



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Федеральный исследовательский центр  
«Коми научный центр Уральского отделения  
Российской академии наук»  
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

РОССИЯСА НАУКА ДА ВЫЛЫС ВЕЛӚДЧАН  
МИНИСТЕРСТВО

«Россияса наукаяс академиялӧн  
Урал юкӧнса Коми наука шӧрин»  
туялан удж нуӧдысь федеральной шӧрин  
Федеральной канму  
сьӧмкуд наука учреждение  
(ТФШ РНА УрЮ Коми НШ)



УТВЕРЖДАЮ

Директор  
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН  
член-корр. РАН, д.б.н.  
С.В. Дёгтева  
«16» сентября 2024 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) является доступным сырьем для получения органических карбонатов, применяемых для синтеза практически важных синтетических продуктов, таких как присадки к топливу, электролиты для литий-ионных батарей, полярные растворители, мономеры для получения поликарбонатов и неизоцианатных полиуретанов. Поскольку  $\text{CO}_2$  является основным антропогенным парниковым газом, вырабатываемым химической, термоэлектрической и сталелитейной промышленностью, а также транспортом, актуальным является его утилизация с созданием востребованных продуктов. Реакция сочетания  $\text{CO}_2$  с оксиранами, в результате которой образуются циклические карбонаты, обладает рядом преимуществ, таких как отсутствие побочных процессов и возможность ее проведения без использования растворителей. Таким образом, исследование реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам является перспективным направлением.

За последние два десятилетия были разработаны многочисленные катализаторы, облегчающие присоединение  $\text{CO}_2$  к оксиранам. К таким катализаторам относятся комплексы металлов, ионные жидкости, а также неметаллические катализаторы, такие как органические соли аммония, имидазолия и фосфония, в том числе ковалентно или слабо связанные с твердыми носителями. Тем не менее, для некоторых катализаторов требуются сокатализаторы, органические растворители, а также жесткие условия реакции, такие как загрузка катализатора 5 мол. %, высокая температура, и/или высокое давление углекислого газа и увеличенная продолжительность времени реакции (порядка 15–20 часов). Кроме того, синтез катализаторов сильно зависит от реактивов, закупаемых за рубежом. Таким образом, дополнительным актуальным моментом является разработка

простых и эффективных каталитических систем, исходные соединения для которых предлагаются и отечественными производителями.

Учитывая вышеизложенное, диссертационная работа Черкасовой Полины Владимировны, имеющая целью разработку новых доступных каталитических систем для реакции присоединения углекислого газа к оксиранам, **является актуальной и практически значимой.**

**Структура диссертационной работы и ее содержание.** Работа изложена на 117 страницах машинописного текста и включает в себя 47 схем, 58 таблиц и 29 рисунков. Диссертация построена традиционно, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка литературы.

Во введении обозначена актуальность темы, определены цель и задачи исследования, охарактеризована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) диссертантом подробно рассмотрены различные органокаталитические системы, применяемые в реакции присоединения углекислого газа к оксиранам. Приведенные в литературном обзоре данные позволили автору определить основные требования, предъявляемые при разработке эффективных органокатализаторов для получения циклических карбонатов из  $\text{CO}_2$  и оксиранов: увеличение длины алифатической цепи при атоме азота, наличие дополнительных гидроксильных и карбоксильных групп, а также иодидного аниона.

Глава 2 (обсуждение результатов) отражает результаты собственных исследований диссертанта. Автором были получены ранее неописанные эффективные и доступные каталитические системы на основе аммонийных солей и аддуктов азотсодержащих соединений с добавлением молекулярного иода. Установлено, что реакцию присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам ускоряют наличие гидроксильной и аминогрупп в катализаторе, а также добавление в каталитическую систему силикагеля или 2,2,2-трифторэтанола. Показано, что молекулярные комплексы простых аминов с иодом способствуют получению карбонатов при низкой загрузке катализатора (от 0.25 мол.%) и умеренных температурах (от 60 °C). Диссертантом найдена наиболее эффективная и универсальная каталитическая система – 1,1,3,3-тетраметилгуанидин–иод, благодаря которой циклические карбонаты были получены за 3 часа даже на трудно поддающихся субстратах, таких как бис- и дизамещенные оксираны. С использованием методов ЯМР, ИК и КР спектроскопии доказаны структуры катализатора и предложены возможные механизмы реакции.

Глава 3 (экспериментальная часть) включает методики получения каталитических систем, субстратов и циклических карбонатов, а также данные, полученные при изучении веществ физико-химическими методами (спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , элементный анализ), что подтверждает достоверность полученных результатов диссертационной работы.

Основные результаты и выводы полностью соответствуют задачам диссертационной работы, которая представляет собой законченное экспериментальное исследование.

Список литературы включает 91 литературный источник, из них – 10 ссылок на собственные работы соискателя. За 2014–2024 гг. в диссертации упоминается 62 ссылки; в литературном обзоре за этот же период – 23 источника из 40.

**Новизна диссертационной работы** определяется получением новых каталитических систем на основе аммонийных солей и аддуктов азотсодержащих

соединений с добавлением молекулярного иода, которые проявили себя как эффективные катализаторы в реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам в мягких условиях.

Результаты диссертационного исследования П.В. Черкасовой опубликованы в российских и зарубежных научных изданиях (10 статей), в том числе рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных РИНЦ и Scopus. Представленные в работе статьи соискателя в полной мере отражают содержание представленной к защите диссертации. Полученные диссертантом результаты апробированы на двух молодежных научных конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

После прочтения диссертации имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Не наблюдалось ли при разработке «доступной каталитической системы, формируемой смешением водного аммиака и иода (раздел 3.4, с. 71–73), в реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам» образования нитрида трииода?
2. За счет чего увеличивается конверсия при добавлении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  к каталитической системе на основе водного аммиака и иода?
3. Каким образом влияет количество гидроксильных групп в азотсодержащих соединениях каталитической системы на конверсию реагентов?
4. Сохраняются ли выявленные закономерности для полученных каталитических систем при масштабировании процесса?
5. В разделе 3.7 (с. 85) не представлены численные значения (конверсия или выход) по результатам присоединения  $\text{CO}_2$  к бисоксирану **11** и окиси циклогексана **23** с использованием каталитической системы, содержащей 1,1,3,3-тетраметилгуанидин и иод.
6. В тексте присутствуют неудачные выражения и фразы, такие как «невысокие (низкие) результаты» (с. 28, 51, 93); «природных терпеноидов» (с. 105); «благодаря сильному переносу заряда» (стр. 66) – по нашему мнению, правильно будет «благодаря сильным электроноакцепторным свойствам». Кроме того, соединение **13** было неверным называть «производное бисфенола» (с. 63).
7. В списке литературы отсутствуют полные выходные данные для трех ссылок на работы диссертанта [74, 75, 82], при этом автореферат этого недостатка лишен.

Результаты диссертационной работы П.В. Черкасовой могут быть использованы в практике Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, Санкт-Петербургского государственного университета (Институт химии), Казанского (Приволжского) федерального университета (Химический институт им. А.М. Бутлерова), Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и других научно-исследовательских учреждений и вузов, реализующих исследования в области органической химии.

Диссертационная работа П.В. Черкасовой «Разработка новых доступных каталитических систем для фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 (органическая химия) является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов

соответствует требованиям ВАК РФ, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ N 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции, а ее автор Черкасова Полина Владимировна заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Материалы диссертационной работы П.В. Черкасовой и отзыв на нее рассмотрены, заслушаны и единогласно одобрены на объединенном семинаре по органической химии Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» 13 сентября 2024 г. (протокол № 05 от 13 сентября 2024 г.).

Чукичева Ирина Юрьевна

доктор химических наук, доцент (специальность 1.4.3 Органическая химия),  
главный научный сотрудник лаборатории органического синтеза  
и химии природных соединений Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН  
167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.  
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, тел.: +7(8212)218477,  
email: chukichevaiy@mail.ru

Буравлёв Евгений Владимирович

кандидат химических наук (специальность 1.4.3 Органическая химия),  
старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза  
и химии природных соединений Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН  
167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.  
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, тел.: +7(8212)218477,  
email: eugeneburavlev@gmail.com

Подписи Чукичевой Ирины Юрьевны и Буравлёва Евгения Владимировича заверяю:

Учёный секретарь Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

кандидат химических наук

Клочкова Ирина Владимировна

13 сентября 2024 г.

**Сведения о ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук».

167982, Республика Коми, ГСП-2, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 24.

Тел.: 8 (8212) 245378

E-mail: info@frc.komisc.ru

http://www.komisc.ru

