

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. РАН С.З. Вацадзе (председатель), д.х.н. С.В. Баранин, д.х.н. Г.А. Газиева, рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Колыхалова Дениса Алексеевича *«Синтез фурановых "соединений-платформ", изучение их стабильности и направленная стабилизация фуранового гетероцикла»*, (научный руководитель – к.х.н. Карлинский Б.Я.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Колыхалова Д.А. «Синтез фурановых "соединений-платформ", изучение их стабильности и направленная стабилизация фуранового гетероцикла» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Химическая переработка растительной биомассы открывает большие возможности для получения ценных продуктов из возобновляемых источников, отличных от таких ископаемых ресурсов, как нефть, природный газ и уголь. Основными компонентами возобновляемой растительной биомассы являются природные углеводы: целлюлоза, ксилоза, сахароза или фруктоза, которые могут служить основой для получения «соединений-платформ». Эти соединения, получаемые в ходе конверсии биомассы, могут являться основой для синтеза широкого спектра ценных продуктов, а использование таких продуктов в перспективе позволит снизить зависимость химической и топливной промышленности от продуктов нефтехимической переработки. Фурфурол, 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК) и 5-(гидроксиметил)фурфурол (ГМФ) – фурановые представители «соединений-платформ», химическая трансформация которых в полезные для химической индустрии производные активно изучается в настоящий момент. Несмотря на растущий интерес в этой области и попытки внедрения промышленных методов синтеза фурановых производных для последующего получения возобновляемых полимеров (компания Avantium,

Нидерланды), полная их интеграция в реальные индустриальные процессы остается важной, но сложной задачей. Значительно более низкая стабильность фуранового гетероцикла по сравнению с алифатическими и ароматическими углеводородами, получаемыми из нефти и природного газа, является фундаментальной проблемой для химии возобновляемых материалов и сдерживающим фактором для разработки устойчивых технологий на основе растительной биомассы. Проблема стабильности ГМФ связана не только с наличием в молекуле реакционноспособных гидроксильных и карбонильных групп, но и с относительно низкой стабильностью псевдоароматического и ацидофобного фуранового гетероцикла, склонного к протонированию с последующим раскрытием кольца в кислотных условиях. Эти особенности являются существенными ограничивающими факторами для замены классических ароматических веществ бензольного ряда в качестве исходных соединений для химической и топливной промышленности. По этой причине актуальной задачей является подбор оптимальных условий проведения реакций с фурановыми производными, который позволит определить компоненты системы, заведомо неподходящие для работы с конкретным фурановым производным (растворитель, температура, катализатор и т.д.), что позволит сократить временные и экономические затраты на оптимизацию синтетических процессов.

При этом, помимо подбора оптимальных условий проведения реакций, эффективность протекания химических процессов с участием фуранов может быть достигнута путем повышения стабильности молекулы за счет снижения электронной избыточности фуранового гетероцикла. Электрон-дефицитные заместители, находящиеся в сопряжении с фурановым гетероциклом, способны смещать с него электронную плотность, придавая гетероциклу более ароматичный характер, что понижает его нуклеофильность, склонность к протонированию и раскрытию в кислотных условиях.

Новизна работы заключается в том, что изучены и оптимизированы подходы для каталитического получения ГМФ и ДФФ из фруктозы с использованием ДМСО и бромид-анионного катализатора с выходами продукта до 86 % и 67 % соответственно. Впервые предложен комплексный подход к определению стабильности фурановых производных и исследованию продуктов их конверсии в различных условиях, включающий анализ растворимых и

нерастворимых продуктов превращения, что позволило выявить закономерности влияния полярных и неполярных растворителей, а также кислотных и основных добавок на устойчивость фуранового гетероцикла. На примере триазольного фрагмента, который был введен в ароматическую систему методом «клик»-химии, впервые показано, что сопряжение фуранового гетероцикла с электрон-дефицитными заместителями может быть использовано как метод направленной стабилизации фуранового ядра, поскольку данный подход способствует уменьшению восприимчивости молекулы к воздействию сильных кислот и оснований, повышая устойчивость фуранового производного к жестким условиям.

Практическая значимость данного исследования заключается в том, что предложен простой способ получения фурановых производных из фруктозы, который может быть реализован в любой химической лаборатории, поскольку не требует использования сложного оборудования и добавления в реакционную смесь дорогостоящих катализаторов или других компонентов. Данный подход также может быть масштабирован для крупномасштабного синтеза ДФФ: до 8 грамм продукта с выходом 45 % при загрузке фруктозы 25 грамм. Определены наиболее подходящие и неподходящие условия при работе с фурановыми производными, что позволяет сократить усилия, временные и экономические затраты на оптимизацию методов работы с фурановыми производными как в лабораторном масштабе для научного сообщества, так и для химической промышленности. Ожидается, что результаты исследования стабильности фурановых производных будут способствовать оптимизации процессов для их крупномасштабного производства, а также синтеза веществ и материалов на их основе.

Создана система практических рекомендаций по выбору условий синтеза и трансформации фурановых производных с учётом их устойчивости и склонности к деградации под действием основания или кислоты. Показана возможность использования электрон-дефицитных заместителей, сопряжённых с фурановым гетероциклом, для повышения устойчивости фурановых производных в кислотных и основных условиях; установлено наличие закономерностей между природой заместителей, свойствами растворителей и степенью стабильности фурановых производных.

Степень достоверности обеспечивается использованием современных методов анализа (СЭМ, ЯМР, ГХ-МС и др.) для характеристики растворимых и нерастворимых продуктов и определения подходящих и неподходящих условий. Достоверность результатов и выводов обеспечена апробацией результатов исследований в форме докладов на профильных научных конференциях и публикацией результатов исследования в профильных рецензируемых научных изданиях.

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 и написании статей. Также соискатель принимал участие в исследовании растворимых и нерастворимых соединений физико-химическими методами анализа и в интерпретации полученных данных (спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), инфракрасная спектроскопия (ИК)).

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.**

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 35 публикаций, в том числе 13 по теме диссертации. Из них **8 статей, опубликованных в международных базах цитирования и журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 4 по теме диссертации), 27 тезиса на всероссийских и международных конференциях (в том числе 9 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа "Синтез фурановых "соединений-платформ", изучение их стабильности и направленная стабилизация фуранового гетероцикла" Колыхалова Д.А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная

комиссия рекомендует диссертационную работу Колыхалова Д.А. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., доцент Зубков Ф.И., Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы и д.х.н., профессор РАН Чернышев В.М., Центр энергетических технологий Сколковского института науки и технологий) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Комплексный научный центр Уральского отделения Российской академии наук») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Колыхалова Д.А. по теме “Синтез фурановых "соединений-платформ", изучение их стабильности и направленная стабилизация фуранового гетероцикла” принято 8 сентября 2026 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. С.З. Вацадзе

д.х.н. С.В. Баранин

д.х.н. Г.А. Газиева

Подписи д.х.н., проф. РАН С.З. Вацадзе (председатель), д.х.н. С.В. Баранина, д.х.н. Г.А. Газиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

8 сентября 2026