

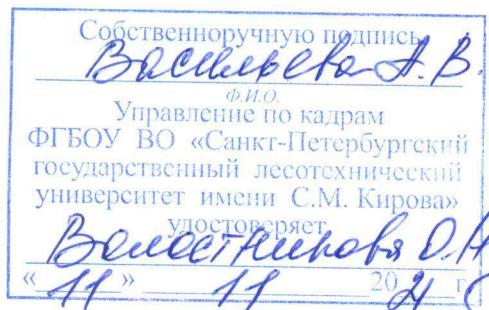
Директору федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Институт  
органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
академику РАН, д.х.н. Егорову Михаилу  
Петровичу

Я, Васильев Александр Викторович, д.х.н., проф., согласен быть  
официальным оппонентом диссертационной работы Карлинского Богдана  
Яновича на тему **«Pd- и Си-катализируемая функционализация  
2,5-дизамещенных фуранов – ценных продуктов конверсии возобновляемой  
растительной биомассы»**, представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия в  
диссертационный совет 24.1.092.01 при ФГБУН «ИОХ РАН».

Доктор химических наук, профессор,

директор Института химической переработки  
биомассы дерева и техносферной безопасности  
СПбГЛТУ им. С. М. Кирова

Васильев А. В.



## **Сведения об официальном оппоненте**

**1.ФИО оппонента:** Васильев Александр Викторович

**2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация:**д.х.н., профессор, 1.4.3 (02.00.03) – Органическая химия

### **3.Список основных публикаций оппонента:**

1. Golushko A.A., Khoroshilova O.V., Vasilev A.V. Synthesis of 1,2,4-oxadiazoles by tandem reaction of nitroalkenes with arenes and nitriles in the superacid TfOH. *Journal of Organic Chemistry*, 2019, V. 84, N. 11, P. 7495-7480.
2. Zerov A.V., Bulova A.A., Khoroshilova O.V., Vasilev A.V. TfOH-promoted transformations of TMS-ethers of diarylsubstituted CF<sub>3</sub>-allyl alcohols with arenes into CF<sub>3</sub>-indanes. *Organic Chemistry Frontiers*, 2019, V. 6, P. 3264 - 3268.
3. Devleshova N.A., Lozovskiy S.V., Vasilev A.V. Reactions of alkyl 4-hydroxybut-2-ynoates with arenes under superelectrophilic activation with triflic acid or HUSY zeolite: alternative propargylation or allenylation of arenes, and synthesis of furan-2-ones. *Tetrahedron*, 2019, V. 75, N. 39, P. 130517-130529.
4. Aleksandrova M.I., Ivanov A.Yu., Dilman A.D., Vasilev A.V. Electrophilic activation of 1-aryl-3-bromo-2,2-difluoropropan-1-ones by triflic acid in reactions with arenes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2019, V. 75, N. 34, P. 5905-5911.
5. Zaitceva O.A., Beneteau V., Ryabukhin D.S., Louis B., Vasilev A.V., Pale P. Zeolite-promoted synthesis of coumarins and thiocoumarins. *ChemCatChem*, 2020, V. 12, N. 1, P. 326-333.
6. Khoroshilova O.V., Vasilev A.V. Generation and NMR study of short-lived and reactive trifluoroalkyl carbocations of the α-halogenothiophene series in Brønstedsuperacids: reactions of the cations with arenes. *Journal of Organic Chemistry*, 2020, V. 85, N. 9, P. 5872-5883.
7. Lozovskiy S.V., Vasilev A.V. Catalyst-free preparation of perfluoroalkyl-phosphoryl substituted furans from 1-perfluoroalkyl 1,3-diketones in two steps. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2020, V. 362, N. 15, P. 3121-3125.

8. Igushkina A.V., Golovanov A.A., Boyrskaya I.A., Kolesnikov I.E., Vasilyev A.V. Stereoselective synthesis of multisubstituted cyclohexanes by reaction of conjugated enynones with malononitrile in the presence of LDA. *Molecules*, 2020, V. 25, N. 24, P. 5920.
9. Zerov A.V., Boyarskaya I.A., Khoroshilova O.V., Lavrentieva I.N., Slita A.V., Sinegubova E.O., Zarubaev V.V., Vasilyev A.V. TfOH-promoted reactions of TMS-ethers of CF<sub>3</sub>-pentenynoates with arenes. Synthesis of CF<sub>3</sub>-substituted pentenyne, indenes, and other carbocyclic structures. *Journal of Organic Chemistry*, 2021, V. 86, N. 2, P. 1489-1504.
10. Zalivatskaya A.S., Golovanov A.A., Boyarskaya I.A., Kruykova M.A., Khoroshilova O.V., Vasilyev A.V. Triflic acid promoted transformations of linear-conjugated enynones and their reactions with arenes. Synthesis of dihydropyranones, conjugated dienones, and indanes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, N. 18, P. 2634-2649.

**4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова"

**5. Занимаемая должность:** директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности

д.х.н., проф., директор Института  
химической переработки биомассы дерева  
и техносферной безопасности  
СПбГЛТУ им. С. М. Кирова



Васильев А. В.

Собственноручную подпись	
<u>Васильев А. В.</u>	
Ф.И.О.	
Управление по кадрам	
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»	
Удостоверяет	
« 11 »	11 2021 г.

Бондарь О. А.

## **Отзыв официального оппонента**

доктора химических наук, профессора Васильева Александра Викторовича  
на диссертационную работу Карлинского Богдана Яновича  
«Рd- и Си-катализируемая функционализация 2,5 дизамещенных фуранов – ценных  
продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.3– Органическая химия

Вопросы химической переработки возобновляемых древесных и растительных ресурсов были, есть и будут актуальными для жизни и развития человечества на Земле! В настоящее время особое внимание уделяется синтезу новых веществ и материалов из «соединений-платформ» фуранового ряда – фурфуrolа, 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), 2,5-диформилфурана (2,5-ДФФ), 2,5-фурандикарбоновой кислоты (2,5-ФДК), получаемых из природных полисахаридов (пентозанов, целлюлозы, крахмала). В связи с этим *актуальность работы* Карлинского Б.Я. обусловлена важностью разработки методов синтеза новых производных фурана на основе превращений 2,5-дизамещенных фуранов.

В литературном обзоре диссертации подробно рассмотрены вопросы, касающиеся конверсии природных углеводов в «соединения-платформы» – 5-ГМФ, 2,5-ДФФ, 2,5-ФДК. Кроме этого, приведены литературные данные по синтезу биологически активных препаратов из 5-ГМФ, а также по получению полимерных материалов из фурановых соединений. Отдельные разделы литературного обзора посвящены анализу сведений по катализитической С–Н функционализации и «клик-реакциям». Эти разделы связаны с вопросами исследуемыми в данной диссертации. На основании анализа литературных данных диссертант делает обоснованный вывод о недостаточной разработанности реакций катализитической С–Н функционализации фуранового кольца, а также о необходимости синтеза азид-алкинового производного фурана для дальнейшего получения из него полимера. Что и было успешно реализовано в данной диссертации.

Первая часть диссертации посвящена изучению Рd-катализируемой С–Н функционализации 2,5-ДФФ при взаимодействии с иодаренами. Карлинским Б.А. проведена большая работа по оптимизации условий этой реакции: сокатализатор, основание, время, температура. В итоге найдены подходящие условия для арилирования 2,5-ДФФ иодаренами под действием  $Pd(OAc)_2$ ,  $Cu_2O$ ,  $NaOAc$ . Это позволило получить целую серию 3-арилфуран-2,5-дикарбальдегидов с хорошими preparativnymi выходами. Данная реакция была исследована и для других замещенных фуранов, однако выходы целевых продуктов были гораздо меньше. На основе кинетических данных, экспериментов по изотопному протий-дейтериевому обмену, а также с привлечением данных квантово-химических расчетов, автором

диссертации предложен обоснованный механизм исследованного катализитического превращения.

Во второй части работы получено два азидометильных производных 5-ГМФ и исследованы их превращения. Из синтезированного 5-азидометилфуран-2-карбальдегида получена целая группа новых триазольных производных фуранов с помощью «клик-реакции» – медь катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения. Данные вещества представляют большой интерес для медицинской химии, т.к. они содержат два важных фармакофорных фрагмента – триазольный и фурановый.

Ещё одно полученное триазольное производное из 5-ГМФ – 2-азидометил-5-этинилфуран был подвергнут полимеризации путем «клик-реакции» между азидными и ацетиленовыми группами. В результате это дало новый и необычный фуран-триазол содержащий полимер, который может обладать уникальными свойствами.

Полученные в диссертационной работе вещества надежно охарактеризованы спектральными данными: ЯМР, включая двумерные методики, РСА, масс-спектрометрия высокого разрешения.

Следует особо отметить комплексный характер работы, направленный на вовлечение фуранов в различные синтетические превращения: металлокомплексный катализ, разнообразные процессы функционализации заместителей в фурановом кольце, «клик-реакции», полимеризация.

В результате выполненной работы Карлинским Б.Я. показано, что «соединения-платформы» фуранового ряда 5-ГМФ, 2,5-ДФФ и др. являются важнейшими синтонами в разнообразных органических реакциях.

*Научная новизна и теоретическая значимость* диссертации состоит в разработке нового метода С–Н функционализации фуранового кольца путем его арилирования, катализируемого соединениями палладия и меди. Разработаны методы синтеза 5-триазолилметилфуран-2-карбальдегидов из 5-ГМФ. Впервые получен 2-азидометил-5-этинилфуран, полимеризующийся в условиях медь катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения.

*Практическая значимость* диссертационного исследования заключается в получении широкого ряда производных фурана из 5-ГМФ и 2,5-ДФФ. Синтезированные вещества представляют интерес в качестве биологически активных препаратов, мономеров для полимеризации и пр.

*Цели и задачи* поставленные в диссертации полностью реализованы.

*Достоверность результатов диссертации и обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты доложены на 5 российских и международных конференциях и представлены в 8 публикациях, включая 3 статьи в высоко рейтинговых международных химических журналах.

По диссертации имеются следующие *вопросы и замечания*.

1. На стр. 61 диссертации указано, что избыток иодид-ионов в реакционной системе переводит палладиевый катализатор в неактивное состояние. Не пробовал ли автор диссертации добавлять в реакционный раствор соли серебра в качестве поглотителя иодид-ионов?

2. На схеме 42 на стр. 67 диссертации приведены схемы фенилирования разнообразных фурановых производных. Однако сведения об установлении структур многих продуктов реакции в диссертации не приводятся. На основании каких спектральных данных было определено строение этих веществ, пусть выделенных и с небольшими выходами? Даже если были получены хроматографически неразделимые смеси продуктов реакций, необходимо было привести в диссертации данные хроматомасс-спектрометрии и ЯМР смесей веществ.

3. Строение полимера, полученного из 2-азидометил-5-этинилфурана, недостаточно исследовано с помощью спектральных методов. Кроме представленного в работе спектра ЯМР  $^1\text{H}$  полимера в  $\text{ДМСО-d}_6$ , можно было бы зарегистрировать углеродный спектр в растворе, а также спектры ЯМР в твердом теле и ИК спектр. Возможно, применение масс-спектрометрии с матричной лазерной десорбционной ионизацией помогло бы установить молекулярные массы полимеров.

4. В экспериментальной части диссертации многие твердые вещества не охарактеризованы температурами плавления – это тоже физико-химическая характеристика вещества!

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Карлинский Б.Я. выполнил актуальное, многоплановое и объемное научное исследование в области органического синтеза, имеющее большое значение для химии возобновляемых растительных ресурсов и производных фуранового ряда.

С результатами работы следует ознакомить основные научные центры, занимающиеся вопросами органического синтеза и химии природных соединений: химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Институт химии Коми (Сыктывкар).

В работе содержится *решение задачи*, существенной для органического синтеза в области химии соединений фуранового ряда. Диссертация Карлинского Б.Я. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны новые методы получения фурановых производных. Это

позволяет классифицировать данную диссертационную работу как серьезное научное достижение в области органического синтеза.

Диссертационная работа Карлинского Б. Я. полностью соответствует всем требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции. Автор диссертации, Карлинский Богдан Янович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

д.х.н., проф., директор Института  
химической переработки биомассы дерева  
и техносферной безопасности  
СПбГЛТУ им. С. М. Кирова



Васильев А. В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова»  
194021, г. Санкт-Петербург, Институтский переулок, д. 5Б  
Телефон: +7 905-254-5309  
E-mail: aleksvasil@mail.ru

19 ноября 2021 г.

Собственноручную подпись	
<u>Васильев А.В.</u>	
Ф.И.О.	
Управление по кадрам	
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»	
удостоверяет	
<u>Волостникова О.Н.</u>	
« 19 »	11
2021 г.	