

## 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. Томилов Ю. В., д.х.н. Баранин С. В., д.х.н. Ферштат Л. Л. рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Аверочкина Глеба Михайловича «Систематическое исследование реакций циклоприсоединения с участием производных 5-гидроксиметилфурфурола»**, (научный руководитель – д.х.н., Академик РАН Анаников В. П.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Аверочкина Г. М. “Систематическое исследование реакций циклоприсоединения с участием производных 5-гидроксиметилфурфурола” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

**Актуальность работы.** В последние десятилетия в науке и промышленности большое внимание сосредоточено на снижении зависимости мировой экономики от исчерпаемых ресурсов. Ключевыми вопросами стали их быстрое истощение, экологические проблемы, чрезмерные выбросы углекислого газа. Современный уровень жизни и стремительный технический прогресс до сих пор обеспечиваются производствами, основанными на использовании ископаемых источников углерода. В настоящее время только около 10% химикатов и менее 2% органических материалов генерируются из альтернативного (неископаемого) сырья. В соответствии с концепцией устойчивого развития, необходимы эффективные и надежные методы интеграции возобновляемых источников углерода в технологии химического производства.

Биомасса Земли, состоящая преимущественно из наземных растений, представляет собой крупнейший источник возобновляемого углерода и практически неисчерпаема. Мировое годовое производство оценивается

примерно в  $1,7 \times 10^{11}$  т, что достаточно для удовлетворения растущих потребностей человечества в органических материалах и топливе. Несмотря на это, современные технологии не позволяют эффективно использовать растительное сырьё. Принципиальное отличие данного подхода от нефтепереработки заключается в необходимости более сложных многокомпонентных процессов.

Для увеличения эффективности переработки растительного сырья, в 2010 году американским департаментом энергетики были выбраны 14 «соединений-платформ», призванных стать основой для возобновляемой химической промышленности будущего. В этот список вошли спирты (сорбит, ксилит), сахара (этанол, глицерин), кислоты (молочная, янтарная, 3-гидроксипропановая, леулиновая), фураны (фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, 2,5-фурандикарбоновая кислота) и углеводороды (изопрен и другие). Среди перечисленных веществ фураны имеют высокий синтетический потенциал, и 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) воспринимается научным сообществом как ключевой элемент перехода к возобновляемому химическому производству. На сегодняшний день уровень интереса к теме синтеза ГМФ и его химии чрезвычайно высок: по данным Web of Science более 10000 научных статей и патентов были опубликованы за последние 10 лет.

**Научная новизна работы.** Впервые была систематически изучена связь структуры и активности производных ГМФ в реакциях циклоприсоединения с алкинами. Получена серия ранее неописанных 7-оксанорборнадиенов и разработаны методы их ароматизации в производные бензола и фенола. Впервые производные ГМФ были использованы в двухкомпонентной каскадной реакции  $2 \times [4 + 2]$  циклоприсоединения. Разработан новый подход к функционализации производных ГМФ с использованием их димеров в реакциях каскадного циклоприсоединения с алкинами. Изучен процесс конверсии доступных для получения из растительной биомассы фуранов в ароматические соединения.

**Практическая значимость работы.** Реакция циклоприсоединения является первым шагом в процессе перехода от доступных из растительной

биомассы фуранов к замещенным ароматическим соединениям. Для детального изучения круга пригодных субстратов были протестированы различные типы производных ГМФ. Систематически варьировалось несколько параметров: тип заместителей, симметрия, способность образовывать водородные связи, делокализация электронной плотности, стерическая затрудненность заместителей, количество фурановых колец. Это позволило выявить связь структуры и активности фуранов в реакциях циклоприсоединения. Активные производные ГМФ реагируют с диметил ацетилендикарбоксилатом (ДМАД), образуя 7-оксанорборнадиены с отличными выходами. Показано, что получаемые аддукты легко ароматизируются в производные бензола под действием  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , сохраняя все функциональные группы. Это открывает новые возможности для синтеза потенциальных мономеров 3,6-бис(гидроксиметил)фталатов. Разработана методика ароматизации 7-оксанорборнадиенов в фенолы, с использованием  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , что расширяет синтетический потенциал изученного подхода.

Применен новый подход к функционализации производных ГМФ с использованием димерных субстратов. Эти соединения открывают новые возможности для синтеза сложных структур из растительного сырья. Показана возможность контроля пути протекания реакции при помощи изменения температуры и растворителя. В условиях термодинамического контроля были получены полициклические продукты каскадных реакций. В реакции без растворителя получены аддукты двух молекул диенофила. Данные каскадные реакции сопровождаются значительным увеличением молекулярной сложности продуктов в сравнении с исходными субстратами и открывают доступ к высокофункционализированным системам.

**Степень достоверности обеспечивается** тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  а также масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения). Используются современные системы сбора и обработки научно-технической

информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (ChemicalAbstractsService) и WebofScience (ThomsonReuters), а также полные тексты статей и книг.

**Личный вклад автора** заключается в анализе и систематизации литературных данных, разработке методик синтеза и их проведении, выделении и очистке соединений, характеристике продуктов реакций с помощью комплекса физико-химических методов (ЯМР-спектроскопия, ГХ-МС).

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 7 публикаций по теме диссертации. Из них **2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК**, 5 тезисов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Систематическое исследование реакций циклоприсоединения с участием производных 5-гидроксиметилфурфурола” Аверочкина Г. М. 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 Аверочкина Г. М. 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., доц., проф. РАН Таран О. П., Институт Химии и Химической Технологии Сибирского отделения Российской Академии Наук и к.х.н., доц. Зубков Ф. И., Российский Университет Дружбы Народов) и ведущая организация (Обособленное

подразделение Институт Химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Аверочкина Г. М. по теме “Систематическое исследование реакций циклоприсоединения с участием производных 5-гидроксиметилфурфузола” принято 28 декабря 2022 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

д.х.н. Баранин С. В.

д.х.н. Ферштат Л. Л.

Подписи д.х.н., проф. Томилова Ю. В., д.х.н. Баранина С. В.,  
д.х.н. Ферштата Л. Л. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

28 декабря 2022

