

ОТЗЫВ

Зубкова Фёдора Ивановича

кандидата химических наук, доцента кафедры органической химии

Российского университета дружбы народов

на автореферат диссертации Карлинского Богдана Яновича на тему: «Pd- и Cu-катализируемая функционализация 2,5-дизамещенных фуранов – ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия.

В условиях ожидающегося к концу 21 века постепенного отказа человечества от разработки невозобновляемых источников органического сырья, фуран и его простейшие производные (фурфурол, пироглизиновая кислота, 5-гидроксиметилфурфурол - ГМФ), доступные путём дегидратации-циклизации маловостребованных пентозо- и гексозосодержащего растительного материала, являются одними из наиболее перспективных синтетических платформ будущего. В этой связи разработка препаративных методов модификации простейших моно- и дизамещённых фуранов является актуальной проблемой, позволяющий в перспективе решать вопросы синтеза и производства на их основе неограниченной номенклатуры практически полезных продуктов. Именно в русле этой тенденции лежит главный посыл диссертационного исследования Карлинского Б. Я.

В работе исследованы методы палладий-катализируемого арилирования 5-гидроксиметилфурфуrolа, 2,5-дифурилдикарбоновой кислоты, 2,5-диформилфурана, 5-метилфурфуrolа, и др., что позволило получить представления о реакционной способности этого класса гетероциклов в реакциях арил-арил сочетания. Помимо этого, на базе ГМФ был получен соответствующий азид **33**, который оказался перспективным исходным для синтеза 1-фурурилзамещённых 1,2,3-триазолов.

Несмотря на то, что эффективный метод получения простейшего азида **33**, исходя из ГМФ, был предложен 10 лет назад (*Green Chem.*, 2011,13, 40-41), его синтетический потенциал фактически (*Eur. J. Med. Chem.* 2019, 173, 63) был изучен лишь диссертантом и его научной группой (*Synthesis* 2019, 51,1235; *Green Chemistry*, 2019, 21, 3464; *J. Org. Chem.* 2021, 86, 11456). Вероятно, цитированные работы откроют новое направление в переработке гексозосодержащих отходов сельского хозяйства. Интересным субстратом с этой точки зрения является азидоацетилен **51** – линкер, позволяющий методами клик-химии присоединять к нему сразу два необходимых билдинг-блока. К сожалению, вещество оказалось нестабильным при хранении и диссертантом была исследована лишь его

полимеризация. Заметим, что, проблемой для широкого внедрения “ платформы будущего” – ГМФ в синтетические цепочки, до сих пор остаётся отсутствие рентабельных методов его производства.

По содержанию реферата возникают вопросы, нуждающиеся в пояснениях.

1. Автор полагает, что именно *моноарилзамещённые* фураны **4-16** являются целевыми продуктами Pd-катализируемого арилирования (схема 3). Симметрично замещённые 3,4-диарилфураны такого типа рассматриваются как побочные, хотя выглядят не менее интересными строительными блоками для постмодификаций. Осуществлялись ли попытки направленного синтеза 3,4-диарилфуранов типа **5**? Если нет, то по какой причине?

2. В общем, применение тяжёлых металлов в качестве катализаторов и сокатализаторов арилирования ДФФ и его аналогов (схема 5), использование галогеносодержащих реагентов и растворителей, процессы экстракции и хроматографического разделения смесей, во многих случаях низкие выходы целевых продуктов плохо вяжутся с концепцией зелёной химии и устойчивого развития, постулированной Карлинским Б. Я. на странице 3 автореферата (актуальность). Почему в качестве цели выбран синтез именно 3-арилзамещённого ДФФ и его аналогов (а не алкилирование, например)? Чем интересны продукты превращений на схемах 3-5? Их дальнейшие превращения, физико-химические и биологические свойства диссертантом не исследовались.

Подытоживая написанное, диссертационная работа Карлинского Б. Я. представляет собой исследование, которое по актуальности поставленных задач, теоретической и практической значимости, объёму выполненных исследований, соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Карлинский Богдан Янович – заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Доцент кафедры органической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов, кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Зубков Фёдор Иванович



21 ноября 2021 года

Почтовый адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

Телефон: +7 916 142 03 86

Адрес электронной почты: fzubkov@sci.pfu.edu.ru

