

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНЭОС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов

«21» мая 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Разработка новых доступных каталитических систем для фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты» выполнена в Лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период подготовки диссертации Черкасова Полина Владимировна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, в настоящее время работает в Лаборатории стереохимии сорбционных процессов в должности младшего научного сотрудника.

В 2021 году Черкасова П.В. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева г. Москва по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», получив квалификацию «магистр».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2024 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт

элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук Любимов Сергей Евгеньевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория стереохимии сорбционных процессов, заведующий лабораторией.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

- *Д.х.н. Пастухов А.В.*

Вопрос: Использовали Вы сверхкритический диоксид углерода в своей работе?

Ответ: Нет, не использовали. Раньше в лаборатории работали со сверхкритическим CO₂, однако там повышенные давления, которые связаны с большей опасностью процесса. В работе использовались исходные давления до 56 атм, которые и так позволяли получить количественную конверсию.

- *К.х.н. Попов А.Ю.*

Вопрос: У Вас во всех случаях получена количественная конверсия, как определялись выходы?

Ответ: Рассчитывали теоретический выход карбонатов и сравнивали по массе с полученными (порядка 92-98 %).

- *Д.х.н. Хотина И.А.*

Вопрос: По какому принципу были выбраны данные амины?

Ответ: Мы тестировали все возможные и доступные варианты азотосодержащих соединений для нахождения структур, проявляющих максимальную активность в данной реакции.

- *Д.х.н. Цюрупа М.П.*

Вопрос: Какой катализатор проявляет наибольшую активность и универсальность?

Ответ: Наибольшую активность и универсальность продемонстрировал катализатор на основе эквимольной смеси 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и молекулярного йода в количестве 1 мол. %. Количественная конверсия соответствующих карбонатов была получена на 3 часа при температуре 110 °С на всех используемых оксиранах.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Черкасовой П.В. затрагивает актуальные проблемы в органической химии, а именно разработку новых доступных каталитических систем для получения циклических органических карбонатов из эпоксидов и CO₂. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обосновано сформулированы выводы, их достоверность не вызывает сомнения.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

- Получены новые аммонийные соли и аддукты азотсодержащих соединений и йода, которые были использованы в качестве доступных и эффективных катализаторов реакции присоединения CO₂ к оксиранам с выходом на циклические органические карбонаты.

- Найдена новая группа доступных и эффективных катализаторов для реакции присоединения CO₂ к оксиранам, формируемых путем смешения молекулярного йода с первичными, вторичными и третичными аминами, α-аминокислотами, гетероциклическими аминами, а также водного раствора аммиака.

- Показано, что наличие дополнительных заместителей в аминах и в аммонийных солях (гидроксо- или аминогрупп), а также увеличение длины алифатических заместителей повышает эффективность катализаторов. Добавление силикагеля также способствует ускорению реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в следующем:

- Разработан новый экологичный метод синтеза карборансодержащих карбонатов путем взаимодействия CO_2 с соответствующими замещенными оксиранами. Получаемые продукты могут быть рассмотрены как новые субстраты для получения термостойких высокомолекулярных соединений и новых препаратов для бор-нейтронозахватной терапии рака в связи с наличием высокополярной карбонатной части, способствующей растворимости соединений.

- Найдено, что кватернизованные производные триэтанолamina могут быть эффективными катализаторами реакции присоединения углекислого газа к оксиранам.

- Показано, что путем смешения йода и водного раствора аммиака может быть получен катализатор, пригодный для перевода оксиранов в органические карбонаты. Смешением молекулярного йода с первичными, вторичными и третичными аминами, а также азотсодержащими гетероциклами или аминокислотами были получены доступные катализаторы для реакции присоединения CO_2 к оксиранам. Данные каталитические системы способны работать при умеренных температурах (от $60\text{ }^\circ\text{C}$) и низкой каталитической загрузке (от 0.25 мол. %). Активность данных каталитических систем может быть увеличена добавлением 2,2,2-трифторэтанола или силикагеля.

- Показано, что смесь 1,1,3,3-тетраметилгуанидина может активно катализировать переход моно- и дизамещенных оксиранов в органические циклические карбонаты, причем характер заместителя в оксиране не ограничивает эффективность катализа.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач и разработки методов синтеза до выполнения синтетической работы, анализа и публикации результатов.

Основное содержание диссертации отражено в 10 статьях в научных изданиях, рекомендованных ВАК (7 журналов входящих в базу Web of Science, 3 – в журналах, включенных в РИНЦ). Основные результаты работы прошли апробацию на 2 научных конференциях.

Диссертация «Разработка новых доступных каталитических систем для фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты» Черкасовой Полины Владимировны полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к диссертационным работам и **рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума Лаборатории стереохимии сорбционных процессов с участием четырех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 23 мая 2024 года.

На заседании присутствовали 11 человек:

д.х.н. Любимов С.Е. (член совета), к.х.н. Ильин М.М. (ст.), к.х.н. Ильин М.М. (мл.), к.х.н. Ковалёв А.И., д.х.н. Пастухов А.В., к.х.н. Попов А.Ю., д.х.н. Хотина И.А., д.х.н. Цюрупа М.П., д.х.н. Малеев В.И. (член совета), д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), д.х.н. Чкаников Н.Д. (член совета).

Результаты голосования

«за» - 11 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Цюрупа М.П.

Секретарь коллоквиума

к.х.н. Ильин М.М.

Подписи к.х.н. Ильина М.М. и д.х.н. Цюрупы М.П. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Гулакова Е.Н.

