



119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru ; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

27.10.2021 № 12103-65/2171-102

На № 12104-113/б.н.-у.с. от 19.10.2021

Председателю диссертационного совета
24.1.092.01

Академику РАН
М.П. Егорову

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук подтверждает свое согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации Карлинского Богдана Яновича на тему «Pd- и Cu-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.

Приложение: сведения о ведущей организации на 2 стр. в 1 экз.

Директор ИНХС РАН
чл.-корр. РАН

А.Л. Максимов

Исп. Ю.В. Костина
+7 (495) 954-42-75

Сведения о ведущей организации

по диссертации Карлинского Богдана Яновича на тему «Pd- и Cu-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.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29 Телефон: +7 (495) 954-42-75 web-сайт: http://www.ips.ac.ru/ E-mail: director@ips.ac.ru
Публикации по специальности, заявленной в диссертации (не менее 8 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	<ol style="list-style-type: none">1. Nekhaev A.I., Maksimov A.L. «Production of Aromatic Hydrocarbons from Biomass». PETROLEUM CHEMISTRY. 2020. Vol. 61, P. 15–34.2. A.S. Fedotov, M.V. Tsodikov, V.I. Uvarov, S. Paul, P. Simon, F. Dumeignil, M. Marinova,. «Dehydrogenation of Cumene to α-Methylstyrene on [Re,W]/γ-Al₂O₃(K,Ce)/α-Al₂O₃ and [Fe,Cr]/γ-Al₂O₃(K,Ce)/α-Al₂O₃ Porous Ceramic Catalytic Converters». PETROLEUM CHEMISTRY. 2020. Vol. 60 (11), P. 1268-12833. Karakhanov E, Maximov A, Terenina M, Vinokurov V, Kulikov L, Makeeva D, Glotov A. «Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks». Catalysis Today. 2019. Vol. 357(80)4. Samoilov V. O., Ni D., Dmitriev G. S., Zanaveskin L. N., Maximov A.L. «The joint synthesis of 1,2-propylene glycol and isopropyl alcohol by the copper-catalyzed hydrogenolysis of solketal» // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019.5. Maximov A., Kararhanov E., Zolotukhina A. «Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene in the presence of Pd nanoparticles, encapsulated into dendrimer-based networks»// Molecular Catalysis. 2019. Vol. 469. P. 98–110.6. Samoilov V., Maximov A., Stolonogova T., Chernysheva E., Kapustin V., Karpunina A. «Glycerol to renewable fuel oxygenates». Part I: Comparison between solketal and its methyl ether // Fuel. 2019. Vol. 249. P. 486–495.7. Samoilov V.O., Ni D.S., Maximov A.L. «Transacetalization of Solketal: A Greener Route to Bioglycerol-Based Speciality Chemicals» // Chemistry Select. 2018. V. 3. I. 33. P. 9759-9766.8. Zakharyan E.M., Petrukhina N.N., Dmitriev A.I., Nekhaev A.I., Tumanyan B.P., Maksimov A.L. «Synthesis of Hydrocarbon Resins by Thermal Polymerization of Unsaturated Compounds of Pyrolysis Fractions» // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. V. 54. I. 3. P. 299-306.9. Maximov A.L., Zolotukhina A.V., Mamedli A.A., Kulikov

- L.A., Karakhanov E.A. «Selective Levulinic Acid Hydrogenation in the Presence of Hybrid Dendrimer-Based Catalysts. Part I: Monometallic» // ChemCatChem. 2018. V. 10. N 1. P. 222-233.
10. Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. «Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts» // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 553. P. 24-35.
11. А.Л. Максимов, В.О. Самойлов «Новые топлива на основе биоресурсов» в книге «Химия биомассы: биотоплива и биопластики» под ред. С.Д. Варфоломеева, 2017 г. Москва, «Научный мир», гл. 5, с. 367-405.
12. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A. «Dendrimer-Stabilized Ru Nanoparticles Immobilized in Organo-Silica Materials for Hydrogenation of Phenols» // Catalysts. 2017. Vol. 7. № 3. P. 86-112

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени

«Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук»



к.х.н. С.В. Антонов

«8 » ноябрь 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Карлинского Богдана Яновича на тему
**«Pd- и Си-катализируемая функционализация 2,5-дизамещенных фуранов –
ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы»**,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Конверсия биомассы является важным направлением исследований, призванным не только помочь решить проблему сокращения запасов невозобновляемых природных ресурсов, но и существенно снизить углеродный след химической промышленности. Легкость получения фурановых высокофункционированных производных из природных сахаров позволяет рассматривать биомассу как альтернативный источник новых базовых «строительных блоков» для промышленной химии, которые в будущем могли бы выступить в качестве аналогов бензола, толуола и других базовых продуктов нефтехимии. Новые каталитические подходы для синтеза производных фурановых «соединений-платформ» позволят перейти от химической индустрии, основанной на ископаемом сырье, к производствам в существенно большей степени соответствующим требованиям устойчивого и экологичного развития экономики.

Одним из наиболее интересных и активно развивающихся каталитических подходов к синтезу как новых, так и известных соединений является прямая

функционализация С–Н связи с образованием связи углерод–углерод. Данный метод позволяет получать продукты кросс-сочетания напрямую, без предварительной обработки молекул, что позволяет сократить длину синтетических цепочек за счёт уменьшения количества стадий, а также минимизировать образование побочных продуктов. Другим перспективным подходом для синтеза функциональных соединений является использование методов «клик-химии» – направления, которое позволяет сочетать крайне эффективные и быстрые катализические реакции с минимальным количеством побочных и нежелательных процессов.

Диссертационное исследование Карлинского Б. Я. посвящено применению указанных катализических подходов для синтеза новых производных фурановых соединений-платформ, что, безусловно, является **актуальным** направлением исследований. Полученные вещества могут обладать биологической активностью, а также выступать в качестве мономеров для получения возобновляемых материалов, что обуславливает **практическую значимость** работы и её прикладной характер.

Диссертационное исследование построено по классической схеме и состоит из списка используемых сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения полученных автором результатов, экспериментальной части с описанием проведенных синтетических процедур и спектральными данными для всех продуктов, выводов и списка литературы из 255 источников. В приложении также приведены расчетные поверхности потенциальной энергии для некоторых из рассмотренных в диссертации процессов. Работа изложена на 144 машинописных листах.

В **введении** автор описывает существующую проблему исчерпаемости природных ресурсов, возможные пути её разрешения, а также формулирует цели и задачи диссертационного исследования.

В **литературном обзоре**, состоящем из трёх разделов, рассматриваются существующие области применения фурановых производных, а также основы использованных в работе катализических подходов. В первом разделе описаны основные способы получения фурановых «соединений-платформ» из углеводов, а также кратко рассмотрены методы синтеза биологически активных производных и полимерных материалов на основе биомассы. Второй раздел посвящен методологии

катализитической С–Н функционализации, истории развития метода, основным подходам к его реализации, проблемам, связанным с достижением высокой селективности реакций. Подробно рассматриваются ранее описанные примеры С–Н функционализации фуранового кольца. Следует отметить, что данный подраздел был также опубликован в качестве мини-обзора в высокорейтинговом журнале *ChemSusChem*, что подчёркивает важность проведенной диссертантом работы. В третьем разделе описаны базовые принципы «клик»-химии, механизмы протекания реакций азид-алкинового циклоприсоединения, а также примеры использования данного метода для получения новых материалов. Литературный обзор хорошо написан и четко структурирован. Стоит отметить, что вследствие значительного объема накопленных в литературе сведений по рассматриваемым в диссертации темам, все разделы лишь кратко знакомят читателя с наиболее важными достижениями и источниками в каждой области.

Обсуждение результатов, полученных автором, состоит из двух разделов. В первом из них поэтапно описывается разработка и оптимизация катализитической системы, пригодной для С–Н функционализации 3 и 4 положений малореакционноспособного фуранового ядра без использования дополнительных направляющих групп. В ходе оптимизации условий реакции был протестирован широкий ряд веществ: предшественники катализатора, лиганды, основания, добавки к катализитической системе, растворители, а также сами фурановые субстраты. Взаимодействием 2,5-диформилфурана с различными арилиодидами в оптимизированных условиях были получены 14 ранее не описанных фурановых производных. На примере фенилированного продукта была продемонстрирована возможность лёгкого перехода от фурановых альдегидов к другим классам органических веществ – спиртам и сложным эфирам. Это представляется важным с точки зрения материаловедения, поскольку в дальнейшем такие арилированные производные могут быть использованы в качестве мономеров для получения возобновляемых полимеров. Также автором были предприняты попытки провести реакцию в оптимизированных условиях для других фурановых субстратов. Для объяснения наблюданной разницы в реакционной способности между карбонильными и карбоксилатными производными были проведены

дополнительные эксперименты, результаты которых позволили выдвинуть механистическую гипотезу о протекании реакции через енолизацию карбонильной группы. Квантовохимические расчеты также подтвердили данное предположение. Второй раздел посвящен получению амбивалентного производного 5-(гидроксиметил)-фурфурола, содержащего одновременно этиленовый и метилазидный фрагменты. Данное соединение было получено двумя различными способами и послужило исходным веществом в синтезе триазольных олигомеров методами меди-катализируемой «клик»-реакции. Методом концевых групп с использованием ЯМР-спектроскопии была оценена среднечисловая молекулярная масса материалов, составившая 4000-4100 г/моль, а ДСК-анализ показал их термическую нестабильность при нагревании выше 200 °C. Азидометил-замещенный фурфурол также проявил высокую активность в реакциях с различными терминальными алкинами, благодаря чему был получен широкий ряд 5-(метилтриазолил)фурфуролов.

Экспериментальная часть диссертации содержит подробное описание синтеза описываемых веществ и проведенных аналитических исследований, а также спектральные характеристики продуктов.

Выводы состоят из пяти пунктов, полностью соответствуют поставленным задачам и кратко подводят итоги всей проведенной работы.

Список литературы содержит 255 наименований и оформлен по всем правилам, предъявляемым к квалификационным работам.

Материалы диссертации опубликованы в 3 рецензируемых научных изданиях, входящих в первый и второй квартли Web of Science, что говорит о высоком уровне проведенной работы и актуальности исследований. Апробация работы была выполнена в ходе участия докторанта в 5 всероссийских и международных конференциях и конгрессах, на которых были представлены 2 устных и 3 постерных доклада. Автореферат диссертации также полностью соответствует содержанию работы.

Полученные результаты могут использоваться в качестве образовательных материалов для спецкурсов по органической химии, методам металлокомплексного катализа и химии гетероциклических соединений, читаемым в ведущих российских

университетах (МГУ им. М. В. Ломоносова, РХТУ им. Д. И. Менделеева, РУДН, СПбГУ, НГУ и др.), а также в качестве практического руководства для кафедр и научных лабораторий, ведущих работу в области металлокомплексного катализа и конверсии биомассы (ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, СПбГЛТУ им. С. М. Кирова, НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, ИК им. Г. К. Борескова СО РАН и др.).

По работе имеется ряд замечаний:

1. Не везде корректное оформление экспериментальной части. Так, для некоторых из описываемых соединений описание ЯМР-спектров приводится от более слабого поля к более сильному, а для некоторых – наоборот. В ИК-спектрах не приведено отнесение характеристических частот к конкретным функциональным группам, что могло бы облегчить характеризацию молекулы. Для некоторых твёрдых веществ не указаны температуры плавления.

2. В ходе оптимизации реакции фенилирования карбонат калия описывается как более мягкое основание по сравнению с карбонатом цезия, что не совсем верно. Можно предположить, что результаты проведения реакции с этими основаниями отличаются только вследствие их различной растворимости в *N,N*-диметилацетамиде.

Также возникли следующие вопросы:

1. Возможно ли использовать в качестве арилирующих агентов более доступные арилбромиды или арилхлориды вместо производных иодбензола?

2. Подходит ли разработанная методика для каталитической С–Н функционализации классических ароматических соединений, содержащих карбонильные группы (например, терефталевого альдегида)?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего положительного впечатления от проделанной автором работы.

Заключение

Диссертационная работа Карлинского Б. Я. является законченным научным исследованием, которое по поставленным задачам, способам их решения, достоверности полученных результатов, количеству и уровню публикаций, а также по паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия, п. 1 «Выделение и очистка

новых соединений», п. 2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» 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.

Отзыв составлен директором ИНХС РАН, зав. лаб. № 4, членом-корр. РАН, д.х.н. Максимовым Антоном Львовичем, обсужден и одобрен на заседании лаборатории химии углеводородов № 4 ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук» 8 ноября 2021 года, протокол № 1.

Сведения о ведущей организации: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук» (ИНХС РАН)

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел.: (495) 954-42-75

Электронная почта: director@ips.ac.ru

Сайт: <http://www.ips.ac.ru>

Директор ИНХС РАН

член-корр. РАН, д.х.н.



Максимов Антон Львович

Подпись члена-корр. РАН,

д.х.н. Максимова А. Л. заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н.

8 ноября 2021 г.



Костина Юлия Вадимовна

