

О Т З Ы В

Финько Александра Валериевича

кандидата химических наук, доцента кафедры органической химии
химического факультета Московского Государственного Университета
им. М.В. Ломоносова

на автореферат диссертации Аверочкина Глеба Михайловича на тему:
«Систематическое исследование реакций циклоприсоединения с участием
производных

5-гидроксиметилфурфурола», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

В последнее десятилетие в органическом синтезе и химическом производстве становятся все более востребованы технологии переработки возобновляемых источников углерода, взамен традиционных ископаемых: нефти, природного газа и других. При этом самым масштабным возобновляемым источником углерода является растительная биомасса, годовое воспроизведение которой более чем достаточно для удовлетворения потребностей человечества. Главным препятствием на пути к использованию лигноцеллюлозы в производственных цепочках является высокое содержание атомов кислорода, в то время как химическая промышленность основана на углеводородных строительных блоках. С помощью кислотно-катализируемой дегидратации разнообразные природные олиго- и полисахариды могут быть селективно трансформированы в фурановые соединения, фурфурол или 5-(гидроксиметил)фурфурол (ГМФ). Фурфурол уже производится десятками килотонн в год и нашел свою нишу в химическом производстве. 5-Гидроксиметилфурфурол обладает дополнительной гидроксиметильной группой, которая является одновременно и его преимуществом, и недостатком. С одной стороны, гидроксиметильная группа обладает высоким синтетическим потенциалом, и поэтому в год выходит около 1000 статей на тему трансформаций ГМФ. С другой стороны, из-за гидроксиметильной группы ГМФ обладает

невысокой стабильностью в кислотных условиях, что затрудняет его масштабное производство.

Целью работы заявлено исследование реакций циклоприсоединения производных ГМФ и различных диенофилов. В первой части работы разнообразные производные ГМФ были опробованы в реакции с диметил ацетилендикарбоксилатом. Была проанализирована взаимосвязь структуры фуранов с их реакционной способностью. Было выявлено, что наиболее подходящими являются производные 2,5-бис(гидроксиметил)фурана, в которых диеновая система электронов наименее дезактивирована. В то же время, удалось выяснить, что стерическая загруженность функциональных групп не вносит больших изменений в активность, что является ценным наблюдением. Также, была продемонстрирована применимость полученных 7-оксанорборнадиенов в качестве прекурсоров фенолов и бензолов. В то время как трансформация в фенол не атом-экономична и, по всей видимости, не универсальна, реакция восстановления нонакарбонилом дизелеза представляет большую ценность.

Во второй части работы были синтезированы разнообразные димерные производные ГМФ, которые позволили направить реакцию с алкинами по другому пути: двухстадийному каскадному циклоприсоединению. В этой реакции за одну стадию были получены производные диэпоксинафталина, обладающие большим количеством функциональных групп. Полученные полициклы характеризуются большей молекулярной сложностью, чем 7-оксанорборнадиены, при той же синтетической доступности. Были реализованы два режима процесса: при термодинамическом и кинетическом контроле. При этом, продукты кинетического контроля перегруппировываются в продукты каскадной реакции при нагревании, что говорит в пользу большей термодинамической стабильности последних.

В ходе работы соискатель подобрал условия для конверсии 7-оксанорборнадиена в фенол. При этом механизм этого превращения неочевиден. К сожалению, в диссертации не приведен предполагаемый механизм данной реакции.

При варьировании структуры мономерных фуранов было испытано ограниченное количество фуранов с одной электроноакцепторной и одной

нейтральной функциональной группой. Это позволило бы лучше очертить границы перехода от фуранов с отсутствующей реакционной способностью к фуранам, для которых изучаемая реакция проходит с высокими выходами.

Работа не лишена замечаний (опечатки, грамматические ошибки, пунктуационные ошибки и др.), но их наличие не снижает ценности и актуальности выполненного соискателем исследования.

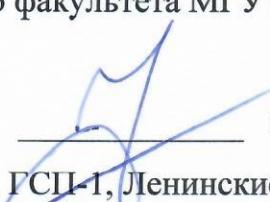
Диссертационная работа Аверочкина Г. М. представляет собой исследование, которое по актуальности поставленных задач, теоретической и практической значимости, объему выполненных исследований соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Аверочкин Глеб Михайлович, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

10 февраля 2023 г.

Доцент кафедры

органической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

к.х.н., доцент

 Финько Александр Валериевич

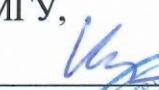
Почтовый адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

тел. +7(965)4269911

e-mail: finko.alexander@gmail.com

И.о. декана химического факультета МГУ,

д.х.н., профессор

 Карлов Сергей Сергеевич

