

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор ФГАОУ ВО

«Южный федеральный университет»

доктор химических наук

Метелица Анатолий Викторович



25 августа 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» – на диссертационную работу **Магкоева Таймураза Тамерлановича** на тему «Синтез и превращения 2-(2-азидостирил)фуранов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность работы. Диссертационная работа Магкоева Таймураза Тамерлановича посвящена синтезу 2-(2-азидостирил)фуранов и их трансформациям в производные индола и хинолина. Фураны - важный класс гетероциклических соединений с универсальным биологическим профилем и сравнительно простой структурой. Фурановый цикл входит в состав жизненно важных биомолекул (достаточно упомянуть витамин С) и других природных соединений, включая фуранофлавоноиды, фуранолактоны, фуранокумарины и многие терпеноиды. Служит основой лекарств с противомикробным, противовоспалительным и противовирусным действием, определяя их фармакологическую активность, а также используется для замены бензольных колец при разработке лекарственных средств, улучшая их растворимость и проникновение через клеточную мембрану.

Синтетический потенциал производных фурана весьма разнообразен и, кажется, неисчерпаемым. Благодаря низкой ароматичности и мягкому раскрытию цикла, фураны легко превращаются в 1,4-дикарбонильные соединения, гетероциклы, карбоциклы и полимеры, вступают в реакции Дильса-Альдера и подвергаются традиционной функционализации ядра. Комбинация фуранового цикла с другими реакционноспособными группами в рамках одной молекулы создает новые возможности, позволяя получать сложные органические соединения путем относительно простых синтетических манипуляций. Целью работы Т.Т. Магкоева было исследование закономерностей взаимодействия азидной группы и фуранового ядра в субстратах с конкурирующими реакционными центрами на примере ранее неизвестных 2-(2-азидостирил)-5-метилфуранов и 2-(2-азидофенил)-этен-1,1-диил-бис-(2-метилфурана), а также в разработке на основе выявленных закономерностей региоселективных методов синтеза производных индола и хинолина. Азидная группа служит одним из прекурсоров высокоактивных электронодефицитных короткоживущих частиц – нитренов, способных к взаимодействию с широким набором функциональных групп как внутри-, так и межмолекулярно. Это является залогом новых, порой неожиданных, типов химических превращений. Значимость производных индола и хинолина общеизвестна и не требует особых комментариев.

Исходя из вышеизложенного тематика диссертационной работы Т.Т. Магкоева является актуальной, а результаты этой работы имеют фундаментальное и прикладное значение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа Магкоева Т.Т. представлена на 113 страницах машинописного текста, имеет классическую структуру, включающую введение, литературный обзор (глава 1), обсуждение собственных исследований автора (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), выводы и список использованных источников. Работа содержит 118 ссылок на литературные источники, 59 схем, 4 таблицы и 3 рисунка.

Оценка содержания диссертации. Во *Введении* автор указывает на актуальность выбранной тематики диссертации, убедительно аргументирует необходимость выполненного исследования, формулирует его цели и задачи, а также перечисляет положения, выносимые на защиту.

В *главе 1* диссертации представлен литературный обзор использования органических азидов в синтезе производных пиррола и пиридина, рассмотрены некоторые аспекты реакции Сандберга, имеющие отношение к диссертационному исследованию, а также приведены редкие примеры превращений с участием азидной группы и фуранового кольца (24 стр., 83 ссылки). Обзор хорошо структурирован, вполне аналитичен и содержит ссылки на работы, опубликованные преимущественно после 2010 года, что позволяет читателю оценить современное состояние исследований в указанной области. На основе этого анализа диссертант делает вывод о значительном потенциале использования азидов в синтезе гетероциклических соединений, о возможности использования в реакции Сандберга фурановых субстратов, о большой препаративной ценности малоизученных реакций, основанных на взаимодействии азидной группы с фурановым ядром. Все это логично подводит читателя непосредственно к сути диссертационного исследования.

Глава 2 (25 стр.) содержит обсуждение результатов собственных исследований диссертанта. Прежде всего диссертант обсуждает возможные методы синтеза объектов исследования - 2-(2-азидостирил)фуранов, делая аргументированный выбор в пользу реакции Виттига. В *разделе 2.1* представлен разработанный автором новый, эффективный метод синтеза необходимых для реализации олефинирования по Виттигу (гет)арилметилфосфониевых солей, основанный на взаимодействии (гет)арилметанолов, включая лабильные фурфуриловые спирты, с трифенилфосфином и триметилгалогенсиланами. Продемонстрирована возможность одnoreакторного превращения (гет)арилметанолов в стильбены без выделения промежуточной фосфониевой соли.

Раздел 2.2 посвящен синтезу 2-(2-азидостирил)фуранов из разнообразных производных 2-азидобензальдегида и бромида ((5-метилфуран-2-ил)метил)трифенилфосфония. 2-(2-Азидостирил)фураны, содержащие донорные и акцепторные заместители в бензольном ядре, были получены в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров и подвергнуты термолитической реакции Сандберга. Однако в результате была получена смесь производных 2-фурилиндолы и 2-(ацетилвинил)хинолина в соотношении ~1:1. Придя к выводу, что индолы образуются из *транс*-алкенов, диссертант убедительно продемонстрировал, что электрофильная изомеризация исходных 2-(2-азидостирил)фуранов с помощью предварительного нагревания с каталитическими количествами молекулярного йода позволяет получать исключительно 2-фурилиндолы – традиционные продукты реакции Сандберга.

Образование 2-(ацетилвинил)хинолинов наряду с 2-фурилиндолами в описанной выше реакции Сандберга показало, что фурановое ядро 2-(2-азидостирил)фуранов способно выступать в качестве скрытого олефина и становиться конкурирующим реакционным центром. Эта возможность была подробно исследована и описана в *разделе 2.3* диссертации. Прежде всего, диссертант получил две новые серии геминально замещенных по β-положению 2-азидостиролов - 2-(1-(2-азидофенил)алк-1-ен-2-ил)-5-метилфуранов и 5,5'-(2-(2-азидофенил)этен-1,1-диил)бис(2-метилфуранов). Было установлено, что первые в условиях родиевого катализа, термоллиза и фотолиза трансформируются исключительно в производные 2-алкил-3-фурилиндолы. Напротив, 2-

азидостирола, геминально замещенные по β -положению двумя фурильными группами, в каталитических условиях дают 2,3-дифурилиндола, в то время как термолиз и фотолиз приводят к почти исключительному образованию 2-(ацетилвинил)-3-фурилхинолинов. В разделе представлены данные рентгеноструктурного анализа полученных соединений и обсуждены механизмы их образования. Представленные в этом разделе превращения наиболее ярко отражают синтетический потенциал 2-(2-азидостирил)фуранов.

В заключительном разделе 2.4 описаны попытки введения 2-(ацетилвинил)хинолинов в реакции циклоприсоединения.

Глава 3 - экспериментальная часть диссертации содержит методики синтеза исходных соединений и продуктов их превращений, а также полное описание их физико-химических характеристик. Эта часть работ занимает 1/3 часть рукописи, что свидетельствует о большом объеме выполненной синтетической работы и широких границах применимости предлагаемых методов синтеза.

Выводы по работе сформулированы лаконично, но достаточно емко, отражают суть полученных результатов и позволяют сделать заключение о реализации в полном объеме поставленных перед диссертантом целей и задач исследования.

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационного исследования сомнений не вызывает, так как для доказательства структуры полученных соединений автором грамотно применялись методы ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. Для доказательства строения целевых продуктов уместно использовался метод рентгеноструктурного анализа. Возможные механизмы обнаруженных превращений обсуждались с привлечением литературных данных.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы не вызывают сомнений, поскольку в основе диссертации лежит методологически новая концепция взаимодействия азидной группы с фурановым циклом, практически не имеющая аналогов в литературе. В рамках диссертационной работы впервые проведено систематическое исследование реакции Сандберга в ряду 2-(2-азидостирил)фуранов и геминально замещенных по β -положению 2-азидостиров - фурановых субстратов с конкурирующими реакционными центрами (ациклической $\text{C}=\text{C}$ связью и фурановым ядром). Установлены закономерности ее протекания в условиях родиевого катализа, термолиза и фотолиза, а также зависимость от типа фуранового субстрата, природы и наличия заместителей в (гет)ароматических фрагментах и при ациклической $\text{C}=\text{C}$ связи.

Практическая значимость работы обоснована разработкой комплекса эффективных методов синтеза новых органических соединений: 1) одностадийного метода получения (гет)арилметилфосфониевых солей из (гет)арилметиловых спиртов, включая лабильные салициловые, фурфуриловые и индолилметиловые спирты, и адаптированного для проведения синтеза (гет)арилметилфосфониевых солей и их олефинизации по Виттигу в однореакторном режиме; 2) методов синтеза 2-(2-азидостирил)фуранов и геминально замещенных по β -положению 2-азидостиров, и 3) селективной трансформации этих соединений в производные 2-фурил-, 3-фурил- и 2,3-дифурилиндола, а также 2-(ацетилвинил)хинолина.

Наличие в синтезированных диссертантом соединениях кислород- и азотсодержащих гетероциклических структурных фрагментов, встречающихся в большом числе природных и биологически активных соединений, определяет перспективность исследования их фармакологических свойств.

Личный вклад соискателя, как следует из вводной части диссертации, заключается в непосредственном участии автора на всех стадиях проведения исследований: выборе и постановке проблем, определении направления, целей и задач научного исследования, а также в реализации экспериментов, анализе, обработке, теоретическом обосновании полученных результатов и формулировании выводов.

Апробация работы и публикации. Результаты работы Магкоева Т.Т. опубликованы в авторитетных международных химических журналах "The Journal of Organic Chemistry",

“Chemistry of Heterocyclic Compounds” и прошли апробацию на всероссийских конференциях с международным участием (3 тезиса докладов).

Содержание диссертации соответствует содержанию автореферата и отражено в трёх статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, а также 3 тезиса докладов на всероссийских конференциях с международным участием.

При чтении диссертации и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. В разделе 2.2 диссертации сказано, что 2-(2-азидостирил)фураны были получены по реакции Виттига в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Каково было соотношение изомеров в смеси?

2. В разделе 2.3 диссертации описаны попытки введения 2-(ацетилвинил)хинолинов в реакции циклоприсоединения. Изучалась ли реакционная способность иного типа и каковы перспективы данного направления исследований?

3. Некоторые замечания по оформлению. Изображение структур, в которых угол при тройной связи не соответствует валентному, несколько “режет глаз”. В химических текстах принято писать слово “иод” через “и” восьмеричное, а в медицинских и художественных текстах принято писать это слово с “й” (и - краткое). Символ Ph соответствует брутто-формуле C_6H_5 , поэтому записи типа 4-EtPh, 2,6-Cl₂-Ph - ошибочны (схемы 8, 13, 15, 36, 37, 40). Правильно: 4-Et-C₆H₄, 2,6-Cl₂-C₆H₃. Вместо разговорного термина “электрооттягивающие группы” лучше использовать более научный “электроноакцепторные группы”, а также употреблять слово “автокаталитический”, а не “аутокаталитический”. В схеме 13 допущена опечатка в структуре продукта - отсутствуют два гетероатома азота. В схеме 57 в структуре *цис*-формы продукта **15d** отсутствует азот. В тексте имеется и незначительное количество других опечаток.

4. В диссертации отсутствует список используемых сокращений.

Необходимо отметить, что замечание и вопросы носят лишь частный характер и не умаляют значения результатов, полученных в диссертационном исследовании Магкоева Т.Т. Результаты диссертации представляют несомненный интерес и могут быть использованы в исследованиях и учебных курсах в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Южном федеральном университете, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва) и других вузах и профильных научно-исследовательских институтах России.

Заключение

Диссертационная работа Магкоева Таймураза Тамерлановича является законченным исследованием, отличающимся большим объёмом, оригинальностью, научной новизной и практической значимостью. Оно выполнено на высоком научном уровне с использованием современных методов органического синтеза и исследования структур органических соединений. Достоверность полученных диссертантом новых научных результатов сомнений не вызывает. Результаты диссертационного исследования опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, соответствующих требованиям ВАК. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации Магкоева Т.Т.

Работа соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.3. Органическая химия, в частности, таким пунктам, как “развитие рациональных путей синтеза сложных молекул”, “выделение и очистка новых соединений”, “выявление закономерностей типа “структурасвойства””.

По актуальности темы, объёму и научной новизне полученных результатов диссертационная работа Магкоева Таймураза Тамерлановича “Синтез и превращения 2-(2-азидостирил)фуранов” полностью соответствует требованиям пп. 9-14 “Положения о порядке

присуждения ученых степеней”, утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Магкоев Таймураз Тамерланович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв ведущей организации подготовлен доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой органической химии Южного федерального университета Гулевской Анной Васильевной.

Отзыв заслушан и утверждён на семинаре кафедры органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Южный федеральный университет”. Протокол № 4 от 24.08.2026 г.

Я, Гулевская Анна Васильевна, даю своё согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.398.05 при ФГАОУ ВО “Северо-Кавказский федеральный университет”, и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Доктор химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия,
профессор,
заведующий кафедрой органической химии
ФГАОУ ВО “Южный федеральный университет”
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7.
+7 928 197 20 78
agulevskaya@sfedu.ru

—  Гулевская Анна Васильевна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”

Адрес: 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42.

Телефон: +7 (863) 218 40 00

Адрес электронной почты: info@sfedu.ru

Адрес официального сайта организации: www.sfedu.ru

