

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 22.12.2021 г. № 20

О присуждении Карлинскому Богдану Яновичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Pd- и Cu-катализируемая функционализация 2,5-дизамещенных фуранов – ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы» по специальности 1.4.3 (Органическая химия) принята к защите 13 октября 2021 г., протокол № 08, диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), возобновленного 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Карлинский Богдан Янович 1994 года рождения, в 2017 году с отличием окончил Институт фундаментальных наук Кемеровского государственного университета по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», диплом специалиста № 104231 0031831. Проходил обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 15 сентября 2017 года по 15 сентября 2021 года. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель – академик РАН, доктор химических наук Анаников Валентин Павлович,

заведующий Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 ИОХ РАН.

Официальные оппоненты:

Васильев Александр Викторович (доктор химических наук, профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета им. С. М. Кирова);

Аксенов Николай Александрович (доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой органической и аналитической химии Северо-Кавказского федерального университета)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук» в своем **положительном заключении**, подписанном Максимовым Антоном Львовичем (член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор ИНХС РАН), указал, что диссертационная работа Б. Я. Карлинского по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Карлинский Богдан Янович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям каталитической конверсии биомассы, химии гетероциклов и методологии органического синтеза.

На автореферат поступило 3 положительных отзыва:

от д.х.н. А. А. Арутюняна (директор Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА), к.х.н. В. Ф. Зубкова (доцент кафедры органической химии РУДН), к.х.н. Т. Б. Ткаченко (доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии КемГУ). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера и относятся к краткости обоснования цели работы и неполноте описания экспериментальных методик. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. РАН А. Д. Дильман (заведующий лабораторией № 8), д.х.н., проф. О. А. Ракитин (заведующий лабораторией № 31), д.х.н., проф. С. Г. Злотин (заведующий лабораторией № 11), д.х.н. Л. Л. Ферштат (заведующий лабораторией № 19), д.х.н. Г. А. Газиева (ведущий научный сотрудник лаборатории № 19).

Соискатель имеет **10 публикаций**, в том числе **8 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **3 статьи в рецензируемых журналах** и 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Научные работы по теме диссертации:

1. **Karlinskii B. Y.**, Kostyukovich A. Y., Kucherov F. A., Galkin K. I., Kozlov K. S., Ananikov V. P. Directing-Group-Free, Carbonyl Group-Promoted Catalytic C-H Arylation of Bio-Based Furans // ACS Catal. – 2020. – Т. 10, № 19. – С. 11466-11480.
2. **Karlinskii B. Y.**, Ananikov V. P. Catalytic C–H Functionalization of Unreactive Furan Cores in Bio-Derived Platform Chemicals // ChemSusChem. – 2021. – Т. 14, № 2. – С. 558-568.
3. **Karlinskii B. Y.**, Romashov L. V., Galkin K. I., Kislytsyn P. G., Ananikov V. P. Synthesis of 2-Azidomethyl-5-ethynylfuran: A New Bio-Derived Self-Clickable Building Block // Synthesis. – 2019. – Т. 51, № 5. – С. 1235-1242.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработан каталитический подход к получению новых арилированных производных 2,5-диформилфурана (ДФФ) – ближайшего производного т. н. «соединений-платформ» 5-(гидроксиметилфурфурола) (ГМФ) и 2,5-фурандикарбоновой кислоты. Оптимизированная методика является первым известным примером каталитического арилирования производных ГМФ без введения в молекулу направляющих и защитных групп, а также не требует использования труднодоступных реагентов, предшественников катализатора и лигандов. **Получен** ряд арилзамещённых фуранов, содержащих как электроноакцепторные, так и электронодонорные заместители в бензольном кольце.

Исследована реакционная способность ряда 2,5-дизамещенных фуранов в условиях, оптимизированных для арилирования ДФФ. На основании обнаруженной существенной разницы в эффективности фенилирования фурановых альдегидов и субстратов, не содержащих формильного заместителя, а также дополнительных экспериментов с введением изотопной метки, **предложен** механизм протекания реакции через неклассический вариант реакции Хека с енолизацией карбонильного фрагмента на ключевой стадии каталитического цикла.

Предложено два синтетических маршрута для синтеза 5-азидометил-2-этинилфурана (АМЭФ) – бифункционального производного ГМФ, содержащего взаимно реакционноспособные азидный и этинильный заместители. Данный фуран способен выступать в качестве мономера в «клик»-реакции **меди-катализируемого** **азид-алкинового** циклоприсоединения с образованием полимерных фуранил-триазольных материалов. В ходе поликонденсации в различных каталитических системах **были получены** возобновляемые фурановые олигомеры с

молекулярной массой около 4000 г/моль, а также изучена их морфология и термическая стабильность.

В ходе «клик»-реакции 5-(азидометил)фурфурола – промежуточного вещества в синтезе АМЭФ – с различными терминальными ацетиленами был получен широкий ряд фуран-содержащих триазолов и бис-триазолов с высокими выходами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Разработан подход к синтезу арилированных производных ДФФ, а также спиртов и сложных эфиров на их основе. **Изучен** механизм протекания данной реакции. **Разработаны** два способа получения АМЭФ – возобновляемого мономера для «клик»-поликонденсации. **Получены и изучены** полимерные материалы на его основе.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия;
- ИК-спектроскопия;
- рентгеноструктурный анализ;
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработанная методика получения арилированных фурановых альдегидов, спиртов и сложных эфиров позволяет получать функционализированные аналоги важных возобновляемых мономеров – ДФФ, 2,5-бис(гидроксиметил)фурана и эфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты, тем самым открывая возможности для получения новых полимерных материалов на их основе – арилированных фурановых полииминов, полиуретанов и полиэфиров.

Синтезированные фурфурол-содержащие триазолы могут обладать потенциальной биологической активностью вследствие наличия в молекуле сразу двух фармакофорных гетероциклических фрагментов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на современном сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys, SciFinder, Scopus и Web of Science, а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по С–Н функционализации инертного фуранового кольца, а также медь-катализируемым «клик»-реакциям, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя заключается в анализе и систематизации литературных данных, проведении экспериментов, синтезе и очистке обсуждаемых в диссертации соединений. Автор участвовал в обсуждении полученных результатов, постановке mechanistических гипотез и написании статей. Также соискатель принимал участие в исследовании веществ физико-химическими методами анализа и в интерпретации полученных данных (ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, электронная микроскопия, ДСК анализ).

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для

органической химии, а именно разработан подход к палладий-катализируемой С–Н функционализации инертного фуранового кольца без использования направляющих групп, а также изучена реакционная способность фурановых производных в медь-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и диссертационный совет принял решение присудить Карлинскому Богдану Яновичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Зам. председателя диссертационного совета,

зам. директора ИОХ РАН, проф. РАН

д.х.н. А. Д. Дильман



Дильман

Ученый секретарь

диссертационного совета.

Газиева

д.х.н. Г. А. Газиева

22 декабря 2021 г.