

В диссертационный совет 24.1.092.1 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Митянов Виталий Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Менделеева, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Карибова Турана Тофик оглы на тему: «Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) ИОХ РАН в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/education/dissertations/d-00222201/2025/karibov-turan-tofik-oglyi-kandidatskaya-1.4.3.-organicheskaya-ximiya> с момента подписания настоящего согласия.

К.х.н., доцент кафедры
Технологии тонкого органического синтеза и
Химии красителей
Российский химико-технологический
Университет им. Д. И. Менделеева

5.05.2025

Подпись



(Handwritten signature of V.S. Mityanov)

В. С. Митянов

(Handwritten signature: Виталий Сергеевич Митянов)

(Handwritten signature: В.С. Митянов)

Сведения об официальном оппоненте
по диссертационной работе Карибова Турана Тофик оглы
«Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов»
по специальности 1.4.3 - Органическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество оппонента	Митянов Виталий Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Кандидат химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
Сокращение наименования организации в соответствии с уставом	РХТУ им. Д. И. Менделеева
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования
Полное наименование кафедры	Технологии тонкого органического синтеза и химии красителей
Почтовый индекс, адрес организации	125047, Москва, Миусская пл., 9
Веб-сайт	https://.muctr.ru
Телефон	+7(499)978-88-20
Адрес электронной почты	mitianov.v.s@muctr.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме	1. Uvarova E. S., Kutasevich A. V., Lipatov E. S., Pytskii I. S., Raitman O. A., Selivantev Y. M., Mityanov V. S. Three-component cascade reaction of 3-ketonitriles, 2-unsubstituted imidazole N-oxides, and aldehydes // Org. Biomol. Chem. – 2024. – №. 22. – P. 4297-4308. 2. Uvarova E. S., Kutasevich A. V., Lipatov E. S., Mityanov V. S. Assembly of isoxazol-5-one with 2-unsubstituted

диссертации (не более 15 публикаций)	imidazole N-oxides and aldehydes // <i>Org. Biomol. Chem.</i> – 2023. – №. 21. – P. 651-659 3. Mityanov V.S., Podrezova A.G., Kutasevich A.V., Pytskii I.S., Khrustalev V.N. Boron Trifluoride-Mediated Synthesis of Oxazole N-oxides // <i>ChemistrySelect.</i> – 2022. – V. 7. – P. e202203421. 4. Kutasevich A.V., Perevalov V.P., Mityanov V.S. Recent Progress in Non-Catalytic C-H Functionalization of Heterocyclic N-Oxides // <i>Eur. J. Org. Chem.</i> – 2021. – V. 2021. – P. 357-373. 5. Agapova YuK., Altukhov D.A., Timofeev V.I, Stroylov V.S., Mityanov V.S., Korzhenevskiy D.A., Vlaskina A.V., Smirnova E.V., Bocharov E.V., Rakitina T.V. Structure-based inhibitors targeting the alpha-helical domain of the <i>Spiroplasma melliferum</i> histone-like HO protein // <i>Sci. Rep.</i> – 2020. – V. 10. – P. 15128. 6. Barachevsky V.A., Valova T.M., Venidiktova O.V., Melekhina V.G., Mityanov V.S., Krayushkin M.M., Traven V.F., Cheptsov D.A. Photochemical study of electrocyclization of 4-aryl-5-hetarylimidazolones for information optical recording // <i>Mendeleev Commun.</i> - 2020. – V. 30(3). – P. 328-331. 7. Perevalov V.P., Mityanov V.S., Lichitsky B.V., Komogortsev A.N., Kuz'mina L.G., Koldaeva T.Yu., Miroshnikov V.S., Kutasevich A.V. Synthesis of highly functional imidazole derivatives via assembly of 2-unsubstituted imidazole N-oxides with CH-acids and arylglyoxals // <i>Tetrahedron.</i> – 2020. – V. 76(8). – P. 130947. 8. Kutasevich A.V., Efimova A.S., Sizonenko M.N., Perevalov V.P., Kuz'mina L.G., Mityanov V.S. Unexpected Aldehyde-Catalyzed Reaction of Imidazole N-Oxides with Ethyl Cyanoacetate // <i>Synlett.</i> – 2020. – V. 31(2). – P. 179-182.
Являетесь ли Вы работником ИОХ РАН (в том числе по совместительству)	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его	Не являюсь

научный руководитель?	
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где ведутся научно- исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь



 / Митянов В. С.
Сергеевна Митянова
3
/ В. С. Митянов

**Отзыв официального оппонента Митянова Виталия Сергеевича
по диссертационной работе Карибова Турана Тофик оглы на тему:
«Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-
арилфуранов»,**

**представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. – Органическая химия**

Разработка универсальных методов синтеза конденсированных фурановых систем, несомненно, является важным направлением в химии гетероциклических соединений. Разнообразная биологическая активность таких структур позволяет им играть ключевую роль в широком спектре фармакологических исследований, направленных на создание лекарственных препаратов. Кроме того, конденсированные фурановые производные могут применяться при разработке материалов, которые используются в солнечных батареях, оптической памяти, дисплеях и других устройствах. Синтез полициклических систем, содержащих фурановое кольцо, с использованием традиционных подходов является достаточно сложной задачей. По этой причине значительный интерес представляют подходы, основанные на использовании фотохимических реакций. Удобными исходными соединениями для превращений такого типа являются замещенные 2-арилфураны. В связи с этим, разработка методов синтеза конденсированных фурановых систем и исследование их фотохимических превращений с целью получения соответствующих полициклических соединений является **актуальной задачей**.

Общая структура и апробация работы. Представленная диссертационная работа изложена на 223 страницах. Работа построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 194 наименования. Результаты проведенных исследований отражены в 7 статьях в ведущих журналах, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus, а также в 3 тезисах докладов научных конференций.

Научная новизна и практическая значимость. В ходе выполнения диссертационного исследования Карибовым Т. Т. были разработаны общие подходы к синтезу конденсированных 2-арилфуранов и их гетероциклических аналогов. Полученные соединения были использованы для создания продуктов,

содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему, что позволило далее исследовать превращения этих структур под действием УФ-облучения. На основе результатов проведенных экспериментов диссертантом предложены оригинальные фотохимические подходы к синтезу поликонденсированных соединений.

К практически значимым результатам диссертационной работы, бесспорно, следует отнести разработку на основе полученных фурановых производных фотогенераторов малых молекул. В частности, продемонстрировано, что циклизация замещенных 2-(2,5-дихлортиофенил)бензофуранов под действием УФ-света является эффективным методом генерации хлороводорода. Другим интересным примером образования малых молекул при 6π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновых систем является представленная в диссертации фотогенерация пиррола. Рассматриваемые подходы могут представлять интерес в медицине, в области аддитивных технологий и микроэлектроники.

Представленный **литературный обзор** изложен на 56 страницах и включает цитирование 141 литературного источника. В обзоре проанализированы и систематизированы существующие методы синтеза замещенных 2-арилбензофуранов. Рассмотрены разнообразные подходы к получению целевых структур. При этом для диссертационного исследования в качестве метода синтеза исходных компонентов автором делается выбор в пользу многокомпонентной конденсации с участием енолов и арилглиокселей. Такие реакции позволяют региоспецифично получать целевые производные 2-арилбензофурана на основе доступных реагентов.

В следующем разделе **обсуждаются результаты** диссертационного исследования. В качестве модельного объекта были выбраны конденсированные 2-арилфураны, полученные с использованием вышеуказанной многокомпонентной конденсации с участием арилглиокселей. Затем в ходе диссертационной работы на их основе были построены структуры, содержащие 1,3,5-гексатриеновую систему. Было показано, что эти соединения способны претерпевать 6π -электроциклизацию под действием УФ-облучения. Это позволило Карибову Т. Т. синтезировать разнообразные полигетероциклические структуры.

Первоначально автором был разработан оригинальный подход к синтезу нафто[1,2-*b*]бензофуранов под действием УФ-света на основе циклизации бензофуранилакрилонитрилов. Карибовым Т. Т. было отмечено, что окисление в конечный продукт протекает фотохимически с участием хлорорганических

растворителей, а не под действием кислорода воздуха. Важным доказательством такого пути реакции стало выделение промежуточного дигидропродукта при УФ-облучении исходного соединения в растворе ДМСО.

Далее диссертантом была исследована возможность генерации малых молекул при УФ-облучении бензофурановых производных. Продемонстрировано, что 2-(2,5-дихлортиофенил)бензофураны являются эффективными фотогенераторами хлористого водорода. Выделение сильных кислот под действием УФ-света, несомненно, является важным практическим аспектом рассматриваемой диссертационной работы. Также впервые показана возможность генерации молекулы пиррола при УФ-облучении бензофуранилпиразолов. При этом по данным ЯМР-спектроскопии представленные фотопроцессы протекают региоспецифично, и образование каких-либо побочных продуктов не было обнаружено.

Следующим этапом исследования стало создание и изучение фотохимического поведения 2-арилфуранов с азотсодержащим заместителем в положении 3. На основе многокомпонентной конденсации енолов с арилглиоксалями и цианамидом были получены фураны, содержащие мочевиновую функцию. В то же время, использование в качестве исходного компонента 3-гидроксипиран-4-онов приводило к 2-аминооксазолам. При этом было показано, что последующее кипячение полученных соединений в уксусной кислоте приводит к рециклизации в соответствующие 3-амидо-2-арилфураны. Дальнейшие исследования позволили разработать двухстадийный метод синтеза аналогичных продуктов через предварительное получение *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов. Было продемонстрировано, что данный способ является более универсальным и позволяет использовать в качестве исходных соединений разнообразные фенолы.

Затем Карибовым Т. Т. было изучено фотохимическое поведение широкого круга полученных фурановых производных с азотсодержащими заместителями в положении 3. Было установлено, что под действием УФ-света 3-амидо-2-арилбензофураны могут вступать в фотохимическую реакцию с образованием фуроизохинолинов. При этом впервые продемонстрировано участие боковой амидной группы аза-1,3,5-гексатриеновой системы при осуществлении π -электроциклизации. Это позволило разработать оригинальный метод синтеза производных бензофууро[3,2-*c*]изохинолинов.

Достоверность полученных результатов. Представленные результаты диссертационного исследования не вызывают сомнений, поскольку обеспечены применением комплекса современных физико-химических методов анализа: спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. Кроме того, строение всех представленных классов соединений было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Замечания.

Представленная диссертационная работа производит в целом хорошее впечатление и не содержит критических недостатков. Вместе с тем по содержанию автореферата и диссертации возникает ряд замечаний и вопросов, требующих комментария.

1) В таблице 2 (стр. 70-71 диссертации), содержащей данные по поиску оптимального растворителя для фотореакции, стоило бы привести не только выход целевого продукта, но и степень конверсии исходного соединения **7a**. Это позволило бы оценить продуктоселективность процесса. Были ли сделаны попытки использовать облучение светом с другой длиной волны?

2) На странице 71 диссертации упоминается, что «разработанный метод может быть использован для получения соединений **8**, синтезированных на основе алифатических альдегидов», но в таблице 3 такие примеры отсутствуют.

3) Из текста автореферата и диссертации не ясно было ли выделено промежуточное соединение **18 (18a?)** в индивидуальном виде? Если так, то в каком растворителе производили его выдерживание в течение 24 часов?

4) Проводилась ли оценка влияния хлороводорода на фотореакцию (для соединений **16, 18, 20, 21**)? Изменится ли ход реакции, если её проводить в присутствии основания, которое будет связывать выделяющийся хлороводород?

5) При изучении фотореакции соединений **24** автор объясняет их инертность наличием свободной аминогруппы в пиразольном фрагменте. Были ли попытки провести эту фотореакцию в присутствии (мольного количества) сильной кислоты, способной количественно или в значительной степени протонировать аминогруппу?

6) Объяснение разницы в эффективности фотореакции для ацетамидов и формамидов (на странице 119 диссертации) представляется безосновательным (барьер вращения вокруг амидной связи в существенной степени зависит от природы заместителя при карбонильной группе – водород и метильная группа уже

существенно отличаются). Логичнее было бы оценить в виде какого диастереомера в основном существуют исследованные соединения в растворе и для какого диастереомера выгоднее фотореакция.

7) На странице 19 автореферата 3-амидо-2-арилбензофурановым производным присвоен номер **67**, хотя очевидно это те же производные, которым на страницах 17-18 присвоен групповой номер **62**. Аналогичная путаница и в тексте диссертации. В экспериментальной части нет соединений с номерами **67**.

8) Можно циклизацию 3-амидо-2-арилбензофурановых производных осуществить не фотохимически, а под действием традиционных «конденсирующих» агентов типа POCl_3 ? Представляется разумным сравнить эти два подхода по эффективности синтеза бензофуоро[3,2-с]изохинолинов.

9) В обсуждении результатов автор приводит электронные спектры поглощения только для соединений **67a** и **68a**, но не для других 2-арилбензофуранов и фотопродуктов на их основе. При этом и из приведенных ЭСП никаких выводов не делается. В экспериментальной части данные по ЭСП также отсутствуют.

10) В пятом выводе использован неудачный термин «гидроксильные производные». Это фенолы?

Заключение.

Сделанные замечания в значительной степени являются редакторскими или носят дискуссионный характер, не снижают общей высокой оценки диссертационной работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Автореферат диссертации изложен на 23 страницах, текст автореферата и публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертационное исследование выполнено на высоком уровне и оставляет положительное впечатление. Результаты диссертационной работы могут представлять существенный интерес как для синтетической органической химии, так и для исследователей, работающих в междисциплинарных направлениях.

Результаты диссертационного исследования Карибова Т. Т. могут быть использованы в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений химии им. А. Н. Несмеянова РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском

государственном технологическом институте, Уральском федеральном университете, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского, Уфимском институте химии Уфимского ФИЦ РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН и других научных коллективах.

Диссертационная работа Карибова Т. Т. на тему «Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов» по новизне, актуальности практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор, Карибов Туран Тофик оглы, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

К.х.н., доцент кафедры

Технологии тонкого органического синтеза и

Химии красителей ФГБОУ ВО

«Российской химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»

125047, Москва, Миусская пл., 9,

Телефон: +7 (499)978-88-20

Email: mitianov.v.s@muctr.ru



Митянов Виталий Сергеевич

Подпись В. С. Митянова заверяю



14.05.2025 г.