

## 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. Злотин С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Томилов Ю. В., в.н.с., д.х.н. Сухоруков А. Ю., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Карлинского Богдана Яновича «Рd- и Си-катализируемая функционализация 2,5-дизамещенных фуранов – ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы»** (научный руководитель – академик РАН, д.х.н. Анаников В. П.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия, установила:

Диссертационная работа Карлинского Б. Я. «Рd- и Си-катализируемая функционализация 2,5-дизамещенных фуранов – ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

**Актуальность темы.** Ведущими направлениями современной фундаментальной и прикладной науки являются «зелёная химия» и «устойчивое развитие» («green chemistry and sustainable development»), в рамках которых исследователи изучают и создают новые возможности для поступательного развития человечества в условиях сокращения запасов природных ресурсов и постоянного ухудшения экологической обстановки в мире. Ключевым вопросом в этой связи является исследование перспективных химических соединений, способных заменить продукты нефтепереработки в качестве базового сырья для химической промышленности будущего и энергетики. На сегодняшний день наиболее вероятными кандидатами на эту роль представляются вещества, получаемые в ходе химической конверсии возобновляемой растительной биомассы – так называемые «соединения-платформы» («platform chemicals»), особенный интерес среди которых привлекают легко получаемые из природных углеводов фурановые производные: 5-(гидроксиметил)фурфурол и 2,5-фурандикарбоновая кислота.

Использование современных и эффективных каталитических подходов для химической модификации возобновляемых субстратов является интересным и крайне

востребованным направлением исследований в контексте постоянного сокращения мировых запасов невозобновляемых ресурсов (уголь, нефть, природный газ). Однако несмотря на важность веществ, получаемых путём конверсии растительной биомассы, катализитическая C–H функционализация инертного фуранового кольца «соединений-платформ» в настоящий момент является достаточно малоизученной темой, равно как и применение современных атом-экономичных методов клик-химии для модификации возобновляемых гетероциклов и синтеза «зелёных» полимеров на их основе. Актуальность данного диссертационного исследования обусловлена необходимостью в устраниении имеющегося методологического пробела.

**Цель работы.** Создание удобных и практических методик для катализитической C–H функционализации возобновляемых субстратов фуранового ряда (5-гидроксиметилфурфурол и его производные) без использования направляющих групп. Изучение механизмов протекающих реакций и исследование динамики катализитических систем посредством экспериментальных физико-химических методов. Синтез новых азид- и алкинил-содержащих производных 5-гидроксиметилфурфурола, исследование их реакционной способности в CuAAC-реакциях. Синтез амбивалентного метилазид- и этинил-замещённого фурана и изучение полимеров на его основе, полученных в различных катализитических системах посредством клик поликонденсации.

**Научная новизна работы.** Впервые показана возможность введения ароматического фрагмента в инертное кольцо 2,5-дизамещенных фуранов напрямую, без использования направляющих или защитных групп. Синтезировано и охарактеризовано 14 ранее не описанных арилированных производных 2,5-диформилфурана. Предложен и подтвержден квантовохимическими расчетами неклассический механизм протекания реакции Хека с енолизацией карбонильного фрагмента. Синтезирован ряд из 17 новых бициклических производных 5-(гидроксиметил)фурфурола, содержащих триазольный фрагмент. Впервые получен 2,5-дизамещенный фуран, содержащий в себе одновременно этинильную и азидную функциональные группы, а также синтезированы полимеры на его основе.

**Практическая значимость работы.** В ходе работы были изучены и обобщены существующие подходы к катализитической C–H функционализации фуранового ядра. Разработана методика, которая позволяет с использованием доступных реагентов

и катализаторов получать в одну стадию широкий ряд арилированных производных 2,5-дiformилфурана. Также показана возможность эффективного восстановления/окисления карбонильных групп в полученных продуктах, что открывает широкие возможности для дальнейшего применения соответствующих спиртов и сложных эфиров в синтезе новых перспективных материалов – арилированных аналогов существующих фурановых полиэфиров. Методом азид-алкинового циклоприсоединения получен ряд триазол-содержащих фурфуролов, потенциально обладающих биологической активностью благодаря наличию двух фармакофорных гетероциклических фрагментов. Также синтезированы и изучены методами электронной микроскопии и дифференциальной калориметрии полимеры различной морфологии, полученные поликонденсацией 2-азидометил-5-этинилфурана в различных катализитических системах.

**Личный вклад автора** заключается в анализе и систематизации литературных данных, проведении экспериментов, синтезе и очистке обсуждаемых в диссертации соединений. Автор участвовал в обсуждении полученных результатов, постановке механистических 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).

Опубликованные материалы и автографат **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 10 публикаций, в том числе 8 по теме диссертации. Из них **5 статей в журналах, рекомендованных ВАК** (в том числе 3 по теме диссертации) и 5 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 5 по теме диссертации).

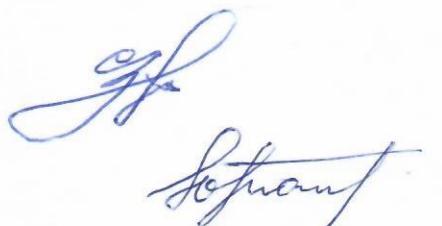
Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Pd- и Cu-катализируемая функционализация 2,5-дизамещенных фуранов – ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы” Карлинского Б. Я.

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 Карлинского Б. Я. К защите на диссертационном совете ИОХ РАН 24.1.092.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Васильев А. В., Институт химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности СПбГЛУ им. С. М. Кирова; д.х.н., доц. Аксенов Н. А., химико-фармацевтический факультет СКФУ) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Карлинского Б. Я. по теме “Pd- и Cu-катализируемая функционализация 2,5-дизамещенных фуранов – ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы” принято 13 октября 2021 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Злотин С. Г.



д.х.н., проф. Томилов Ю. В.



в.н.с., д.х.н. Сухоруков А. Ю.



Подписи д.х.н., проф. Злотина С. Г.,

д.х.н., проф. Томилова Ю. В.,

в.н.с., д.х.н. Сухорукова А. Ю. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН,  
к.х.н. Коршевец И. К.



13 октября 2021