

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Черкасовой Полины Владимировны

**«Разработка новых доступных каталитических систем для фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности

1.4.3 - Органическая химия

Диссертационная работа П.В. Черкасовой находится в русле современных тенденций органической химии и посвящена разработке новых катализаторов для превращения диоксида углерода в циклические карбонаты в результате его взаимодействия с оксиранами. Поскольку диоксид углерода представляет собой практически неисчерпаемый природный резервуар для получения органических соединений, являясь синтетическим эквивалентом синтона C1, значимость исследований в этой области трудно переоценить. Практическая польза от вовлечения молекулы CO<sub>2</sub> в химические превращения с образованием циклических карбонатов очевидна, а значительные трудности, с которыми сталкивается современная наука для осуществления этой задачи, имеют своим следствием глубокое изучение и широкое развитие катализаторов, облегчающих такого рода превращения. Наиболее активно проводятся исследования в части присоединения диоксида углерода к оксиранам, приводящее к циклическим органическим карбонатам. Этот процесс является атом-экономичным и может быть с большим успехом адаптирован к требованиям Зеленой химии при соответствующем подборе условий реакции. К настоящему времени в качестве катализаторов данной реакции изучаются комплексы переходных металлов, неорганические соли, а также органические аммонийные соли, имидазолиевые, фосфониевые соли, среди которых встречаются иммобилизованные на твердые подложки. Таким образом, актуальность темы исследования П.В. Черкасовой не вызывает сомнений.

Диссертационная работа П.В. Черкасовой состоит из следующих разделов: Введение, Обзор литературы, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть, Основные результаты и выводы, Список литературы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 47 схемы и 58 таблиц. Во Введении автор обосновывает актуальность выбранной темы исследования, теоретическую и практическую значимость, научную новизну работы. Сформулирована цель исследования, состоящая в разработке новых катализаторов для присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам,

позволяющих проводить эффективную активацию молекулы и использовать разнообразные оксираны с заместителями, отличающимися стерическими и электронными эффектами.

В связи с тем, что собственное исследование П.В. Черкасовой связано с поиском органических соединений – новых катализаторов присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам, **Обзор литературы** посвящен рассмотрению ионных органических соединений как катализаторов данного превращения. В качестве катализаторов обсуждаются такие соединения, как соли тетраалкиламмония, имидазолия (ионные жидкости), соли других циклических алифатических и гетероароматических аминов. Большое внимание автор уделяет разнообразным дикатионным солям – производным диаминов, бисимидазолов, обсуждается влияние на каталитическую активность различных спейсеров между катионными структурными фрагментами. Показано, что хорошо зарекомендовали себя гидроксипроизводные имидазолиевых и тетраалкиламмониевых солей, а также приведены данные по эффективности тех или иных добавок (фенолы, тиолы, амины) к органическим аммониевым солям. В последней части обзора рассмотрены производные различных аминокислот с кватернизованным атомом азота. К достоинствам обзора можно отнести подробное указание условий проведения реакций, в первую очередь, это касается давления, температуры и влияния растворителя, указаны выходы циклических продуктов для реакций с оксиранами с различными заместителями. Следует отметить, что многие авторы испытывают катализаторы для проведения реакций при давлении 1 атм, однако, получить высокую конверсию в этих условиях получается весьма редко. Кроме того, зачастую наблюдается заметное отличие в выходах циклических карбонатов в зависимости от природы заместителей в исходных оксиранах. Важной проблемой остается вовлечение в реакцию дизамещенных оксиранов. Как правило, окись циклогексана вступает в реакцию неохотно и выходы продукта малы. Однако, катализаторы **10b**, **41a** и в особенности **44a** демонстрируют очень хорошие результаты в данном превращении. В связи с этим было бы желательно более глубоко проанализировать структурные особенности данных катализаторов для дальнейшего развития эффективных катализаторов карбоксилирования дизамещенных эпоксидов. Также было бы очень уместно и полезно (пусть и не в рамках данного обзора литературы) провести сравнение ионных соединений в целом с катализаторами других типов по их эффективности.

Собственные данные П.В. Черкасовой изложены в главе **Обсуждение результатов**. Основной подход автора к получению новых катализаторов заключается в добавлении молекулярного иода к азотсодержащим соединениям, в результате чего происходит образование комплексных ионных соединений, содержащих органическую катионную часть и противоион в виде иодид или полииодид анионов. С использованием этого общего метода были исследованы следующие каталитические системы, образуемые иодом и

следующими азотсодержащими соединениями: пиридин, триэтиламин, водный аммиак, триэтанолламин, ди- и триамины, 1,1,3,3-тетраметилгуанидин,  $\alpha$ -аминокислоты, меламина и другие азотсодержащие гетероциклы. Их каталитическое действие в реакциях образования циклических карбонатов сравнивали с эффективностью галогенидов тетраэтиламмония и аммонийных солей триэтанолламина, также было показано благотворное действие силикагеля в ряде случаев. В качестве объектов исследования в работе использованы, в первую очередь, окись пропилена и оксираны, содержащие заместители  $\text{CH}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ph}, \text{OPh}, \text{OC}_6\text{F}_5, \text{OAl}$ , структурные фрагменты морфолина, пиррола и пиперидина). Также в работе были получены карборановые производные оксирана и также изучены в реакции с диоксидом углерода.

В ходе исследования реакций с разными катализаторами П.В. Черкасова варьировала температуру (от 60 до 130°C), давление (от 10 до 56 атм), время реакции, загрузку катализатора и в ряде случаев соотношение азотсодержащего соединения и иода. Задачей автора было добиться количественной конверсии для всех производных оксирана, при этом используя минимальные загрузки катализатора (как правило, 0.5 мол%) и достаточно непродолжительное время реакции. Все реакции проводились без растворителя. Важно отметить, что в итоге это ей удалось практически во всех случаях. Автор не только оптимизировал условия для того или иного типа катализатора, но во многих случаях сравнивал несколько соединений, относящихся к одному виду катализатора для того, чтобы подобрать наиболее эффективный. Так, ею проведено сравнение двух аммонийных солей триэтанолламина, восьми различных NH-гетероциклов, десяти аминокислот. В результате проведенных исследований показано, что наиболее эффективными катализаторами можно считать следующие: 2-(гидроксиметил)-1,1-диметилпиперидиний иодид (8), продукт кватернизации триэтанолламина 1,3-дибромпропаном (14) с эквимольной добавкой иода, триэтанолламин/иод/ $\text{SiO}_2$ , пролин/иод. Эти катализаторы позволяют добиваться 100% конверсии различных оксиранов в соответствующие циклические карбонаты при загрузке 0.5-1 мол%, за 3-4 часа при температуре 100-105°C и давлении диоксида углерода 10 атм.

Автором на основании литературных данных предложены схемы каталитического цикла реакций, с использованием спектроскопии ЯМР, ИК и КР проведены исследования аддуктов азотсодержащих соединений с иодом, показано образование равновесных смесей анионов  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_3^-$  и  $\text{I}_5^-$ . Обобщая данные, полученные П.В. Черкасовой в ходе выполнения исследования, можно с уверенностью утверждать, что поставленная задача была ею выполнена в полном объеме, методически правильно и тщательно с точки зрения получения экспериментального материала.

*Научная новизна* исследования, а также его *практическая и теоретическая значимость* может быть сформулирована следующим образом: Автором найдено, что в

качестве эффективных катализаторов присоединения диоксида углерода к оксиранам могут быть использованы кватернизованные производные триэаноламина в присутствии иода, также водный аммиак, амины, азотсодержащие гетероциклы и аминокислоты с добавкой иода могут быть предложены в качестве катализаторов данного превращения. Установлено, что наличие дополнительных заместителей в аминах и в аммонийных солях (гидрокси- или аминогрупп), а также увеличение длины алифатических заместителей повышает эффективность катализаторов. Данные каталитические системы способны работать при умеренном давлении углекислого газа (10 атм), а загрузку катализатора можно уменьшать до 0.5 и в ряде случаев до 0.25 мол%. В работе разработан удобный метод синтеза карборансодержащих карбонатов путем взаимодействия  $\text{CO}_2$  с соответствующими карборанзамещенными оксиранами. Данные соединения привлекательны для получения термостойких высокомолекулярных соединений и новых препаратов для бор-нейтронозахватной терапии рака на их основе.

В Экспериментальной части приведены подробные методики получения катализаторов, проведения экспериментов по взаимодействию диоксида углерода с оксиранами, для неизвестных ранее соединений автор приводит данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , элементного анализа. Анализ данной части работы подтверждает факты, изложенные в Обсуждении результатов, и свидетельствует о *достоверности полученных результатов*.

Выводы достаточно полно отражают результаты проделанной работы. Список литературы содержит 91 наименование и оформлен по правилам. Основные результаты работы в полной мере изложены в 10 статьях в научных изданиях, рекомендованных ВАК, 7 из которых индексируются в международных базах Scopus и Web of Science. Работа прошла апробацию в виде 2 докладов на всероссийских конференциях. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности «1.4.3 - Органическая химия» по пунктам 3, 7, 8 направлений исследований. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень. Полученные результаты и разработанные на их основе методы, соединения и материалы могут быть использованы в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ИОНХ РАН, ФИЦ ХФ РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, ИНХС РАН, ИОФХ КазНЦ РАН а также других научных организациях и коллективах.

По диссертации можно высказать следующие замечания и задать ряд вопросов:

1) В Обзоре литературы и в Обсуждении результатов зачастую отсутствуют четкие названия таблиц с указанием неизменяемых условий проведения реакций, в таблицах не указаны названия столбцов, от этого не всегда сразу ясно, о чем идет речь и приходится искать

недостающую информацию в тексте. В Литобзоре также не всегда указываются загрузки катализатора.

2) На Схеме 5 Обзора литературы, где изображен механизм каталитического содействия  $\text{SiO}_2$ , не совсем понятно, как из моноаниона получается дианион, а затем из него – нейтральная частица. Аналогичное замечание, касающееся указания зарядов, относится и к Схеме 5 Обсуждения результатов.

3) Табл. 32 Литобзора и текст к ней: эпоксибутан и 2-бутилоксиран представляют разные соединения.

4) Непонятно, описаны ли ранее соединения 3-6? Про них нет никакой информации в Экспериментальной части. Также необходимо было привести ссылки на известные соединения – циклические карбонаты 10.

5) Циклические карбонаты 10 следовало бы пронумеровать с использованием буквенных обозначений для соответствующих заместителей, с целью облегчения восприятия информации и упрощения их описания в тексте.

6) В работе описан единственный пример с окисью циклогексана, но не указан выход продукта. Для исследования активности катализаторов следовало бы шире использовать этот проблемный субстрат. Также возникает вопрос, можно ли вводить в реакцию с  $\text{CO}_2$  1,1-дизамещенные оксираны, а также монозамещенные соединения, содержащие более разветвленный заместитель типа  $\text{CHR}_2$ ? Возможно, это могло бы стать предметом дальнейших исследований в данном направлении.

7) Фразу на стр. 64 «Косвенным подтверждением...» следовало бы дополнить более подробным рассмотрением превращения всего количества иода (в котором иод имеет степень окисления 0) в бесцветные иодпроизводные (степень окисления меньше нуля).

8) На стр. 69 встречается фраза: «В ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наблюдалось небольшое количество промежуточной формы, которая имеет различные химические сдвиги по сравнению со свободным  $\text{NEt}_3$  и основным аддуктом иода.» Что это такое – промежуточная форма и какие химсдвиги ей соответствуют?

9) В работе имеется немало неудачных выражений, например: «предоставил(и)» (о выходах), «конверсионная активность», «простая и недорогая манипуляция», «более сложноподдающийся субстрат», «предварительно отформованный аддукт», «значительное расширение и щепление пиков», «предать катализатору гетерогенность».

Приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления от данной работы, являющейся законченным исследованием, характеризующимся цельностью и внутренним единством. Тем не менее, при более тщательном оформлении работы и редактировании текста работа могла бы существенно выиграть.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости и объему выполненных исследований диссертационная работа П.В. Черкасовой соответствует критериям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Черкасова Полина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

**Официальный оппонент:**

Аверин Алексей Дмитриевич,  
доктор химических наук  
(специальность 1.4.3 - Органическая химия),  
ведущий научный сотрудник кафедры органической  
химии химического факультета  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова

Подпись Аверина А.Д. удостоверяю:  
И.о. декана Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
доктор химических наук, профессор  
Карлов Сергей Сергеевич



Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,  
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: [averin@org.chem.msu.ru](mailto:averin@org.chem.msu.ru)

27 сентября 2024 г.