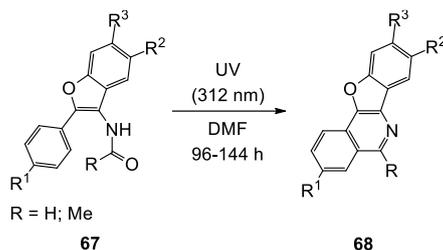


Схема 17. Фотохимический синтез бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов **68**.

Исходные 3-амидо-2-арилбензофураны **67** были получены на основе конденсации *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов с различными фенолами по описанному выше методу. В случае производных формамида исходные диамиды генерировались в реакционной смеси и использовались далее без выделения и дополнительной очистки. Первоначально мы проверили фотохимическое поведение соединения **67a** с помощью ЯМР-мониторинга. УФ-облучение проводилось при длине волны 312 нм в растворе ДМСО-*d*₆ (рисунок 3). Следует отметить, что после 36 ч УФ-облучения в спектре ЯМР наряду с сигналами исходного соединения **67a** присутствовали сигналы протонов продукта **68a** (рисунок 3В). При этом полная фотоциклизация в целевое соединение **68a** наблюдалась при облучении в течение 96 ч (рисунок 3С). Также следует отметить, что по данным ЯМР-мониторинга исследуемая фотореакция протекает региоспецифично, и наличие каких-либо побочных продуктов в ЯМР-образце не обнаружено.

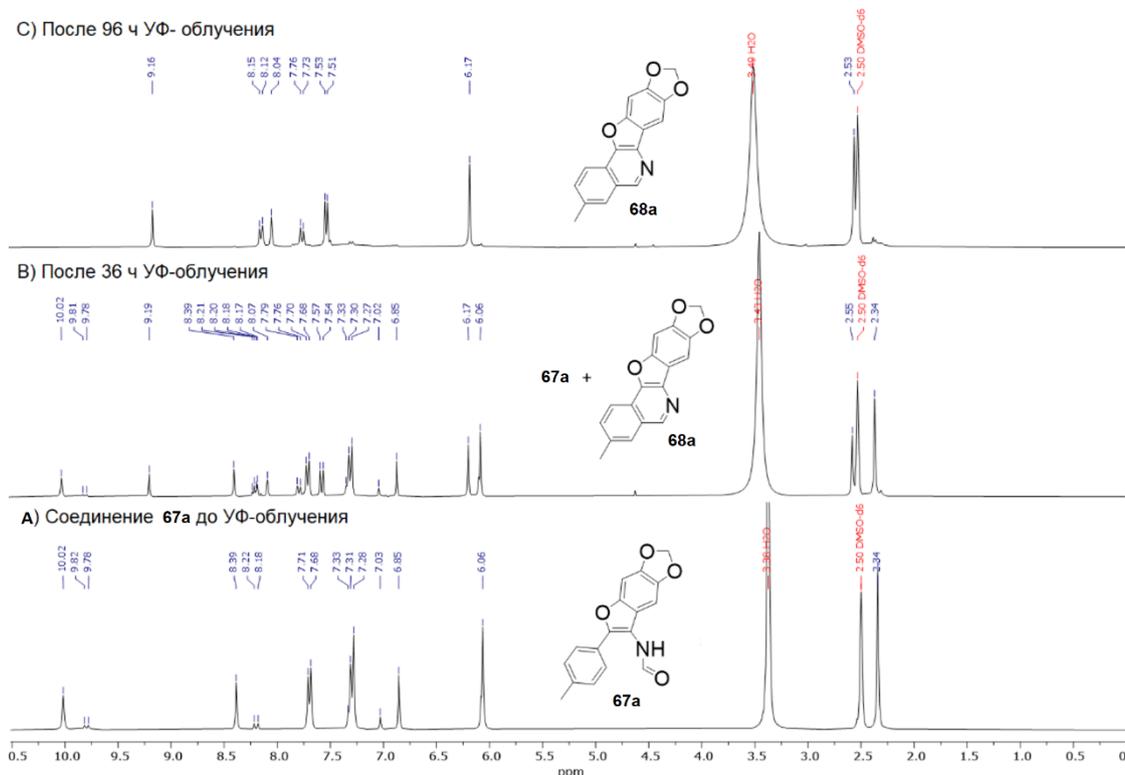
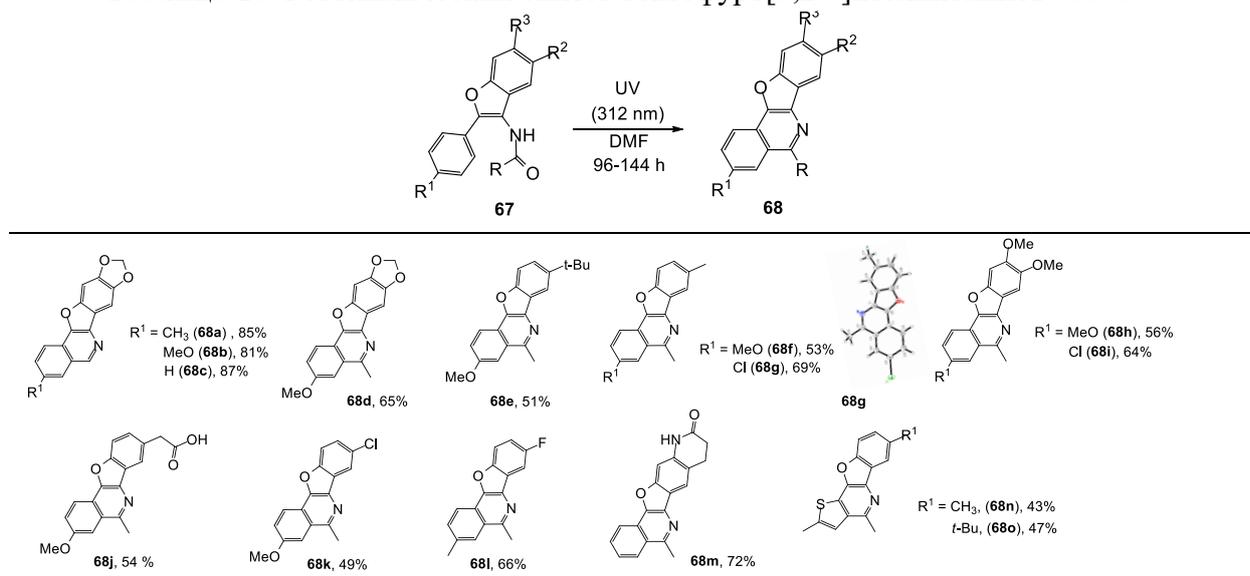


Рисунок 3. ¹H ЯМР мониторинг фотореакции **67a** в ДМСО-*d*₆.

Оптимизированные условия фотореакции позволили получить широкий круг целевых бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов **68** (таблица 16).

Таблица 16 Фотохимический синтез бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов **68a-o**.



Условия реакции: **67** (0,5 ммоль), УФ-облучение (312 нм), ДМФА (10 мл), 96 ч для соединений **68a-c**, 144 ч для соединений **67d-o**, инертная атмосфера.

УФ-спектры исходного соединения **67a** и продукта **68a** в ацетонитриле ($c = 1,1 \cdot 10^{-5}$ М) показаны на рисунке 4. Максимум поглощения формамида **67a** наблюдался при 327 нм. Интересно отметить, что пик поглощения фотопродукта **68a** (326 нм) почти полностью совпадает с амидом **67a**.

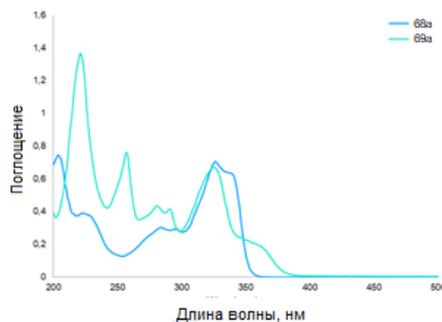


Рисунок 4. УФ-спектры соединений **67a** и **68a** в ацетонитриле.

Представленная выше фотоциклизация амидов позволила предположить, что аналогичное фотопревращение может быть осуществлено для соединений этого класса, содержащих мочевиный фрагмент. Однако наши попытки получить полициклические продукты **70** при УФ-облучении мочевины **69** не увенчались успехом, и исходные компоненты были выделены в неизменном виде (Схема 18).

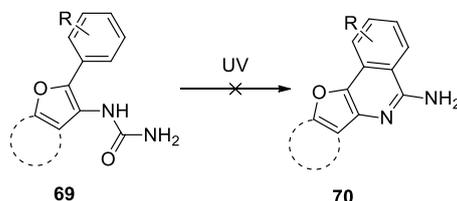


Схема 18. Фотоциклизация соединений **70**.

Вероятный механизм рассматриваемой фотореакции амидов **67** представлен на схеме 19. Важно подчеркнуть, что исходное соединение может быть представлен в виде двух мезомерных форм **67** и **67'**. При этом реализация 6π -электроциклизации возможна только для структуры **67'**, содержащей 1,3,5-гексаatriеновую систему. Можно предположить, что под действием УФ-облучения на первой стадии процесса происходит фотоциклизация с

образованием цвиттер-иона **71**. Дальнейший перенос протона приводит к интермедиату **72**, содержащему гидроксильную группу. Наконец, целевой бензофууро[3,2-*c*]изохинолин **68** образуется в результате ароматизации, сопровождающейся отщеплением молекулы воды. Можно также предположить, что изучаемый фотопроект более сложен и первоначально интермедиат **72** превращается в соединение **73** посредством термического супраповерхностного [1,9]-сигматропного сдвига. Дальнейшее отщепление воды от интермедиата **73** также приводит к образованию целевого продукта **68**.

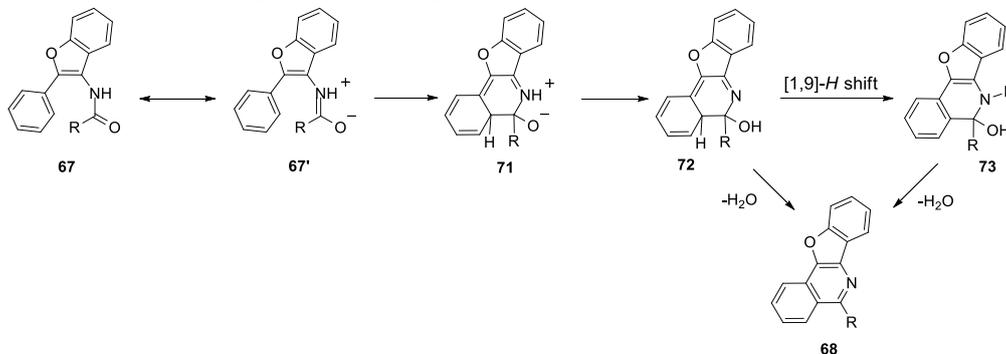


Схема 19. Предполагаемый механизм образования продуктов **68**.

На основании представленного механизма можно сделать вывод, что эффективность 6π-электроциклизации соединений **67** зависит от вклада мезомерной структуры **67'**. При этом следует отметить важную особенность строения исходных амидов **67**. В отличие от ацетамидов **67d-o** соответствующие формамиды **67a-c**, по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , существуют в виде смеси *E/Z*-изомеров, возникающих вследствие затрудненного вращения вокруг связи между атомом азота и атомом углерода амидного фрагмента (Схема 20). По-видимому, наличие изомерии в случае соединений **67a-c** свидетельствует о большем вкладе мезомерной структуры **67'** и, следовательно, в таких амидах более выражена 1,3,5-гексатриеновая система. В результате исследуемая фотореакция для соединений **67a-c** протекает легче, что приводит к заметному сокращению времени процесса и увеличению выходов целевых бензофууро[3,2-*c*]изохинолинов **68a-c**.

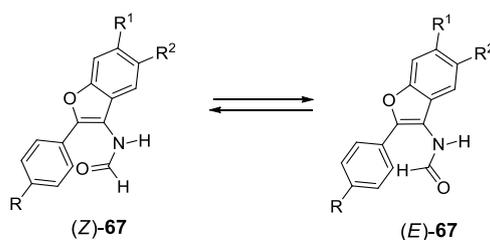


Схема 20. Изомерные формы соединений **67**.

ВЫВОДЫ

1. Разработана универсальная стратегия синтеза замещенных 2-арилбензофуранов и их гетероциклических аналогов с разнообразными функциональными группами в положении 3. На основе синтезированных субстратов получены структуры, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему, и изучено их поведение под действием УФ-облучения. Предложены оригинальные фотохимические подходы к синтезу поликонденсированных фурановых производных.

2. Впервые подробно изучено фотохимическое поведение 2-арилбензофуранов, содержащих циннамонитрильный фрагмент. Показано, что под действием УФ-света такие

структуры могут подвергаться 6π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновой системы с образованием нафто[1,2-*b*]бензофуранов.

3. Исследована возможность фотогенерации малых молекул на основе терариленов, содержащих бензофурановый мостиковый фрагмент. Впервые продемонстрировано, что при УФ-облучении замещенных 5-(1*H*-пирролил)бензофуранил-1*H*-пиразолов образуется молекула пиррола. Установлено, что УФ-индуцированная 6π -электроциклизация бензофурановых производных с 2,5-дихлортиофеновым фрагментом является эффективным методом генерации сильной кислоты - хлороводорода.

4. Предложены новые методы синтеза 2-арилбензофуранов, содержащих атом азота в составе 1,3,5-гексатриеновой системы. Показано, что фурановые производные с мочевиным фрагментом в положении 3 могут быть получены на основе многокомпонентной конденсации разнообразных карбо- и гетероциклических енолов с арилглиоксалями и цианамидом. Обнаружено, что в результате аналогичного взаимодействия с участием 3-гидроксипиран-4-онов образуются 2-аминооксазолы, которые далее в кислотной среде превращаются в замещенные фуро[3,2-*b*]пираноны.

5. Разработан новый подход к синтезу замещенных 3-амидо-2-арилбензофуранов, состоящий из конденсации фенолов с *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами. Установлено, что предложенный метод позволяет использовать разнообразные гидроксильные производные в качестве исходных соединений.

6. Подробно изучено фотохимическое поведение 2-арилбензофуранов с азотсодержащими заместителями в положении 3. Продemonстрировано, что 3-амидо-2-арилбензофураны под действием УФ-облучения подвергаются 6π -электроциклизации с участием амидного фрагмента. На основе представленной фотохимической реакции разработан новый метод синтеза замещенных бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях:

1. В. В. Lichitsky, **Т. Т. Karibov**, V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev, A. N. Fakhruddinov, M. E. Minyaev, M. M. Krayushkin. «General approach to substituted naphtho[1,2-*b*]benzofurans via photochemical 6π -electrocyclization of benzofuranyl containing cinnamionitriles», // *Tetrahedron*. – 2021. – V. 90. – 132207.

2. **Т. Т. Karibov**, В. В. Lichitsky, V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev. «The First Example of Photogeneration of a Pyrrole Molecule on the Basis of 6π -Electrocyclization of 2- Arylbenzofurans Containing a Pyrazole Fragment», // *Polycyclic Aromatic Compounds*. – 2022. – V. 42. 1–21.

3. A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina, В. В. Lichitsky, V. A. Migulin, **Т. Т. Karibov**, M. E. Minyaev. The multicomponent synthesis of urea substituted 2-arylfurans // *Tetrahedron*. – 2022. – V. 111. – 132716.

4. A. N. Komogortsev, В. В. Lichitsky, **Т. Т. Karibov**, V. G. Melekhina. Multicomponent synthesis of allomaltol containing 2- aminooxazoles and acid-catalyzed recyclization into substituted furo[3,2-*b*]pyrans // *Tetrahedron*. – 2022. – V. 117-118. – 132836.

5. **Т. Т. Karibov**, В. В. Lichitsky, V. G. Melekhina, A. N. Komogortsev. «Photoinduced 6π -electrocyclization of 2,5-dichlorothiophene containing benzofuranylacrylonitriles as efficient method for the generation of hydrogen chloride», // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2023. –V. 60. 264–276.

6. B. V. Lichitsky, **T. T. Karibov**, A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina. N,N'-(2-aryl-2-oxoethane-1,1-diyl)diamides as convenient synthons for the preparation of 3-amido-2-arylbenzofurans // *Tetrahedron*. – 2023. – V. 132. – 133244.

7. **T. T. Karibov**, B. V. Lichitsky, A. N. Komogortsev, V. G. Melekhina. Amide moiety as analogue of double bond in aza-1,3,5-hexatriene system: Photochemical synthesis of benzofuro[3,2-c]isoquinolines // *Tetrahedron*. – 2023. – V. 141. – 133497.

8. **Karibov T. T.**, Lichitsky B.V., Melekhina V. G., Komogortsev A. N., Krayushkin M. M. General approach to substituted naphtho[1,2-b]benzofurans via photochemical 6 π -electrocyclization of benzofuranyl containing cinnamitriles // the 5th Memorial Symposium on Molecular Photonics, dedicated to the memory of Academician A.N. Terenin (1896 – 1967). St. Petersburg. – 2021. – P. 40.

9. **Карибов Т. Т.**, Личицкий Б. В., Мелехина В. Г., Комогорцев А. Н., Краюшкин М. М. Синтез бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазолов на основе фотохимической 6 π -электроциклизации замещенных 2-арилфуранов // IX Молодёжная конференция ИОХ РАН. Москва: Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. 11.11.2021 – 12. С. 165.

10. **Карибов Т. Т.**, Личицкий Б. В., Мелехина В. Г., Комогорцев А. Н., Краюшкин М. М. Синтез нафто[1,2-*b*]бензофуранов на основе фотохимической 6 π -электроциклизации 2-арилбензофуранов, содержащих циннамонитрильный фрагмент // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022». Москва: МГУ. 11.04.2022 – 22.04.2022. С. 513.