



Минобрнауки России

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**Институт элементоорганических
соединений**

им. А.Н.Несмеянова

Российской академии наук

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: +7(499) 135-61-66 Факс: +7(499) 135-50-85

e-mail: larina@ineos.ac.ru http://www.ineos.ac.ru

ОКПО 02698683 ОГРН 1027739900264 ИНН 7736026603 КПП 773601001

на № 21.04.28 от 21.04.28
№ 21.04.28

Научному руководителю
ИОХ РАН,

председателю

Диссертационного совета 24.1.092.01,
академику РАН

Егорову М.П.

119991, г. Москва,

Ленинский проспект, д. 47,
ИОХ РАН

Ответ на запрос о согласии ведущей
организации

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) дает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации

Карибова Турана Тофик оглы

«Синтез и фотохимические превращения конденсированных

2-арилфуранов»,

представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки), и предоставить отзыв на данную диссертацию в сроки, установленные п. 24 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842.

Обсуждение данной диссертационной работы предполагается в лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем (ответственный – в.н.с., д.х.н. Панченко П.А., +7 915 525-07-93, pavel@ineos.ac.ru).

Выражаем согласие на публикацию предоставленных в настоящем заявлении данных об ИНЭОС РАН на сайте ИОХ РАН, а также их хранение и использование в целях, связанных с обеспечением процедуры научной аттестации.

Директор ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН



Трифонов А.А.

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе
 Карибова Турана Тофик оглы
 «Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов»

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации	ИНЭОС РАН
Адрес, телефон, официальный сайт	119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1 +7(499)135-61-66 https://ineos.ac.ru/
Структурное подразделение, готовящее отзыв	Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем
Список избранных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	1. Panchenko P. A., Efremenko A. V., Polyakova A. S., Feofanov A. V., Ustimova M. A., Fedorov Y. V., Fedorova O. A. Application of RET approach for ratiometric response enhancement of ICT fluorescent Hg^{2+} probe based on crown-containing styrylpyridinium dye // Chem.-Asian J. – 2024. – V. 19. - № 24. – P. e202400777. 2. Панченко П. А., Полякова А. С., Устимова М. А., Ефременко А. В., Феофанов А. В., Федоров Ю. В., Федорова О. А. Ратиометрический флуоресцентный хемосенсор на катионы $Hg(II)$ в водном растворе на основе краунсодержащей бисхромофорной системы «1,8-нафталимид – стирилпиридин»// Изв. АН Сер. хим. – 2024. – V. 19. – P. 2921-2935. 3. Pavlova M. A., Panchenko P. A., Fedorova O. A. A new fluorescent and colorimetric sensor for copper(II) ion detection based on a 4-styryl-1,8-naphthalimide derivative // Mendeleev Commun. – 2024. – V. 19. – № 3. – P. 335-337. 4. Fedorova O. A., Arkhipova A. N., Panchenko P. A., Berthet J., Delbaere S., Minkovska S., Fedorov Yu. V. Fluorescent photochromic complex of 1,8-naphthalimide derivative and benzopyrane containing benzo-18-crown-6 ether // J. Photochem. Photobiol. A Chem. — 2021. — V. 405. — P. 112975. 5. Панченко П. А., Полякова А. С., Федоров

	Ю. В., Федорова О. А. Изучение катионозависимого резонансного переноса энергии в краунсодержащей бисхромоформной системе на основе 4-метокси- и 4-стирил-1,8-нафталимида. // Макрогетероциклы. — 2022. — Т. 15. — № 1. — С. 44-52. 6. Павлова М. А., Панченко П. А., Власова М. Н., Федорова О. А. Флуоресцентный сенсор на катионы Zn^{2+} на основе производного 4-метокси-1,8-нафталимида, содержащий дипиколиламиновый рецепторный фрагмент // Изв. АН Сер. хим. — 2023. — Т. 72. — № 9. — С. 2154–2161.
--	---

Сведения верны.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
к.х.н.

e-mail: larina@ineos.ac.ru,
тел. +7 (499) 135-61-65



/ Гулакова Е.Н. /

Российская академия наук



ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
имени А. Н. НЕСМЕЯНОВА

Россия, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28, ИНЭОС
Тел. (499)135-61-66; Факс (499)135-50-85; E-mail larina@ineos.ac.ru

ВЫПИСКА

из протокола № 1 заседания коллоквиума лаборатории №107 фотоактивных супрамолекулярных систем Учреждения Российской Академии наук Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) от 24 апреля 2025 года

Председатель коллоквиума
профессор

О. А. Федорова

Ученый секретарь коллоквиума,
к.х.н.

Е. Н. Гулакова

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 8 членов лаборатории из 12

СЛУШАЛИ: д.х.н. П. А. Панченко об утверждении отзыва ведущей организации на диссертационную работу Карибова Турана Тофик оглы на тему: «Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

ПОСТАНОВИЛИ:

Утвердить отзыв ведущей организации на диссертационную работу Карибова Турана Тофик оглы на тему: «Синтез и фотохимические превращения конденсированных 2-арилфуранов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Председатель коллоквиума
профессор

О. А. Федорова

Ученый секретарь коллоквиума,
к.х.н.

Е. Н. Гулакова

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

чл.-корр. РАН, д.х.н.

 Трифонов А. А.

24.04.2025

Отзыв

Ведущей организации на диссертационную работу

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.

Актуальность работы.

Фотохимические процессы являются не только объектом фундаментального интереса, но и находят применение в синтезе широкого спектра органических продуктов. Использование фотореакций открывает доступ к гетероциклическим соединениям, труднодоступным для синтеза с помощью классических методов органической химии. В то же время, отсутствие общих подходов является существенным ограничением для применения фото процессов в различных областях науки и техники. Среди известных фотохимических превращений большое число работ посвящено исследованию 6π -электроциклизации 1,3,5-гексатриеновых систем. Одним из направлений применения таких процессов является синтез полигетероциклических структур. При этом значительный интерес представляет использование конденсированных 2-арилфуранов в качестве исходных соединений для фотохимического синтеза таких продуктов. Важно подчеркнуть, что конденсированные

системы, содержащие фурановый фрагмент, находят широкое применение в медицине, а также для создания органических электролюминесцентных элементов. Диссертационное исследование Карибова Т. Т., посвященное фотохимическим превращениям конденсированных 2-арилфуранов, является важной и **актуальной** научной работой, так как ее результаты открывают доступ к синтезу широкого круга полициклических фурановых производных. Важно подчеркнуть, что представленные в диссертации оригинальные подходы к получению высокофункциональных структур на основе относительно простых фотореакций не требуют применения сложных каталитических систем и специальных условий процесса. Результаты рассматриваемой работы, несомненно, вносят заметный вклад как в органическую фотохимию, так и в химию гетероциклических соединений.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа изложена на 223 страницах, содержит 117 схем, 25 таблиц и 10 рисунков. Представленный материал состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка литературы (194 наименования).

В **литературном обзоре** диссертант проводит систематизацию общих и частных методов синтеза 2-арилбензофурановых производных, отмечая особенности каждого подхода. Представленная классификация включает: 1) арилирование бензофуранов; 2) взаимодействие ацетиленов с фенолами; 3) циклизации арилзамещенных алкинов; 4) реакции с участием замещенных 2-гидроксистиолов; 5) синтезы на основе карбонильных соединений; 6) конденсации арилглиокселей с енолами; 7) фотохимические методы; 8) частные подходы к получению 2-арилбензофуранов. Такой структурированный обширный материал представляет исчерпывающие данные о существующих в настоящее время способах получения 2-арилбензофуранов.

Второй раздел состоит из семи глав и посвящен **обсуждению результатов** проведенных исследований. Первоначальным этапом диссертационной работы Карибова Т. Т. стала создание общего метода синтеза 2-арилбензофуранов с различными заместителями в положении 3. Далее было изучено фотохимическое поведение полученных соединений. В результате проведенных исследований был синтезирован широкий круг нафто[1,2-*b*]бензофуранов. Кроме того, на основе

полученных циннамонитрилов впервые были синтезированы эффективные фотогенераторы молекул хлористого водорода и пиррола.

Следующей частью работы стало создание общего подхода к синтезу 2-арилфуранов с азотсодержащим фрагментом в гексатриеновой системе. Так на основе многокомпонентной конденсации различных енолов с арилглиоксалями и цианомидом были синтезированы 2-арилфураны с мочевинным фрагментом. При этом использование 3-гидроксипиран-4-онов в аналогичной реакции приводило к 2-аминооксазолам, которые при кипячении в уксусной кислоте превращались в 3-амидо-2-арилфураны. Также Карибов Т. Т. разработал метод синтеза производных 3-амидо-2-арилбензофурана на основе двухстадийного подхода с промежуточным образованием *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидов. Далее было исследовано фотохимическое поведение синтезированных 2-арилфуранов. Автор продемонстрировал, что под действием УФ-облучения 3-амидо-2-арилбензофураны претерпевают фотоциклизацию с образовыванием бензофуоро[3,2-*c*]изохинолинов. Таким образом, на основе представленных исследований был разработан оригинальный фотохимический метод синтеза полигетероциклических систем, содержащих бензофурановый и изохинолиновый фрагменты.

Научная новизна и практическая значимость.

В диссертационном исследовании были 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.

В рамках работы установлено, что 2-арилбензофураны с циннамонитрильным фрагментом под действием УФ-света могут претерпевать 6π -электроциклизацию 1,3,5-гексатриеновой системы с образованием нафто[1,2-*b*]бензофуранов.

Карибов Т. Т. впервые продемонстрировал возможность генерации молекулы пиррола при УФ-облучении замещенных 5-(1*H*-пирролил)бензофуранил-1*H*-пиразолов. Кроме того, показано, что фотоциклизация 2-(2,5-дихлортиофенил)бензофурановых

производных является эффективным методом фотогенерации сильной кислоты - хлороводорода.

В диссертации представлены подходы к синтезу 2-арилбензофуранов, содержащих аза-1,3,5-гексатриеновую систему. Продемонстрировано, что на основе многокомпонентной реакции различных карбо- и гетероциклических енолов с арилглиоксалями и цианамидом могут быть получены производные фурана с мочевинным заместителем в положении 3. Проведенные исследования показали, что аналогичная конденсация с участием 3-гидроксипиран-4-онов приводит к 2-аминооксазолам, которые далее претерпевают рециклизацию в замещенные фуро[3,2-*b*]пираноны.

В синтетической части работы предложен оригинальный метод получения замещенных 3-амидо-2-арилбензофуранов, основанный на взаимодействии фенолов с *N,N'*-(2-арил-2-оксоэтан-1,1-диил)диамидами. Серия экспериментов продемонстрировала, что рассматриваемый подход является общим и может быть использован для широкого круга исходных ароматических гидроксильных производных.

Проведенные фотохимические исследования показали, что синтезированные 3-амидо-2-арилбензофураны могут претерпевать УФ-индуцируемую 6 π -электроциклизацию. При этом амидная группа выступает в качестве эквивалента боковой двойной связи в аза-1,3,5-гексатриеновой системе. На основе представленной фотореакции диссертантом разработан оригинальный подход к синтезу замещенных бензофуро[3,2-*c*]изохинолинов.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Все новые соединения были идентифицированы с помощью современных физико-химических методов анализа: ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. Строение ключевых синтезированных продуктов было доказано методом рентгеноструктурного анализа.

По результатам проведенной работы было опубликовано 7 статей в ведущих зарубежных и российских журналах, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ. Работа прошла

достаточную апробацию, результаты диссертационного исследования были представлены на 3 научных конференциях.

Представленная диссертация имеет хорошую логическую структуру, глубокую проработку литературных данных и проведенных исследований. Однако существует ряд **замечаний**, неизбежно возникающих при создании такого обширного материала.

1) В обсуждении результатов при УФ-облучении фотогенераторов хлористого водорода не фиксировалась выделяемая кислота, а ее образование доказывается только по уширению сигнала воды в ^1H ЯМР-спектре.

2) В разделе 2.5. описано получение продукта 48, содержащего фрагмент ацетамида в положении 3 фуранового кольца, вместо предполагаемой мочевины 54. Установлено, что для реакции рециклизации не подходит концентрированная соляная кислота, вместо нее была использована уксусная кислота. Согласно предлагаемому механизму, реакция протекала через промежуточную стадию образования мочевины, которая затем прореагировала с уксусной кислотой в результате длительного кипячения. Предпринимались ли попытки проведения рециклизации с другими слабыми кислотами для получения целевых мочевины или уменьшения времени кипячения в присутствии уксусной кислоты?

2) В экспериментальной части отсутствуют методики синтеза исходных 2-(2,5-дихлортиофенил)бензофуранилнитрилов.

3) В диссертационной работе был синтезирован широкий круг оригинальных гетероциклических продуктов. Представленное исследование смотрелось бы более выигрышно при наличии данных о биологической активности для полученного массива веществ или же при обосновании выбора тех или иных заместителей в составе целевых продуктов ожидаемыми биологическими эффектами (на основе литературных данных).

4) В экспериментальной части не унифицированы разделители целой и дробной части при написании чисел (при описании ЯМР и масс-спектров). Особенно это затрудняет восприятие расшифровки спектров ^{13}C ЯМР.

5) На схеме 4 (обсуждение результатов, стр.81) не расшифрованы заместители а-с для соединений 20, а также реагенты RX. Кроме того на схеме изображены два типа фотореакций (превращения 19 в 17 и 20 в 17), но указаны только единственные значения выходов для соединений 17m-p.

В целом сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и не затрагивают новизны и достоверности полученных результатов.

Заключение.

Диссертационное исследование Карибова Т. Т. представляет собой цельную логически завершённую научную работу, которая содержит оригинальные подходы к синтезу 2-арилбензофуранов, а также применение их в качестве исходных соединений для получения полигетероциклических систем.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

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.

Диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой и по актуальности, объёму экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов полностью 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.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании совместного коллоквиума лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем № 107 ИНЭОС РАН (протокол № 1 от 24 апреля 2025 г.).

Отзыв подготовлен: кандидатом химических наук (специальности 1.4.3 – органическая химия и 1.4.4 – физическая химия) старшим научным сотрудником лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем №107 ИНЭОС РАН Павловой Мариной Александровной и доктором химических наук (специальности 1.4.3 – органическая химия и 1.4.4 – физическая химия), ведущим научным сотрудником лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем №107 ИНЭОС РАН Панченко Павлом Александровичем.

Дата 24 апреля 2025 года

Кандидат химических наук по специальностям 1.4.3 (органическая химия) и 1.4.4 (физическая химия)

Павлова Марина Александровна

Должность: старший научный сотрудник
лаборатории фотоактивных супрамолекулярных
систем №107 ИНЭОС РАН

Адрес электронной почты: pavlova_m@ineos.ac.ru



Доктор химических наук по специальности 1.4.3 (органическая химия) и 1.4.4 (физическая химия).

Панченко Павел Александрович

Должность: ведущий научный сотрудник
лаборатории фотоактивных супрамолекулярных
систем №107 ИНЭОС РАН

Адрес электронной почты: pavel@ineos.ac.ru



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

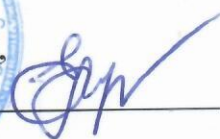
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Телефон: (499) 135-92-02.

Подписи М.А. Павловой и П.А. Панченко заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова,

Кандидат химических наук



/ Е.Н. Гулакова