

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, Зайцев Кирилл Владимирович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, согласен выступить официальным оппонентом диссертационной работы **Карибова Турана Тофик оглы «Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия в диссертационный совет Д 24.1.092.01 при ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН.

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.

Д.х.н, в.н.с кафедры органической химии
Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова



К. В. Зайцев

17.04.2025



Сведения об официальном оппоненте
по диссертации 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	Зайцев Кирилл Владимирович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (1.4.8)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Сокращение наименования организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «МГУ им. М. В. Ломоносова»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования
Полное наименование кафедры	Кафедра органической химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет
Веб-сайт	https://www.msu.ru
Телефон	+7(495)939-12-34
Адрес электронной почты	zaitsev@org.chem.msu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Zaitsev K. V., Trubachev A. D., Antonenko T. A., Gracheva Y. A., Zazdravnykh A. V., Milaeva E. R., Oprunenko Y. F., Lermontova E. Kh. Organodigermanium Compounds: Structures and Properties // Organometallics. – 2024. – V. 43. - № 21. – P. 2777–2786. 2. Zaitsev K. V., Trubachev A. D., Tafeenko V. A., Oprunenko Y. F. Bis(triazole) derivatives of organodigermanes: synthesis, structure, and properties

	// Mendeleev Commun. – 2024. – V. 34. - № 6. – P. 819-821. 3. Fedulin A. I., Oprunenko Y. F., Egorov A. R., Churakov A. V., Zaitsev K. V. Aluminum complexes with sulfur containing pyridine based ligands: Synthesis, structure and catalysis // J. Organomet. Chem. – 2024. – V. 1017. – P. 123278. 4. Zaitsev K. V., Veshchitsky G. A., Oprunenko Y. F., Kharcheva A. V., Moiseeva A. A., Gloriozov I. P., Lermontova E. Kh. 1,2-Bis(triazolyl)-tetraphenyldigermanes: Synthesis, Structure and Properties // Chem.-Asian J. – 2023. – V. 18. - № 24. – P. e 202300753. 5. Kuchuk E. A., Mankaev B. N., Zaitsev K. V., Zabalov M. V., Zakharova E. A., Oprunenko Y. F., Churakov A. V., Lermontova E. Kh., Zaitseva G. S., Karlov S. S. Toward the Synthesis of Heteroleptic Zinc ROP Initiators Based on Pyridine-Containing Monoalcohols by Tuning Ligand Substituents // Organometallics. – 2023. – V. 42. - № 18. – P. 2549–2557.
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 научный руководитель?	Не являюсь
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	Не являюсь

Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	
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

Официальный оппонент

Д.х.н., в.н.с. кафедры органической химии

 / Зайцев К. В.

17 апреля 2025 г.



ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Карибова Турана Тофик оглы на тему:

«Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов»,

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

В настоящее время фотохимические реакции привлекают широкое внимание исследователей в различных областях науки и техники. В значительной степени это связано с использованием света, выступающего в качестве бесследного и экологически чистого реагента. Следует отметить, что фотоиндуцированные процессы позволяют получать сложные полициклические продукты на основе относительно простых исходных компонентов. Примером таких удобных субстратов являются 2-арилфурановые производные, способные под действием УФ облучения претерпевать циклизацию 1,3,5-гексатриеновой системы. Диссертационная работа Карибова Т. Т. посвящена созданию методов синтеза конденсированных 2-арилфуранов и их фотохимическим превращениям. В результате проведенных исследований разработаны оригинальные подходы к синтезу полигетероциклических систем, которые могут найти применение в OLED-устройствах, элементах солнечных батарей, а также в качестве препаратов для лечения различных заболеваний. Кроме того, в работе предложены неизвестные ранее эффективные фотогенераторы малых молекул, в частности, сильной кислоты - хлороводорода. Следует отметить, что генерация сильных кислот под действием УФ облучения находит широкое применение в фотолитографии, 3D-печати и фотополимеризации. Таким образом, актуальность диссертации Карибова Т. Т. не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационного исследования Карибова Т. Т. заключается в разработке общих методов синтеза замещенных 2-арилфуранов 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.

Важным разделом диссертационной работы является создание методов синтеза 2-арилфуранов с азотсодержащими заместителями в положении 3. Было установлено, что на основе многокомпонентной реакции различных карбо- и гетероциклических енолов с арилглиоксалями и цианамидом могут быть получены производные фурана с мочевинным заместителем. Дальнейшие исследования Карибова Т. Т. показали, что аналогичная конденсация с участием 3-гидроксипиран-4-онов приводит к 2-аминооксазолам, которые в кислотных условиях способны претерпевать рециклизацию в замещенные фуро[3,2-*b*]пираноны. Кроме того, в рамках рассматриваемой диссертации был предложен оригинальный метод получения замещенных 3-амидо-2-арилбензофуранов, основанный на взаимодействии фенолов с *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами. Представленный подход является общим и может быть использован для широкого круга исходных ароматических гидроксильных производных. Кроме того, Карибов Т. Т. подробно изучил фотохимическое поведение полученных производных 2-арилфурана и продемонстрировал, что 3-амидо-2-арилбензофураны могут претерпевать УФ-индуцируемую π -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 бензофуо[3,2-*c*]изохинолинов.

Практическая значимость диссертационной работы Карибова Т. Т. заключается в создании эффективных фотогенераторов малых молекул. Автором впервые была 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.

Представленная диссертация 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.

Во введении Карибов Т. Т. обосновал актуальность представленной темы, сформулировал цель и задачи своей работы, указал научную новизну и практическую значимость диссертационного исследования.

В литературном обзоре рассмотрены и обобщены различные методы синтеза 2-арилбензофуранов. Обзор включает описание распространенных реакций: арилирование фуранов, циклизации арилзамещенных алкинов, синтеза на основе карбонильных соединений. Также в обзоре представлены менее известные подходы, такие как конденсация арилглиокселей с енолами и фотохимические методы. Кроме того, отдельная глава посвящена частным методам синтеза 2-арилбензофуранов. В общем, можно обоснованно утверждать, что литературный обзор дает исчерпывающую информацию о существующих способах получения рассматриваемых соединений. Можно предположить, что представленный материал готов к отдельной публикации в виде обзорной статьи.

В обсуждении результатов разработаны оригинальные подходы к получению конденсированных 2-арилфуранов, содержащих 1,3,5-гексатриеновую систему. Такие структуры под действием УФ облучения способны претерпевать 6 π -электроциклизацию с образованием конденсированных систем, содержащих фурановый фрагмент. На основе полученных 2-арилфуранов предложены неописанные в литературе фотохимические методы синтеза полигетероциклических соединений.

Экспериментальная часть содержит методы синтеза всех полученных соединений и характеристики их строения. Идентичность представленных структур установлена на основании современных физико-химических методов анализа: спектроскопии ^1H и ^{13}C ЯМР, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. Важно подчеркнуть, что все классы синтезированных в диссертационной работе продуктов подтверждены методом рентгеноструктурного анализа.

Выводы диссертационной работы в полной мере отражают достижения диссертанта и соответствуют содержанию работы.

Список цитируемой литературы обширный и включает 194 источника. Большинство процитированной литературы опубликовано за последние 25 лет, что указывает на актуальность проведенного исследования. Важно подчеркнуть, что в обсуждении результатов присутствуют более 50 ссылок. Это

свидетельствует о том, что автор активно сравнивал полученные собственные результаты с данными, представленными в литературе.

Текст диссертационной работы и автореферата написан в хорошем стиле, легко читается и воспринимается, а также демонстрирует химическую грамотность автора.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Представленные в диссертационной работе исследования обладают значительной степенью новизны. Основные результаты диссертации опубликованы в журналах, рекомендованных для представления данных диссертационных исследований (7 статей), а также представлены на научных конференциях (3 тезиса докладов на конференциях).

Научные положения, выносимые на защиту, обоснованы, являются новыми. В результате анализа текста Диссертации, Автореферата и публикаций Карибова Т. Т. можно обоснованно утверждать, что цель работы, состоящая в разработке методов синтеза конденсированных 2-арилфуранов и исследовании их фотохимических превращений, достигнута, а соответствующие цели задачи - выполнены.

Основные достоинства работы заключаются в следующем:

1) Разработаны универсальные синтетические процедуры с применением доступных реагентов (кислота Мельдрума, цианамид, фенолы, ацетамид, арилглиоксали, арилкарбальдегиды, этилформиат и др.), позволяющие региоселективно, в большинстве случаев с высокими выходами получать ценные конденсированные соединения, замещенные 2-арилбензофураны.

2) Проведен тщательный подбор оптимальных условий проведения реакций (время, в том числе длительность облучения; длина волны облучения в случае электроциклических реакций; растворители; необходимость использования инертной атмосферы; температура), позволяющие даже в многокомпонентных реакциях получать целевые соединения с препаративными выходами.

3) В ряде случаев интермедиаты 6л-электроциклических реакций (например, соединение **13a** в синтезе производного **8a**) выделены в индивидуальном состоянии, а затем введены в конечные стадии синтеза, что подтверждает предложенные механизмы превращений.

4) Использование современных и надежных физико-химических методов (мультиядерная спектроскопия ЯМР, РСА, масс-спектрометрия высокого разрешения/HRMS) для установления структуры и состава полученных соединений. Структуры 9 соединений однозначно подтверждены методом РСА.

5) Впервые проведена УФ-индуцируемая бп-электроциклическая реакция для замещенных 3-амидо-2-арилбензофуранов (вовлечение амидной группы в перициклическую электроциклическую реакцию).

6) Разработаны синтетические методики на основе реакций бп-электроциклизации, позволяющие получать различные конденсированные гетероциклические соединения (замещенные нафто[1,2-*b*]бензофураны, бензофуоро[3,2-*c*]изохинолины, бензо[*b*]тиено[2,3-*g*]бензофураны, бензофуоро[3,2-*e*]бензо[*g*]индазолы), труднодоступные другими способами.

7) Детально изучена фотогенерация малых молекул при УФ облучении (хлороводород из производных, содержащих 2,5-дихлортиенильную группу; пиррол – из производных 5-(1*H*-пирролил)бензофуранил-1*H*-пиразолов).

Однако представленная работа имеет ряд замечаний, которые стоит отметить:

1) Не ясно, зачем в ряде случаев используется существенный избыток реагентов (синтезы соединений 7, 8; POCl₃/9 экв.; MeONa/6 экв.).

2) Чем обусловлен выбор заместителей при проведении синтезов серий соединений? Каковы возможности использования электроноакцепторных заместителей?

3) Хотя проведение УФ-индуцируемых электроциклических реакций триенов в обычной посуде (в том числе в обычных ампулах ЯМР) может рассматриваться как несомненный ценный результат данного Диссертационного исследования, все же вызывает вопрос эффективность такого проведения синтезов (десятки часов). Имеет ли смысл проводить эти превращения в кварцевой посуде? Чем обусловлен выбор волны облучения (365 или 312 нм)? Действительно ли процесс протекает как конротаторный фотоиндуцируемый? Или при длительном облучении все же происходит термически индуцируемый процесс (УФ лампа мощностью 6 Вт)?

4) Возникают вопросы к протеканию электроциклических реакций с последующей ароматизацией в синтезе 17*m-p* (выходы 77-90%). Исходные соединения 19 и 20*a-c* выделены в виде смесей диастереомеров (*E:Z*, от 1.5:1 до

3.54:1, по данным спектроскопии ЯМР), которые при электроциклизации должны давать диастереомеры (*цис*- и *транс*-); элиминирование HCl из первого, по-видимому, затруднительно.

5) Описание спектров ЯМР полученных соединений требует большей аккуратности. Так, для некоторых соединений в спектрах ЯМР ^{13}C отсутствуют сигналы (не хватает одного сигнала, **7c**, **7d**, стр. 124; **16d**, стр. 139; **24b**, стр. 153; **25n**, стр. 161; **32t**, стр. 173; не хватает 2 сигналов, **17q**, стр. 150); напротив, в спектрах ЯМР ^1H иногда присутствуют сигналы лишних протонов (**32g**, стр. 169). В спектрах ЯМР ^1H для АМ-систем КССВ должны быть одинаковы (соединения **5b**, **5c**, стр. 121; **17q**, стр. 150; **32r**, стр. 172). Не ясно, чему соответствует сигнал δ 12.62 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C для соединения **6d** (стр. 123). В спектрах ЯМР ^1H при наложении сигналов следует указывать наблюдающиеся сигналы как «псевдо» (**8j**, стр. 134, «дд»; **8g**, стр. 133, «дт»). В спектрах ЯМР ^1H некоторых соединений не указаны сигналы кислых протонов (например, COOH-группа для **69j**, стр. 197).

6) В качестве общей рекомендации проведения электроциклических реакций следует использовать инертную (синтезы соединений **17**, **26**) или воздушную атмосферу (синтезы соединений **8**, **69**)?

7) Вызывает вопросы полнота протекания превращения фурилмочевин **54** в изоцианаты **55** (предполагаемый механизм, Схема 13, Диссертация) при длительном кипячении в уксусной кислоте.

8) В качестве пожелания хочется порекомендовать Автору использовать методы квантовой химии (например, расчеты методом функционала плотности) для обоснования механизмов протекания реакций, а также 2D методы спектроскопии ЯМР (HMBC, HSQC) для отнесения сигналов.

При этом важно отметить, что сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

На основании проведенного анализа работы можно заявить, что представленная диссертация на тему «Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов» по актуальности, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности научных положений и 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.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Доктор химических наук (специальность 1.4.8 – химия элементоорганических соединений)

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Телефон: +7 (495) 939-12-34

Email: zaitsev@org.chem.msu.ru



Зайцев Кирилл Владимирович

«23» апреля 2025 г.

Подпись Зайцева К. В. удостоверяю:

И.о. декана Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова

Д.х.н., профессор

Карлов Сергей Сергеевич



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет

Почтовый адрес: 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Тел: +7 (495) 939-3571

Адрес электронной почты: dekanat@chem.msu.ru