

Заместителю председателя совета по защите  
диссертаций Д 24.1.092.01, на базе  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института органической химии им. Н.Д.  
Зелинского Российской академии наук  
(ИОХ РАН), члену-корреспонденту РАН,  
проф., д.х.н. Дильману А.Д.

Уважаемый Александр Давидович!

Сообщаю вам, что я, Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, профессор РАН, согласна выступить в качестве официального оппонента по диссертационной работе Аверочкина Глеба Михайловича на тему: « Систематическое исследование реакций циклоприсоединения с участием производных 5-гидроксиметилфурфурола», на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3-Органическая химия.

Подтверждаю, что я не являюсь членом экспертного совета ВАК, членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите, соавтором соискателя ученой степени по опубликованным работам по теме диссертации, а также работником (в том числе по совместительству) организации, где выполнялась диссертация или работает соискатель ученой степени, его научный руководитель, а также где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика, или исполнителем (соисполнитель).

В соответствии с приказом Минобрнауки №326 от 16.04.2014, в приложении привожу сведения о себе и о моих публикациях по теме указанной диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет, а также предоставляю скан диплома кандидата химических наук.

Даю свое согласие на обработку моих персональных данных.

Директор ИХХТ СО РАН  
д.х.н., профессор РАН



Таран О.П.

## Сведения об официально оппоненте

1. **Ф.И.О. оппонента:** Таран Оксана Павловна
2. **Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация:** доктор химических наук, специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ
3. **Занимаемая должность:** Директор ИХХТ СО РАН
4. **Наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва:**

Полное название организации в соответствии с уставом	Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	ИХХТ СО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Место нахождения	Красноярский край, г. Красноярск, ул. Академгородок 50, строение 24
Почтовый индекс, адрес организации	660036 г. Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24
телефон	8 (391) 205-19-50
Факс	8 (391) 249-41-08
Адрес электронной почты	chem@icct.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	https://icct.krasn.ru

**5. Список публикаций** официального оппонента, доктора химических наук, профессора РАН, директора ИХХТ СО РАН, Таран Оксаны Павловны по теме диссертации за 2018-2022 гг.

1. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Taran O. P., Bukhtiyarov A. V., Aymonier C., Prosvirin I. P., Parmon V. N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts // Topics in Catalysis. – 2018. – Т. 61, № 18. – С. 1912-1927.
2. Громов Н.В., Яковлева И.С., Исупова Л.А., Пармон В.Н., **Таран О.П.** Твердые кислотные катализаторы на основе оксидов ниобия и циркония для гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол. Влияние метода приготовления на каталитические свойства. // Ж. Сибирского Федерального Университета. Химия. 2020. Т 136 № 2. С. 283-296. DOI: 10.17516/1998-2836-0182.
3. Aymonier C., Gromov N.V., **Taran O.P.**, Parmon V.N. Hydrolysis–dehydration of cellulose to glucose and 5-hydroxymethylfurfural over Sibunit solid acid carbon catalysts under semi-flow conditions // Wood Science and Technology. – 2021. – V.55, No.3. – P.607-624.
4. Medvedeva T. B., Ogorodnikova O. L., Yakovleva I. S., Isupova L. A., Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N. Impact of Design on the Activity of ZrO<sub>2</sub> Catalysts in Cellulose Hydrolysis-Dehydration to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural // Catalysts. –

2021. – V. 11. – N. 11. – P. 1359.

5. Громов Н.В., Медведева Т.Б., **Таран О.П.**, Тимофеева М.Н., Пармон В.Н. Гидролиз целлюлозы в присутствии катализаторов на основе цезиевых солей гетерополикислот // Катализ в промышленности. 2020. – Т.20, №3. – P.234-242.
6. Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Y.A., Timofeeva M.N., Panchenko V.N., **Taran O.P.**, Kozhevnikov I.V., Parmon V.N. One-pot synthesis of sorbitol via hydrolysis-hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-containing composites // Bioresource Technology. – 2021. – V.319 – P.124122.
7. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., **Taran O.P.**, Yakovlev V.A., Lavrenov A.V., Djakovitch L. Catalytic Hydrogenolysis of Native and Organosolv Lignins of Aspen Wood to Liquid Products in Supercritical Ethanol Medium // Catalysis Today. – 2021. – V 379. – P.114–123.
8. Сычев В.В., Барышников С.В., Иванов И.П., Волочаев М.Н., **Таран О.П.** Гидрирование леулиновой кислоты до  $\gamma$ -валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе углеродного материала Сибунит // Журнал СФУ. Химия. – 2021. – Т.14, №1. – С. 5-20.
9. Kazachenko A.S., Miroshnikova A.V., Tarabanko V.E., Skripnikov A.M., Malyar Y.N., Borovkova V.S., Sychev V.V., **Taran O.P.** Thermal conversion of flax shives in sub-and supercritical ethanol in the presence of ru/c catalyst // Catalysts. –2021. – V.11. No.8. – P. 970.
10. **Таран О.П.**, Сычев В.В., Кузнецов Б.Н.  $\gamma$ -Валеролактон – перспективный растворитель и базовый химический продукт. Каталитический синтез из компонентов растительной биомассы // Катализ в промышленности. 2021. – Т.21. №№1-2. – С.97-116.
11. Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova, A.V., Skripnikov A.M., **Taran O.P.** Fractionation of birch wood by integrating alkaline-acid treatments and hydrogenation in ethanol over a bifunctional ruthenium catalyst // Catalysts. – 2021. – V.11 – P.1362.
12. Tarabanko N.V., Golubkov V.A., Sychev V.V., Tarabanko V.E., **Taran O.P.** Acceleration by double activation catalysis and its negation with rising temperature in hydrolysis of cellobiose with phthalic and hydrochloric acids // ChemPhysChem. – 2021. – V. 23. – N. 3. – P. e202100804.. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100804>.
13. Tarabanko N.V, Golubkov V.A., Sychev V.V., Tarabanko V.E., Taran O. P. Acceleration by Double Activation Catalysis and its Negation with Rising Temperature in Hydrolysis of Cellobiose with Phthalic and Hydrochloric Acids // ChemPhysChem. – 2022. – Т. 23, № 34. DOI 10.1002/cphc.202100804.
14. Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N., Taran O.P. Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulosic Biomass: A New Promising Method for Its Complex Processing// Catalysis in Industry. – 2022. – V. 14. - T.2. P.231-250. DOI: 10.1134/S2070050422020052.
15. Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Tarabanko V.E., Sychev V.V., Skripnikov A.M., Mikhlin Y.L., Kosivtsov Y., Chudina A.I., Taran O.P. Hydrogenation of Flax Shives in Ethanol over a Ni/C Catalyst // Catalysts. –2022. – V.12, Is.10. – P. 1177. DOI:10.3390/catal12101177 P.1020-03-47109 IF 3.934.

Директор ИХХТ СО РАН  
Доктор хим. наук, профессор РАН



/Таран О.П.

## **ОТЗЫВ официального оппонента**

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Аверочкина Глеба Михайловича на тему:**

**«Систематическое исследование реакций циклоприсоединения с участием производных 5-гидроксиметилфурфура по специальности 1.4.3 – «Органическая химия»**

Диссертационная работа Аверочкина Г.М. посвящена изучению возможности осуществления реакций циклоприсоединения алкинов с производными 5-гидроксиметилфурфура (5-ГМФ), являющегося «соединением-платформой» получаемым из возобновляемого растительного сырья (целлюлозы), выявлению взаимосвязей между структурой и активностью этих производных в реакции Дильса-Альдера, а также возможных путей дальнейшего преобразования, полученных аддуктов в сложные синтоны для органического синтеза востребованные фармацевтической и химической отраслями промышленности. Возрастающий во всем мире интерес к проблеме получения химического сырья из возобновляемого растительного сырья обусловлен, во-первых, изменением климата, вызванного накоплением в атмосфере парникового газа (диоксида углерода), выделяющегося при переработке ископаемого сырья; во-вторых, постепенным, но неуклонным истощением запасов ископаемого сырья (особенно нефти). Однако растительное сырье и его компоненты заметно отличаются по строению от нефтехимического, и поэтому, непригодны для непосредственного использования в существующих химических и нефтехимических процессах. Одним из перспективных подходов к повышению качества растительного органического сырья представляется заместительный подход, в котором, полученные из растительных полисахаридов производные фурана, используются в качестве прекурсоров функционализированных ароматических соединений,

содержащих атомы кислорода. Таким образом, растительное сырье, в конечном счете, перерабатывается, например, в фенолы, которые могут быть использованы в качестве сырья на существующих мощностях по переработке нефти. В связи с этим, изучение реакций циклоприсоединения производных 5-ГМФ с алкинами является *важной практической задачей*.

В нашей стране работы, направленные на вовлечение растительной биомассы в химическую переработку, были начаты ещё в 50-60-е годы прошлого века. В качестве примера можно привести цикл работ по каталитической переработке целлюлозы и других растительных полисахаридов с химические продукты, проведенным под руководством академика А.А. Баландина. К сожалению, в 20-м веке бурное развитие нефтехимии создало значительную конкуренцию химии растительного сырья. В 21-м веке вектор приоритетов существенно изменился в направлении возобновляемой химии. Указанные выше экологические и сырьевые проблемы вынуждают мировое научное сообщество направить существенные усилия как на поиск инновационных путей формирования новой химической индустрии для производства новых топлив, химикатов и материалов из биомассы, так и на разработку технологий, которые позволят получать из растительной биомассы базовые строительные блоки для современного органического синтеза, получаемые в настоящее время из нефтепродуктов.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что тема диссертационной работы Аверочкина Г.М., безусловно, *актуальна*. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, находятся в русле *современного* направления развития органической химии.

Рассматриваемая диссертационная работа состоит из списка сокращений, введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего

304 ссылки, и 1 приложения. Диссертация изложена на 136 страницах печатного текста и включает 4 рисунка, 37 схем и 35 таблиц.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе («Литературный обзор») проведен глубокий анализ литературы по рассматриваемой проблеме. В первом разделе рассматриваются современные тенденции конверсии растительной биомассы в 6-фураны как возобновляемой альтернативы для химического производства. Обсуждаются инновационный и заместительный подходы к проблеме. Далее рассмотрены реакции циклоприсоединения 6 фуранов с алкенами, алкинами, и аринами, а также методы ароматизации аддуктов полученных в результате таких реакций. Подробно обсуждаются и имеющиеся в литературе сведения о тандемных реакциях циклоприсоединения, в частности циклоприсоединения/ароматизации производных 5-ГМФ, внутримолекулярного циклоприсоединения 6 фуранов и каскадного циклоприсоединения фуранов. Необходимо отметить удачную компоновку литературных данных в схемах и таблицах позволившую осветить очень большое количество материала (277 ссылок). В заключение литературного обзора суммируются современные достижения в области реакций Дильса-Альдера производных 5-ГМФ с диенофилами, каскадных и внутримолекулярных реакций циклоприсоединения, выделяют нерешенные вопросы в этой области и делается вывод о перспективности реализации методологии каскадных реакций циклоприсоединения для производных 5-ГМФ.

Вторая глава работы («Обсуждение результатов») является основной в данной диссертационной работе. Первый раздел главы включает в себя результаты выполненных автором исследований реакций

циклоприсоединения производных 5-ГМФ с алкинами и реакций ароматизации полученных аддуктов. Хочется отметить особенно изящное экспериментальное (варьирование производных 5-ГМФ отличающихся типом заместителей, симметрией, возможностью формирования водородных связей, делокализацией электронной плотности, стерическими свойствами, количеством фурановых колец) и теоретическое (с использованием квантово-химических расчетов) исследование зависимости активности производных 5-ГМФ от их структуры, которое позволило среди различных параметров электронной структуры молекул фуранов найти дескрипторы коррелирующие с энергетическими характеристиками реакций и относительной реакционной способностью фурановых производных, которые могут быть использованы для оценки активности С6-фуранов в реакциях циклоприсоединения. Во втором разделе изложены результаты изучения каскадных реакций циклоприсоединения димерных производных 5-ГМФ, позволившие автору разработать новый подход к функционализации С6-фуранов. Этот подход закладывает основы синтеза сложных полициклических структур заданной конфигурации из производных 5-ГМФ, получаемого из растительного сырья. Описаны результаты исследования активности различных диенофилов в данной реакции, а также их влияние на диастереоселективность и хемоселективность процесса.

В третьей главе «Экспериментальная часть» перечислены характеристики использованных в работе реактивов и материалов, приведены методики проведения синтеза производных 5-ГМФ, изучения реакций циклоприсоединения 5-ГМФ с алкинами и прочими диенофилами, а также реакций ароматизации, полученных аддуктов. Для каждого из синтезированных соединений приводятся параметры спектров  $^1\text{H}$  ЯМР и для большинства соединений спектров  $^{13}\text{C}$  ЯМР и сравнение молекулярных масс, вычисленных и полученных методом МС-ИЭР. Описаны методики

исследований растворов и полученных веществ физико-химическими методами (тонкослойная и колоночная хроматография, ГХ-МС, МС-ИЭР и ЯМР).

Выводы суммируют результаты работы, подчеркивают перспективность и практическую значимость диссертационного исследования.

В Приложении представлены результаты рентгеноструктурного анализа некоторых синтезированных соединений.

Представленная работа характеризуется безусловной *новизной*, поскольку автором впервые проведено систематическое исследование влияния структуры на активность производных 5-ГМФ в реакциях циклоприсоединения с алкинами, производные 5-ГМФ использованы в каскадной двухкомпонентной реакции циклоприсоединения также впервые. Предложен и разработан новый оригинальный подход использования димерных производных 5-ГМФ в реакциях каскадного присоединения с алкинами для получения полициклических структур заданной конфигурации. Синтезирована и охарактеризована серия ранее неописанных 7-оксанорбонанов и продуктов их ароматизации.

Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают основное содержание работы, следовательно, их можно признать *аргументированными и обоснованными*. Большой объем экспериментальных результатов, на основе которых базируются данные положения, хорошая техника проведения экспериментов по синтезу внушительного ряда различных производных 5-ГМФ, мощные физическо-химические методы исследования полученных соединений, а также корректная интерпретация полученных результатов и сопоставление с самыми современными литературными данными обеспечивают *надежность*



*и достоверность* научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Диссертация написана хорошим литературным языком, практически не содержит опечаток, оформление графического и схематического материала заслуживает всяческих похвал.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере и правильно отражают основные результаты, положения и выводы диссертационной работы.

Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских конгрессах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 2 статьи в рецензируемых высокорейтинговых международных журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 5 докладов.

Диссертация Аверочкина Г.М., несомненно, представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи поиска рациональных путей синтеза сложных органических молекул из «соединений-платформ» полученных из возобновляемого растительного сырья. Решение этой задачи имеет *важное значение* для современного развития химической отрасли страны в направлении мероприятий по охране окружающей среды и разработке технологий, возобновляемой «зеленой химии», и, в частности, для решения проблемы углеродной нейтральности.

У оппонента имеются следующие вопросы и замечания относительно содержания и оформления работы.

1. В обосновании актуальности работы среди «соединений-платформ» предлагаемых как основа возобновляемой физической промышленности автор называет фураны (фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, 2,5-фурандикарбоновая кислота). Однако далее внимание сразу же

переключается на 5-ГМФ (2,5-фурандикарбоная кислота производное 5-ГМФ), а фурфурол остается без внимания. Хотя именно фурфурол является более доступным фурановым производным, которое производилось и производится на биохимических (гидролизных) предприятиях России и Беларуси в существенном количестве. Возможно ли применить рассмотренные в диссертации подходы к производным фурфурола с получением ценных продуктов?

2. Важной значительной частью проделанной работы, описанной в разделе 2.1.2, является исследование процессов ароматизация аддуктов, полученных в результате реакции Дильса-Альдера из 5-ГМФ с алкинами, в бензолы и фенолы. Однако третьим основным компонентом растительной биомассы является ароматический полимер – лигнин, а, в последнее время, достигнуты заметные успехи в области каталитической деполяризации лигнина. В частности, в процессах восстановительного каталитического фракционирования растительной биомассы достигаются выходы ароматических мономерных фенолов (пропилгваякола, пропилсирингола и т.п.) выше 50 % от содержания нативного лигнина в сырье. Сравнивал ли автор диссертации, предлагаемый им подход к получению ароматики из растительного сырья с подходом, основанным на каталитической переработке лигнинов? При сравнении стоит учесть необходимость получения 5-ГМФ и его производных из растительной биомассы каталитическими методами.

3. Для восстановительной ароматизации аддуктов, полученных в результате реакции Дильса-Альдера из 5-ГМФ с алкинами, из нескольких рассмотренных в литературном обзоре методов, автор выбрал восстановление частицами нуль-валентного железа, генерируемыми нагреванием  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Однако в тексте диссертации отсутствует убедительное обоснование этого выбора.

4. В тексте диссертации не приводятся воспроизводимость результатов и ошибки определения выходов продуктов синтезов.

5. В качестве методов подтверждения структуры, синтезированных соединений автор диссертации использует спектры ЯМР и масс-спектры высокого разрешения, полученные на времяпролётном масс-спектрометре с ионизацией электрораспылением. Однако в работе, хотя бы в приложении, не приводится ни одного примера ни тех, ни других спектров. Это затрудняет восприятие экспериментальной части работы.

6. По всему тексту автореферата и во многих случаях в диссертации выходы полученных веществ называются «отличными». Как следует понимать это выражение? Выходы могут быть: стехиометрические, близкие к стехиометрическим, высокие, приемлемые для практической реализации процесса.

*Указанные замечания носят дискуссионный характер, они не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы.*

Диссертантом поставлена и решена **важная научно-техническая задача**, имеющая существенное значение для области органической химии: впервые проведены систематические исследования реакций циклоприсоединения с участием производных 5-ГМФ, выявлена взаимосвязь между структурой рассмотренных фурановых производных и их активностью в реакциях циклоприсоединения с алкинами. Предложены методики синтеза целой серии новых 7-оксанорборненов, а также методы их ароматизации в производные бензола и фенола. В результате работы, разработан новый подход функционализации производных 5-ГМФ по реакциям каскадного циклоприсоединения их димеров с алкинами.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения

Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. №748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.3 – «Органическая химия» (химические науки) по п. 3. «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; по п. 6. «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; по п. 10. «Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений».

Таким образом, соискатель Аверочкин Глеб Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, профессор РАН директор Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.15 – «Кинетика и катализ»

Дата: 13 февраля 2023 г.

Контактные данные: тел.: +7(391)2051946, e-mail: taran.op@icct.krasn.ru  
Адрес места работы: 660036, Россия, г.Красноярск, Академгородок, д.50/24; Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

Директор ИХХТ СО РАН

д.х.н., профессор ИХХТ



/Таран О.П.