



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Таджикского

государственного педагогического
университета им. С. Айна,

Ибодуллозода А.И.

« 10 » 12 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расширенного заседания кафедры органической и биологической химии химического факультета Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айна на диссертационную работу Гулова Тоира Ёровича на тему: «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03-органической химии

Диссертация Гулова Тоира Ёровича на тему: «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте» выполнена в соответствии с планом НИР кафедры органической и биологической химии Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айна, проектом бюджетного распоряжения Республики Таджикистан по научным темам: «Разработка способов стерео селективного превращения арилциклопропанов и аллил бензолов в полифункциональные соединения». (№ государственной регистрации № ГР 0102ТД978), «Разработка способов стерео селективного превращения гем-дигалогенциклопропанов в 5-галогенизоксазолы» (№ государственной регистрации № ГР 0117 ТД 00801), указ Президента Республики Таджикистан от 31.01.2020 года об объявлении 2020-2040 годов «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» и договора о научном и учебном сотрудничестве между Таджикским государственным педагогическим университетом имени Садриддина Айна и химическим факультетом Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова от 2012 года.

Гулов Тоир Ёрович в 1990 году окончил химический факультет Таджикского государственного педагогического институт имени Т.Г. Шевченко с отличием. В 2000 г. защищал кандидатскую диссертацию на тему «Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов и превращения некоторых аддуктов реакции во фторсульфоновой кислоте» по специальности 02.00.03-органическая химия. Гулов Тоир Ёрович был докторантом кафедры органической и биологической химии Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айна. В настоящее время работает заведующим кафедры органической и биологической химии Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айна.

Научный консультант: доктор химических наук, член корреспондент Академия образования Таджикистана, профессор Бандаев С.Г.

Рецензенты диссертационной работы:

Мухидинов Зайниддин Камарович- доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ (Специальности 02.00.06- высокомолекулярные соединения) Тел: 934884883 E-mail: zainy@mail.ru

Джумаев Бахшуло Бокиевич- доктор биологических наук, член корреспондент НАНТ, старший научный сотрудник Института ботаники, физиологии и генетики растений НАНТ (специальность 03.01.04-биохимия)

Мабатқадамзода Кимё Сабзқадам- доктор химических наук, доцент кафедры неорганической химии Таджикского национального университета. (Специальности 02.00.01- неорганической химии) Тел: 93-543-65-03, kimyo84@mail.ru

Соответствие содержания диссертации избранной специальности.

Содержание выполненной диссертационной работы «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте» соответствует нескольким пунктам паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия: По п.1. Изучение строения и свойств органических соединений с помощью химических, физико-химических, физических методов исследования и теоретических расчетов. - глава 2.3.; По п.2. Изучение реакционной способности и механизмов реакций органических соединений. Теоретическое описание взаимосвязей между строением, свойствами и реакционной способностью органических соединений - главы 1.2.; По п. 3. Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования - глава 2.3.; По п. 6. Промышленная органическая химия и научные основы технологии органического синтеза - гл. 2.3.

По итогам обсуждения диссертационной работы на тему «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте» принято следующее заключение:

Оценка актуальности диссертационной работы.

Интерес, который вызывает у исследователей соединения этого класса, показывают, что указанные субстраты могут служить удобными исходными веществами в синтезе органических соединений самых различных классов. Это обусловлено не только поиском среди них практически важных веществ многоцелевого назначения, но и уникальным химическим поведением трехуглеродного цикла. Наиболее важными и практически ценными из найденных превращений следует признать трансформацию функционально замещенных арилциклопропанов под действием кислот непосредственно в азот и кислородсодержащие гетероциклические соединения.

Важное место в этом ряду занимает реакция меркурирования последних (реакция Левиной), завершающаяся образованием продуктов присоединения по малому циклу. В большинстве случаев в условиях реакции

меркурирования до наших исследований изучалось поведение арилзамещенных циклопропанов или циклопропенов, содержащих в ароматическом кольце и в малом цикле, кроме углеводородных радикалов, электронодонорные заместители. При этом основные вопросы были связаны с направлением раскрытия циклопропанового кольца, со стерическими результатами этого раскрытия и с выяснением механизма этой реакции. Очень мало уделялось внимания границам ее применимости в тонком органическом синтезе. Вместе с тем, изучение возможностей функционализации продуктов реакции меркурирования в применении к циклопропанам могло бы значительно расширить ассортимент реакций, применяемых в решении одной из главных задач органической химии - синтезе новых веществ с потенциально полезными свойствами.

Выполненная диссертационная работа является актуальной, направлена на решение фундаментальных проблем, выполнена на высоком научном уровне. Сделанные в работе выводы обоснованы различными физико-химическими методами исследований, а сама диссертационная работа является законченным научным исследованием.

Личное участие автора в получение результатов, изложенных в диссертации. Личное участие автора включает в себя поиск, анализ и обобщение научных данных по возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте, формулировка цели и задач исследования, разработка подходов к их решению, проведение интерпретации и обобщения полученных результатов, формулировании выводов. Все включенные в диссертацию результаты, получены автором либо самостоятельно, либо при его непосредственном участии на всех этапах исследования: проведении синтезов, обработке результатов, доказательстве структуры соединений, написание и оформлении публикаций, апробации результатов работы на международных, республиканских и вузовских конференциях.

Основные положения работы докладывались и публиковались в материалах международных и республиканских научно-практических конференциях:

а) международные: 2nd International Conference on Chemistry and Application-Doha-Qatar.-2003, материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты» (Душанбе -2006), материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» (Душанбе. -2011), материалы международной конференции «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения» (Душанбе. -2012), European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Austria, (Vienna -2014), сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе. -2018), международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности». Посвящается провозглашению

четвертой национальной цели, индустриализации страны и 25-летию создания кафедры «Металлургия» (Душанбе.-2021), материалы международной научно-теоретической конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии» (Душанбе. -2023), материалов международной научно практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» (Душанбе.-2023), материалы международной научно-практической конференции по теме “Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники” (Душанбе.-2023),

б) республиканские: результаты работы доложены и обсуждены на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни, Душанбе, 2000-2023г.; материалы республиканской конференции «Новые теоретические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (Душанбе. -2010), материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе. -2011), , материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе. -2012), материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан» (Душанбе. -2015), научная конференция, посвященная 70-летию проф. Юсупов З.Ю. Вестник национального университета Таджикистана (Душанбе 2017), материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологии в преподавании естественных дисциплин средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» (Душанбе.-2019), материалы республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» (Душанбе.-2020), материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе.-2023), материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (Душанбе.-2023),

Степень достоверности результатов проведенных исследований:

- получение воспроизводимых и точных экспериментальных результатов на основе исследований;
- окончательные исследования на основе математической и современной статистики;
- сравнение результатов с данными приведенной в литературе, и их соответствие;
- достоверности установленных теоретических закономерностей и основных выводов диссертационной работы с основами органической химии.

Полученные данные были предоставлены и обоснованы современными физико-химическими методами исследования, статистической обработкой результатов.

Контроль за чистотой исходных соединений и индивидуальностью выделенных продуктов реакций проводился методом ГЖХ, а также хроматографированием на пластинках с незакрепленным тонким слоем окиси алюминия (III-степен активности) и на пластинках Silufol-254. ГЖХ-анализ (кроме ртутьорганических соединений) проводился на приборе "Цвет-104" и "ЛХМ-8МД", длина колонки 3 м, диаметр 4 мм неподвижная фаза 5% силоксановый эластомер 8Е-30, на хроматоне М-АВ-DMCS, газ-носитель-гелий. Скорость подачи газа и температура анализа варьировались в зависимости от природы анализируемых соединений.

Спектры ПМР полученных в работе соединений сняты на приборах Varian N-60", "Briker AM-360", Varian XL-400" с рабочими частотами 60,360 и 400 МГц, соответственно, стандарт (внутренний или внешний)- ГМДС и ТМС. Спектры ЯМР ¹³С получены на приборе " Varian FT-80А" с рабочей частотой 20 МГц. Спектры ИК измеряли на приборах UR -20 и ИЛС-22 в вазелиновом масле или в пленке. Разделение смесей ртуть органических соединений и очистку последних проводили с использованием водной кремневой кислоты. Элюенты: хлористый метилен, хлороформ или четыреххлористый углерод.

Научная новизна исследования.

-Систематически изучена реакция меркурирования (реакция Левиной) арилированных циклопропанов, установлены особенности и закономерности ее протекания и определены границы её использования в органическом синтезе.

-Найдены новые эффективные системы сольвомеркурирования арилциклопропанов, содержащих заместители различной природы в ароматическом ядре или в малом цикле. Показано, что эти системы ("ацетат ртути + муравьиная кислота» или "нитрат ртути + уксусная кислота") обладают важными преимуществами перед использовавшимся до сих пор системами сольвомеркурирования: реакции с их использованием протекают значительно быстрее и с более высокими выходами, чем с участием солей ртути в применявшихся ранее растворителях (в этих условиях в реакцию вступают арилциклопропаны с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре, которые не активны в традиционно применявшихся системах меркурирования).

-Разработано новое направление в химии продуктов реакции арилциклопропанов с солями двухвалентной ртути, открывающее широкие возможности синтеза полифункциональных замещенных ароматических соединений, карбо- и гетероциклических соединений, таких как 3-винилбенз/с/изоксазолов, 1,2-дизамещенные циклобутаны с различными арильными и гетарильными заместителями, 1,4-бензодиазепин-2-оны с новыми комбинациями заместителей в диазепиноновом цикле.

-Установлено, что геометрические изомеры 1-алкил-2-арилзамещенных циклопропанов могут реагировать с ацетатом ртути "аномально". Вопреки существующему утверждению, что цис- изомеры дизамещенных циклопропанов

должны вступать в рассматриваемую реакцию значительно легче, получены доказательства обратной последовательности реагирования, транс-изомеры реагируют легче чем цис-изомеры.

-Показано, что взаимодействие о-нитрофенилциклопропанов с меркурацетатом в муравьиной кислоте протекает по двум направлениям: основное направление - это сопряженное меркурирование, в котором гомомеркуриниевый ион атакуется нуклеофилом среды (муравьиной кислотой) и минорное направление, в котором тот же гомомеркуриниевый ион способен стабилизироваться с участием внутреннего нуклеофила-нитрогруппы. Образовавшийся в результате этого циклический ион и является предшественником соединений, образующихся в результате модификации последних под действием кислот.

-Найдена новая реакция в ряду сольвоаддуктов арилциклопропанов одностадийная трансформация 1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркурпропан-1-олов и их формиатов под действием серной кислоты (или олеума) в неизвестные ранее β -меркурзамещенные 2-нитропропиофеноны. На основе указанных нитроацилбензолов разработан способ синтеза β -хлормеркурэтилбенз/с/изоксазолов.

-Впервые из соответствующих сольвоаддуктов 2-нитрофенилциклопропанов под действием сильных кислот (H_2SO_4 , $HFSO_3$) синтезированы соли N-оксо-2,1-бензизоксазолиния, содержащие ртутный остаток в своем составе. Установлено, что гетероциклические ионы этих солей устойчивы в сильноокислых средах настолько, что их строение можно изучать непосредственно методами ЯМР. Указанные ионы N-оксо-2,1-бензизоксазолиния, как оказалось, ответственны за формирование β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов и процессе превращения соответствующих меркур сольвоаддуктов под действием кислот.

Теоретическая ценность. Теоретическая значимость исследования заключается в разработке новых условий меркурирования арилциклопропанов, содержащих электрооакцепторных заместителей в ароматическом ядре, в изучении механизма меркурирования 1-алкил-2-арилциклопропанов и установление стереохимического результата превращения циклопропанов, в определении строения интермедиатов, которое в свою очередь зависит от природы растворителя и от влияния заместителей, находящихся как в ароматическом ядре, так и в малом цикле исходных субстратов, в изучении механизма одностадийной трансформации орто-нитрозамещенных хлормеркурпропанолов и их формиатов в 3-меркурированные орто-нитропропиофеноны, являющиеся представителями неизвестного ранее класса металлизированных нитроацилбензолов, в кислотно-катализируемой циклизации β -хлормеркур-2-нитропропиофенонов, которые могут служить методом синтеза полизамещенных бенз[с]изоксазолов, содержащих металлоорганическую функцию в боковой цепи. Найдено, что при взаимодействии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с $HFSO_3$ наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, возникновение новых циклических фторсульфонатов.

Практическая ценность. Разработаны новые условия сольвомеркурирования арилциклопропанов, позволяющих синтезировать меркурисольвоаддукты из субстратов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре и в малом цикле. На основе впервые систематически изученной реакции исходных функционализированных фенил- и бензилциклопропанов с солями ртути предложен общий и эффективный метод синтеза широкого ассортимента γ -меркурированных спиртов и эфиров с различными функциональными заместителями и выявлены новые варианты и схемы их синтетического использования.

Экспериментально установлено, что цис-1,2-дизамещенные циклопропаны вступают в реакцию Левиной с меньшей скоростью, чем соответствующие им транс-изомеры. Последнее может быть использовано как метод получения чистых цис-1,2-дизамещенных циклопропанов. Установлены закономерности хода реакции, определена ее стереохимия и показана зависимость стереохимии от строения субстрата и от природы имеющихся в нем заместителей.

Проведено систематическое изучение строения циклических ионов 2,1-бензизоксазолиния и 2,1-бензоксазиния, возникающих из сольвоаддуктов ортонитрофенилциклопропанов в растворах сильных протонных кислот и определены ЯМР - критерии отнесения ионов к тому или иному типу.

Впервые показано, что ионы 2,1-бензизоксазолиния, содержащие ртутный остаток, в условиях реакции легко превращаются в соответствующие неметаллированные ионы 2,1-бензизоксазолиния и 2,1-бензоксазиния.

При взаимодействии 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с HFSO_3 на кинетически контролируемой стадии в преобладающем количестве образуются фторсульфонаты. По мере выдерживания этих ионов в HFSO_3 при 20°C наблюдается аниотропные превращения последних и, как следствие, превращение циклических фторсульфонатов. Полное аниотропное превращение фторсульфонатов осуществляется за 84 часа с момента растворения 1-(2-нитрофенил)- и 1-(4-бром-2-нитрофенил)-3-бромпропанолов, или их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте.

На основе аддуктов сольвомеркурирования орто-нитрофенилциклопропанов в муравьиной кислоте, разработаны новые методы синтеза труднодоступных бенз[с]изоксазолов, орто ациланилинов, 1,4-бензодиазепинонов - важных полупродуктов для тонкого органического синтеза и для получения биологически активных соединений.

Разработан общий универсальный подход к получению, очистке, определению стереохимических параметров большого ряда винилбенз/с/изоксазолов и бенз/с/изоксазолилциклобутанов, которые могут найти практическое применение.

Цель исследования. Цель данной работы состоит в изучении и совершенствовании реакции оксимеркурирования 1-замещенных-2-арилциклопропанов для получения новой информации о том, какие факторы и в какой степени влияют на протекание реакции, а также получении достаточных

данных о механизме этой реакции: о строении интермедиатов, отвечающих за конечный результат реакции и о стереохимии присоединения солей ртути к циклопропану. Важным аспектом исследования в этом случае стало выяснение возможностей синтетического использования аддуктов реакции для получения сложных органических молекул, получение которых иными путями представляется весьма сложным. Особое внимание уделялось возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования арилциклопропанов и изучении их реакционной способности в кислотнo-катализируемых реакциях как нитрозирующими реагентами.

По материалам диссертации опубликованы 60 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, включенных в базу данных Scopus и Web of Science, 20 статей в журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией при Президенте Республики Таджикистан; 35 научные работы, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций и симпозиумов, защищены 2 малых патента. Имеется акт биологического испытания транс-1,2-Бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бенздиазопин-2-он-5-ил)циклобутана и акт об изучении аллергенных свойств 3-бром-1-(2-нитрозофенил)пропан-1-он (доклиническое исследование)

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах,

рекомендованных ВАК при Президента Республики Таджикистан

[1-А]. Гулов, Т.Ё. Стереохимия раскрытия циклопропанового кольца солями ртути в 1-алкил-2-арилциклопропанах /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Вестник педагогического университета –Душанбе 1995, №3-4. -С. 18-23

[2-А]. Гулов, Т.Ё. β-замещение орто-нитрозопропиофеноны в синтезе бенз[с]изоксазолов. / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Ю. Эшназаров, Т.Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. -Душанбе 1995. Том XXXVIII, №3, -С. 25-30

[3-А]. Гулов, Т.Ё. Необычно лёгкая реакции дегидрогалогенирования 3-(β-галоген этил)бенз[с] изоксазолов / С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Т.Ё. Гулов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 1997, -Том XL, №11-12. -С. 32-35

[4-А]. Гулов, Т.Ё. Циклические ионы из 1-(2-нитрофенил)-2-метил-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета -Душанбе 1998, №3. -С. 96-102

[5-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-(2 Нитрофенил)-2-Метилциклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник педагогического университета –Душанбе 2000, №3. -С. 33-38

[6-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил -2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов / С.Г. Бандаев, Т. Ё. Гулов //Доклады академии наук Республики Таджикистан. –Душанбе 2001. -Том XLIV, № 11-12. -С.50-58

[7-А]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурирования арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского

государственного педагогического университета имени С. Айни – Душанбе 2010, №2/36. - С. 52-62

[8-А]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,2-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата / Т. Гулов, А. Баркан, С. Мочалов, С. Бандаев // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни – Душанбе 2011, № 2.- С.36-42

[9-А]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркурсолювоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – Душанбе 2011, -Том 54, №11. -С.7-14

[10-А]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник Таджикского национального Университета. – Душанбе 2011, №4 (68). -С.18-22

[11-А]. Гулов, Т.Ё. Превращения 2,4-дигалоген-1-бензилциклопропанов под действием меркурацетата. / Т.Е. Гулов, А.И. Баркан, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни – Душанбе 2011, № 4. -С. 56-62

[12-А]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции сольвомеркурирования /Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов // Вестник Московского государственного университета. -Сер.2 хим. -2012. -Т 53. -№ 3. -С. 181-186 Gulov T.E. Benzylcyclopropanes in solvomercuration reaction /E.V. Trofimova, T.E. Gulov, A.N. Fedotov, S.G. Bandaev, S.S. Mochalov //в журнале *Moscow University Chemistry Bulletin*, издательство *Allerton Press Inc. (United States)*, -Том 67. -№ 3. -С. 122-126.

[13-А]. Гулов, Т.Ё. Синтез и кислотно-катализируемые превращения меркурсолювоаддуктов 2-нитробензилциклопропана. Первые стабильные металлированные ионы 3, 4-дигидро-N-оксо-2,1-бензоксазиния. / А.Н. Федотов, Е.В. Трофимова, Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, С.С. Мочалов, Н.С. Зефирова // Журнал органической химии, издательство Наука (СПб.). -2013, -Том 49. -№ 10. -С. 1554-1562. **Gulov T.E.** Synthesis and Acid-Catalyzed Transformations of Mercurial Solvent Adducts of 2-Nitrobenzylcyclopropane. First Stable Metalated 3,4-dihydro-N-Oxo-2,1-benzoxazinium Ions /A.N. Fedotov, E.V. Trofimova, T.E. Gulov, S.G. Bandaev, S.S.Mochalov, N.S. Zefirov //в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry*, издательство *Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation)*, Том 49, № 10, с. 1534-1541.

[14-А]. Гулов, Т.Ё. Транс-1,2-бис(1,3-дигидро-2Н-1,4-бензодиазепин-2-он-5-ил)цикло-бутан – новый димер бензодиазепинона с цикло бутановой связкой / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия, издательство Издательский дом МГУ (Москва). -2015. -Том 56. -№ 1. -С. 41-43. **Gulov, T.I.** et al. trans-1,2-Bis(1,3-dihydro-2H-1,4-benzodiazepin-2-one-5-yl)cyclobutane: a new dimer of

benzodiazepinone with a cyclobutane linker./ S.G. Bandaev, T.I. Gulov, A.N. Fedotov, S.S. Mochalov //Moscow Univ. Chem. Bull. 70, 40–42 (2015).

[15-A]. Гулов, Т.Ё. 1-Метил-2-(о-нитрофенил)циклопропаны в реакции меркурирования / Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Вестник Таджикского национального Университета. –Душанбе 2016, № 1/4(216). - С.175-180, ISSN 2413-452X

[16-A]. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2018, № 1 (1).- С.129-133, ISSN2707-9996

[17-A]. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркурсульвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитро-фенил)циклопропанов /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов // Вестник Таджикского национального Университета, серия естественных наук --Душанбе 2019, №2, -С. 224-230, ISSN 2413-452X

[18-A]. Гулов, Т.Ё. Бромпропанолаы из меркурсульвоаддуктов орто-нитрофенилциклопропанов и их превращения во фторсульфонової кислоте / Т.Ё. Гулов, Ш.А. Фозилова, С.Г. Бандаев, Х.Ю. Курбонова // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2019, № 2.- С. 153-159

[19-A]. Гулов, Т.Ё. Меркурированные 7-нитро-6-циклопропилметил-1,4-бензодиоксана и превращение продуктов реакции во фторсульфонової кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни –Душанбе 2021, №1. - С. 224-230

[20-A]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращения 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолаы и их сложных эфиров во фторсульфонової кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д. С. Муродов // Журнал органической химии -2021, №10. -С.1474-1481. doi 10.31857/ S0514749221100141. **Gulov T.E.** Anion tropic Rearrangements of 3-Bromo-1-(2-nitrophenyl)propan-1-ols and Their Esters in Fluor sulfonic Acid / S. G. Bandaev, T. Y. Gulov, D. S. Murodov // в журнале *Russian Journal of Organic Chemistry* Published: 06 December 2021 Volume 57, pages 1656–1661

[21-A]. Гулов, Т.Ё. Меркурсульвоаддукты из 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов и их превращения во фторсульфонової кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, Д.С. Муродов, Д. Н. Кабиров //Иzv. вузов. Химия и хим. технология. -2023. –Том 66. -Вып. 6. -С. 13-22.

[22-A]. Гулов, Т.Ё. Гузаришнои химиявии хоси протоннои алифаті ¹H ва лағзишнои химиявии хоси атомнои ¹³C-и занљири алифатии N-оксо-3-алилбенз[2,1]фторсулфонатнои изоксазолини металлонидашуда ва металлонидашуда дар муъити кислотаи фторсулфонат / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни. –Душанбе 2023, №2. - С. 72-79

[23-А]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амин-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте / Т.Ё. Гулов // Вестник педагогического университета. Издание Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддин Айни – Душанбе 2023, №2. - С. 80-87

[24-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование нитробензилциклопропанов. / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев // Вестник педагогического университета серия естественных наук – Душанбе-2024, №2- 3(22-23), -С.60-65

[25-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование п-алкилзамещенных бензилциклопропанов / Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Х. Алишер // Вестник Дангаринского государственного университета. Серия естественных наук – Дангара-2024, № 1 (27), -С. 121-128

В других журналах

[26-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, Х.Ю. Курбонова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. -Душанбе 2005, № 1. -С.18-24

[27-А]. Гулов, Т.Ё. Аддукты сольвомеркурирования 2-нитрофенилциклопропанов в син-тезе 1,2-бисгетероциклилциклобутанов. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы -Душанбе 2009, № 2. -С.64-67

[28-А]. Гулов, Т.Ё. О механизме фотохимического превращения 3-винилбенз[с]-изоксазолов в 1,2-бисгетеросиклилциклобутаны / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов, С. Мочалов, А. Касирова //Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2010, № 1. -С.73-76

[29-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирования 1-метил-2-(о-нитрофенил)циклопропанов ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Е. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев// Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2019, № 1. -С. 31-39

[30-А]. Гулов, Т.Ё. Аниотропные превращение в ряду фторсульфонатов N-оксо-3-((2-бромэтил)-[2,1]-бензизоксазолиния./Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш. Фозилова // Таджикское отделение международной Академии наук высшей школы. –Душанбе 2020, №1.- С.157-161

Патенты

[31-А]. Гулов, Т.Ё. Тарзи носил кардани транс-1,2-Бис-(бенз[с]изоксазолил-3)сиклобутаньо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЉТ, ТЈ № 385. 2010.

[32-А]. Гулов, Т.Ё. Тарзи носил кардани 3-винилбенз[с]изоксазолньо. /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // Патенти ЉТ, ТЈ № 386. 2010.

Статьи в материалах конференции

[33-А]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации фенилциклопропанов на основани их физических констант. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы научно-практической конференции по «Теплофизическим свойствам жидкостей и газов». –Душанбе 1993. -С. 26-28

- [34-А]. Гулов, Т.Ё. Установление конфигурации 1,2-дизамещённых циклопропанов методом ЯМР. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С. 54-59
- [35-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-алкил-2-арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник статей посвященной «70-летию города Душанбе». -Душанбе 1994. -С.60-65
- [36-А]. Гулов, Т.Ё. Синтез β-галоген-2-нитропропиофенонов. /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев // Материалы международные конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». –Душанбе 1996. -С. 96
- [37-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 1-метил-2-(орто-нитрофенил)циклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции посвященной «5-ой годовщине независимости Республики Таджикистан». –Душанбе 1996. -С.21-24
- [38-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 2-метил-1-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур 1-формилоксипропанов/С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международная конференция «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». –Душанбе 2006. -С.77-79
- [39-А]. Гулов, Т.Ё. Механизм и стереохимия раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании арилциклопропанов /С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской конференции «Новые теоретические исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». –Душанбе 2010 -С. 13-25
- [40-А]. Гулов, Т.Ё. Кислотно-катализируемые превращения меркурисольвоаддуктов 2-нитробензилциклопропанов. /Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» -Душанбе 2011. -С. 48-53.
- [41-А]. Гулов, Т.Ё. Гетероциклические ионы из 1-метил-2-(2-нитрофенил)-3-хлормеркур-1-формилоксипропанов./Т.Ё. Гулов, С. Бандаев //Материалы международную конференцию «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения». -Душанбе 2012. -С.48-53
- [42-А]. Гулов, Т.Ё. Бензилциклопропаны в реакции меркурирования /Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, -Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. –Душанбе 2011. - С. 101-103.
- [43-А]. Gulov, T.Yo. Heterocyclic Ions from 2-Methyl-1-(2-Nitrophenyl)-3-chloromercurio-1-formiloxopropanes /Gulov, T.Yo, Bahdaev C.G. //2nd International Conference on Chemistry and Application -Doha – Qatar. -2003. December 6-9.
- [44-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование 6-(пара-метоксибензоил) амино-7-циклопропил-1,4-бензодиоксана. /Т.Ё.Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Таджикский

технический Университет имени академика М.С. Осими 2011. –Душанбе - С.104-105.

[45-А]. Гулов, Т.Ё. Присоединение солей ртути по двойной связи и возможности использования этой реакции в органическом синтезе / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды». Душанбе 2013, -С. 125-130

[46-А]. Gulov T.Y. Mercuration of 1-alcyl-2-arylcyclopropanes. / T. Gylov, S. Bandaev, C. Mochalov //European Conference on innovations in Technical and Natural Sciences -Avstria, -Vienna 2014. -P. 199-204

[47-А]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования бензилциклопропанов. / Т.Ё. Гулов, Е.В. Трофимова, А.Н. Федотов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев //Материалы республиканской конференции «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан». -Душанбе 2015. -С. 111-114

[48-А]. Гулов, Т.Ё. 1-метил-2-(о-нитрофенил) циклопропан в реакции меркурирования / Т.Ё. Гулов, С.С. Мочалов, С.Г. Бандаев // Научная конференция, посвященная «70-летию проф. Юсупов З.Ю». -Вестник Таджикского национального Университета -2017. -С. 175-181

[49-А]. Гулов, Т.Ё. Новое о механизме меркурирования 1-метил-2-(2-нитрофенил)цикло-пропанов. / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» –Душанбе. -2018. -С. 229

[50-А]. Гулов, Т.Ё. Синтез β-галоген-2-нитрозопропиофенонов. Бандаев С., Гулов Т.Ё. //Маводҳои конференсияи ҷумҳуриявӣ «Таъкиќи таълими тафриќа» Душанбе 2019. С.146-147

[51-А]. Гулов, Т.Ё. Меркур сольвоаддукты орто-нитрофенилциклопропанов в реакции бромдемеркурирования /Т.Ё., Гулов, Бандаев С.Г. // Материалы республиканской конференции Исследования дифференцированного образования -Душанбе -2019. -С.148-150

[52-А]. Гулов, Т.Ё. Бромдемеркурирование меркур сольвоаддуктов 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропанов /Т.Е. Гулов, С.Г. Бандаев, Д.С. Муродов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Применение инновационных технологии в преподавании естественных дисциплин средне общеобразовательных школах и высших учебных заведениях» -Душанбе -2019. -С.130-134

[53-А]. Гулов, Т.Ё. Получение бромпропанолов из меркур сольвоаддуктов орто-нитро-фенилциклопропанов и их превращения во фторсульфоновой кислоте / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев, Ш.А. Фозилова // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан» -Душанбе -2020. –С. 45-48

[54-А]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействии 1-(2- нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров с FSO₃H / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы

металлургической промышленности». Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2021. –С. 145-149

[55-А]. Гулов, Т.Ё. Сольвоаддукты ртути, полученные из 1-метил-2-(2-нитрофенил)циклопропана, и их превращения в среде фторсульфокислоты / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов // //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». -Душанбе -2023. -С. 227-234.

[56-А]. Гулов, Т.Ё. Сольвомеркурирования 7-(4-метоксибензоил)амино-6-циклопропил-метил-1,4-бензодиоксана ацетатом ртути в муравьиной кислоте./Т.Ё. Гулов //Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». Душанбе 2023. -С. 277-284

[57-А]. Гулов, Т.Ё. Специфические химические переходы алифатических протонов ^1H и специфические химические сдвиги атомов ^{13}C алифатической цепи N-оксо-3-алкилбенз [2,1] металлизированных и неметаллизированных фторсульфонатов изоксазолина в среде фторсульфоновой кислоты. / Т.Ё. Гулов, С.Г. Бандаев //Материалы международной научно-теоретической конференции по теме «Развитие химической науки, технологии и экологии» Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. – Душанбе. -2023. -С. 28-33

[58-А]. Гулов, Т.Ё. О-нитрозамещенные циклопропилметил-1,4-бензодиоксан в реакции меркурирование / Т.Ё. Гулов //Материалов международной научно- практической конференции на тему «Использование современных методов обучения в образовательных учреждениях: Проблемы и перспективы» Таджикский национальный Университет. –Душанбе -2023. – С. 316-319.

[59-А]. Гулов, Т.Ё. Меркурирование бензилциклопропанов / Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции по теме «Актуальные проблемы точных наук при подготовке высококвалифицированных специалистов в области образования, науки и техники». Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни. -Душанбе-2023. –С. 141-143

[60-А]. Гулов, Т.Ё. Взаимодействие 4,5-диметокси-2-нитробензилциклопропана с ацетатом ртути в среде муравьиной кислоте / С.Г. Бандаев, Т.Ё. Гулов //Материалы международной научно-практической конференции на тему «Роль химии и химической промышленности в индустриализации Таджикистана» Таджикский технический Университет имени академика М.С. Осими. -Душанбе 2024. –С. 251-257

Диссертационная работа Гулова Тоира Ёровича на тему: «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте» рекомендуется для защиты на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 –органическая химия.

При голосовании по данному вопросу в общей численности на заседании присутствовало 30 человек. Результаты голосования «За» - 30 чел., «Против» - нет, «Воздержавшихся» - нет.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры органической и биологической химии химического факультета Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни от 07.12.2024 года, протокол № 4, диссертационная работа рекомендуется к следующему этапу экспертизы.

На основании выше изложенного:

ПОСТАНОВИЛИ:

1. Считать, что представленная диссертационная работа Гулова Тоира Ёровича на тему: «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте» обобщает самостоятельные исследования автора и является завершённым научным трудом, предъявляемым ВАК при Президенте Республики Таджикистан к докторским диссертациям.
2. Утвердить решение расширенного заседания кафедры органической и биологической химии химического факультета Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни и рекомендовать к защите диссертационную работу Гулова Тоира Ёровича на тему: «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия в соответствующий диссертационный совет.

Председатель, доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры общей биологии и методика преподавания биология, проректор по воспитательных работа Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни, профессор



Назарзода Н.Н.

Секретарь, кандидат химических наук, заведующий кафедрой химических технологии и экологии Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни, доцент



Усмонов М.Б.

Подпись д.с.н., профессора Назарзода Н. и к.х.н., доцента Усмонова М. заверяю:
начальник отдела кадров и специальных работ
Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни



09.12.2024

Мустафозода А.