

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

по диссертации Черкасовой Полины Владимировны

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

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Диссертационная работа П. В. Черкасовой связана с поиском новых каталитических систем для присоединения диоксида углерода к оксиранам, что даёт пятичленные циклические карбонаты (1,3-диоксолан-2-оны). Поиск способов проведения данной реакции в настоящее время не прекращается. Это обусловлено двумя причинами: (1) возможность утилизации диоксида углерода – парникового газа – имеющего вместе с тем низкую стоимость, и (2) практическая ценность получаемых циклических карбонатов, применяющихся в качестве присадок к топливу, электролитов для литий-ионных батарей, полярных растворителей, мономеров для получения поликарбонатов и неизоцианатных полиуретанов. Любопытно, что в фундаментальной книге М. С. Малиновского «Окиси олефинов и их производные» (Госхимиздат, 1961) описано только родственное взаимодействие оксиранов с альдегидами и кетонами. В настоящее же время база данных SciFinder содержит более 3500 записей по одной только реакции окиси пропилена с CO_2 , что говорит об относительной «молодости» присоединения оксиранов к CO_2 .

Известно несколько типов технологий проведения рассматриваемых реакций, подразделяющихся на непрерывные и периодические, под давлением и без давления, с растворителем и без растворителя. Хотя технология отдаёт предпочтение непрерывным процессам в проточных реакторах, низкие скорости реакций оксиранов с CO_2 не позволяют достигать высоких конверсий. В периодических же процессах за счёт увеличения продолжительности реакции можно достигать более высоких конверсий. Более того, периодические автоклавные процессы под давлением без растворителя выгодны с позиций атом-экономичности и требований экологии, что и послужило выбором диссертанта. Число подобных прецедентов оказалось невелико, и многие из них реализованы в том же коллективе научного руководителя диссертанта.

Реакции оксиранов с CO_2 термодинамически выгодны, однако имеют высокий кинетический барьер из-за стабильности молекулы CO_2 , и потому для их успешной реализации требуются катализаторы (либо высокий нагрев, приводящий попутно к деструкции лабильных оксиранов). Наиболее вероятной побочной реакцией представляется полимеризация оксиранов в полиалкиленгликоли. Вместе с тем, имеются сведения о реакциях полиалкиленгликолей с CO_2 , дающие те же самые

циклические карбонаты, и таким образом в конечном итоге рассматриваемые процессы должны давать единственный продукт.

Для адекватной постановки целей и задач диссертантом проведён литературный поиск, что отражено в главе 2 «Литературный обзор». В обзоре рассмотрены исключительно периодические автоклавные процессы в отсутствие растворителя в атмосфере диоксида углерода, главным образом под давлением. Отмечено, что реакцию лучше всего катализируют ионные галогенидсодержащие соли, которые имеют достаточную растворимость в компонентах реакционной смеси; как правило, это галогениды четвертичного аммония. Диссертант принимает предложенный в литературе механизм, заключающийся в первоначальном раскрытии оксиранового цикла с образованием β -галоалкоксидного аниона; последний атакует молекулу CO_2 алкоксидным атомом кислорода и далее происходит замыкание выгодного пятичленного диоксоланового цикла с регенерацией галогенид-аниона. Описанные в литературе такие катализаторы имели достаточно сложное строение органического катиона. Диссертант поставила себе цель найти более доступные и одновременно эффективные галогенидсодержащие ионные соединения, способные успешно катализировать реакции оксиранов с CO_2 .

Главу 3 «Обсуждение результатов» можно разбить на три подраздела. Первый связан с получением новых соединений – карбонат-карборановых конъюгатов, которые могут найти применение в области термостойких полимеров и бор-нейтронозахватной терапии рака. Для этой цели в реакциях 3-карборанил-1,2-эпоксипропанов с CO_2 испытаны уже известные галогениды тетрабутиламмония, а также предложен иодид 2-гидроксиметил-1,1-диметилпиперидиния. Данная соль содержит дополнительную гидроксильную группу, что способствует лучшей взаимной координации реагентов в активированном комплексе. В самом деле, эта соль оказалась эффективной в реакциях и других оксиранов с CO_2 . Условия процесса: без растворителя, 3 мольн.% катализатора, 10, 20 или 56 атм. CO_2 (изначально создаваемое давление при комнатной температуре), 100 или 110 °С, 8 или 20 ч. Такие условия вполне удовлетворяют требованиям отправных точек для технологических исследований. Эти условия проведения реакций (иногда с небольшими вариациями) были использованы диссертантом при изучении всех последующих каталитических систем. Следует отметить, что нагревание до температур порядка 100 °С требуется всегда.

Эти первоначальные результаты послужили основой для поиска других доступных аммониевых галогенидов, пригодных для катализа изучаемых реакций. Была проведена кватернизация триэтанолamina органическими дигалогенидами. Ожидаемо, что эффективность дибромидного катализатора была выше, чем дихлоридного, однако ни один из них не обеспечивал полной конверсии оксиранов. Можно было полагать, что замена хлорид- или бромид-анионов на иодид дала бы

более активные катализаторы, с другой стороны, дополнительная стадия анионного обмена снижала бы технологическую ценность процесса. Диссертант нашла, что добавка молекулярного иода к данным солям даёт эффективные катализаторы. Известно, что молекулярные галогены с галогенид-ионами образуют однозарядные комплексные полигалогенид-ионы; в нашем случае это могут быть анионы типа I_2NaI , которые могут равновесно элиминировать иодид-анион, служащий истинным катализатором.

На основе этой находки было предложено использовать системы амин – молекулярный иод в качестве катализаторов, и эти системы в самом деле оказались пригодными для осуществления реакции оксиранов с CO_2 . Предполагалось, что при взаимодействии амина с иодом обратимо образуется иодид *N*-иодоаммония, анион которого и катализирует процесс. Данные системы имеют практическое преимущество: они значительно дешевле, чем четвертичные аммониевые соединения. В качестве аминов были испытаны пиридин, триэтиламин, собственно аммиак, ди- и триэтанолламины, диэтилентриамин, гексаметилендиамин, тетраметилгуанидин, аминокислоты, меламина и некоторые пятичленные *N*-гетероциклы (и их бензоаннелированные аналоги). В зависимости от природы амина активность данных систем различалась; в случаях диэтилентриамин и гексаметилендиамина оказалась полезной добавка трифторэтанола, а в случае триэтанолламина – силикагеля.

Предложенные методики, опробованные главным образом на окиси пропилена, были распространены на другие оксираны более сложного строения, в том числе и на соединения с двумя оксирановым заместителями. Менее активная окись циклогексена также была превращена в бициклический карбонат.

Экспериментальная часть (глава 4) выполнена профессионально. Описание эксперимента изложено подробно, и можно полагать, что результаты могут быть воспроизведены. Все новые соединения надежно охарактеризованы комплексом физико-химических методов и элементным анализом, **поэтому обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений.** Виден высокий общий образовательный уровень соискателя в области специализации.

Таким образом, диссертантом решена новая научная задача, которую, по мнению оппонента, можно сформулировать следующим образом: **найжены новые галогенид-ионные каталитические системы для синтеза пятичленных циклических карбонатов путём присоединения оксиранов к диоксиду углерода под давлением в отсутствие растворителей в периодическом режиме.** Решение новой научной задачи – необходимое требование для соискательства ученой степени кандидата наук. Приведенная формулировка оппонента в сочетании с авторским названием диссертации дает адекватное представление о работе.

По диссертации как научному исследованию замечаний нет – результаты достоверны, выводы обоснованы и подтверждены экспериментальным материалом. Имеется ряд менее принципиальных замечаний, в частности:

1. Очень скупой литературный обзор: глава 2 заканчивается на цитировании ссылки 40 - в обзоре рассмотрены только очень близкие прецеденты. Кандидатская диссертация является квалификационной работой, и в связи с этим только на основе собственно диссертации нельзя судить, насколько грамотно диссертант понимает место собственного исследования в более широкой области органической химии.
2. В продолжение пункта 1. Диссертант не описывает важных особенностей процессов, проводимых с участием диоксида углерода под давлением (что можно было бы изложить во введении). Отсутствуют комментарии, почему использовались давления, не превышающие 56 атм. (первоначальное давление при комнатной температуре до начала нагрева). Известно, что при 20 °С при давлении выше 56 атм. диоксид углерода начинает сжижаться, потому более высокие первоначальные давления могут быть опасны для «простых» автоклавов, если реакции предполагается вести при температурах свыше 31 °С – критической температуры для CO₂.
3. В продолжение пункта 2. Диссертант не уточняет, что реакции велись с участием газообразного CO₂ при температурах выше критической, и потому давление 56 атм. при нагреве до 100 °С будет около 100 атм. Не ясно, регистрировалось ли давление при нагреве, а если аппаратное оформление не позволяло этого делать, следовало бы сделать соответствующую оговорку.
4. Эксперименты проводились в автоклаве объёмом 10 мл. Легко рассчитать, что при первоначальном давлении 10 атм. при 20 °С в автоклав нагнеталось ~4.4 ммоль CO₂, а при давлении 56 атм. - ~42.8 ммоль CO₂. Судя по описанию экспериментов в диссертации и статьях, после создания нужного давления автоклав закрывали и вели процесс без дополнительной подпитки CO₂. Вместе с тем, в экспериментах использовалось 6 ммоль оксирана, т.е. имел место явный недостаток CO₂ в случае 10 атм. Поэтому возникает вопрос – каким образом были достигнуты конверсии свыше 73% в экспериментах при 10 атм.? Не могло ли случиться, что летучая окись пропилена (т. кип. 35 °С) испарялась в ходе декомпрессии, и вследствие этого определяемая доля продукта оказывалась завышенной?
5. Обобщение собственных синтетических результатов проведено ненаглядно. Диссертантом синтезирован ряд карбонатов различного строения. В связи с этим хотелось бы видеть сводку данных не по катализаторам, а по продуктам с указанием наиболее выгодных для каждого из них условий синтеза (катализатор, его количество, параметры процесса). В эту же сводку логично включить и некоторые литературные данные.

6. В работе очень много чисто редакционных недочетов, в том числе касающихся собственно русского языка.

В целом, результаты и выводы, сделанные на основании большого и тщательно выполненного эксперимента, с позиций синтетической органической химии являются новыми и не вызывают сомнений и возражений. Объем выполненного исследования соответствует уровню кандидатской диссертации. Диссертация является законченным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и научном уровне. Автореферат отражает основное содержание диссертации. Основная ее часть опубликована в десяти статьях в журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, материал докладывался на научных конференциях.

Диссертационная работа Черкасовой Полины Владимировны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), и ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Официальный оппонент

Васильев Андрей Александрович

Почтовый адрес:

119991 Москва, Ленинский пр. 47

Телефон:

+7-499-1356345

Адрес электронной почты:

vasiliev@ioc.ac.ru

Наименование организации:

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Ведущий научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза им. И. Н. Назарова (№ 11)
ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского» РАН, д.х.н. (специальность 02.00.03 – Органическая химия)

Должность:

Подпись А. А. Васильева

заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.



Москва, 14 сентября 2024 г.

И. К. Коршевец