

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 24 октября 2024 № 25

О присуждении Черкасовой Полине Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Разработка новых доступных каталитических систем для фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 25 июня 2024 года (протокол заседания №16) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Черкасова Полина Владимировна, «15» марта 1997 года рождения, в 2021 году соискатель окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» г. Москва по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», работает в должности младшего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова  
Российской академии наук.

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.

**Официальные оппоненты:**

Аверин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра органической химии, ведущий научный сотрудник,

Васильев Андрей Александрович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория тонкого органического синтеза, ведущий научный сотрудник

— дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Сыктывкар, в своем положительном отзыве, подписанном Дёгтевой Светланой Владимировной, доктором биологических наук, членом-корреспондентом РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», (заключение составлено Чукичевой Ириной Юрьевной, доктором химических наук, доцентом (специальность 1.4.3. Органическая химия), главным научным сотрудником лаборатории органического синтеза и химии природных соединений Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, и Буравлёвым Евгением

Владимировичем, кандидатом химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия), старшим научным сотрудником лаборатории органического синтеза и химии природных соединений Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) указала, что диссертационная работа Черкасовой Полины Владимировны полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Черкасова Полина Владимировна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия. Работа Черкасовой П.В. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Санкт-Петербургский государственный университет (Институт химии), Казанский (Приволжский) федеральный университет (Химический институт им. А.М. Бутлерова), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и в других научно-исследовательских учреждениях и вузах, реализующих исследования в области органической химии.

**Соискатель** имеет 17 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (*Scopus, Web of Science*), в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 10 работ. Диссертационное исследование представлено на 2 конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования,

в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

**Основные работы:**

1. Lyubimov S.E., Olshevskaya V.A., Zaitsev A.V., Korlyukov A.A., Zvinchuk A.A., **Cherkasova P.V.**, Chowdhury B. Synthesis of carborane-containing carbonates via CO<sub>2</sub> addition to epoxides // Polyhedron. — 2021. — Vol. 208. — P. 115418.

2. Любимов С.Е., **Черкасова П.В.**, Чоудхури Б. Применение аммонийных солей триэтаноламина в качестве катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к эпоксидам // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2022. — Vol. 71. — No. 2. — P. 404-407.

3. Chowdhury B., Zvinchuk A.A., Aysin R.R., Khakina E.A., **Cherkasova P.V.**, Lyubimov S.E. Amine-Iodine Adducts as Simple but Effective Catalysts for the Synthesis of Organic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub> // Catalysis Surveys from Asia. — 2021. — T. 25. — No. 4. — С. 419-423.

4. Любимов С.Е., **Черкасова П.В.** Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2023. — Т. 72. — No. 5. — С. 1259-1261.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1. **Анненкова В.В.**, доктора химических наук, профессора, заместителя директора по науке, заведующего Лаборатории биомолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук»; 2. **Иони Ю.В.**, кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»; 3. **Устынюка Ю.А.**, доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника Кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного

образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; 4.Галкина К.И., кандидата химических наук, научного сотрудника Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Все отзывы положительные. В отзывах указывается, что диссертационная работа Черкасовой П.В. выполнена по актуальной тематике на высоком научном уровне, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. Отмечено также, что автором получены новые соли аммония, которые были использованы в качестве эффективных катализаторов реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам. Найдена новая группа доступных и эффективных катализаторов для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам, формируемых путем смешения молекулярного иода с первичными, вторичными и третичными аминами,  $\alpha$ -аминокислотами, гетероциклическими аминами, а также водным раствором аммиака. Показано, что наличие дополнительных заместителей в аминах и в аммонийных солях (гидроксо- или аминогрупп), а также увеличение длин алифатических заместителей повышает эффективность катализаторов. Обнаружено, что 2,2,2-трифторэтанол, а также силикагель может оказывать сокаталитический эффект для данной реакции. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) Эксперименты проводились в автоклаве объёмом 10 мл. Легко рассчитать, что при первоначальном давлении 10 атм. при 20 °С в автоклав нагнеталось ~4.4 ммоль  $\text{CO}_2$ , а при давлении 56 атм. - ~42.8 ммоль  $\text{CO}_2$ . Судя по описанию экспериментов в диссертации и статьях, после создания нужного давления автоклав закрывали и вели процесс без дополнительной подпитки  $\text{CO}_2$ . Вместе с тем, в экспериментах использовалось 6 ммоль

оксирана, т.е. имел место явный недостаток  $\text{CO}_2$  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.  $35^\circ\text{C}$ ) испарялась в ходе декомпрессии?

2) Реакции оксиранов с  $\text{CO}_2$ , изученные в работе, автор трактует как идущие без растворителя. Однако во всем диапазоне исследованных давлений и температур диоксид углерода находится в сверхкритическом состоянии, выступая в системе и как реагент, и как растворитель. В связи с этим следует рассматривать эти реакции как протекающие в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , как это и принято в литературе.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Аверин А.Д., д.х.н. Васильев А.А. и сотрудники Лаборатории органического синтеза и химии природных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»», являются крупными специалистами в области органической химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработан** ряд неописанных ранее новых каталитических систем для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам; **проведен** анализ параметров каталитических систем, позволяющих провести дополнительную активацию субстрата; **найдены** каталитические системы, позволяющие эффективно работать на оксиранах с различными стерическими и электронными факторами.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что Предложен** новый экологичный метод синтеза карборансодержащих органических карбонатов путем взаимодействия  $\text{CO}_2$  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. **Продемонстрировано**, что кватернизованные производные триэаноламина могут быть эффективными катализаторами реакции присоединения углекислого газа к оксиранам. Простой добавкой молекулярного иода можно значительно повысить эффективность данных каталитических систем. **Показано**, что путем смешения иода и водного раствора аммиака может быть получен катализатор, пригодный для перевода оксиранов в органические карбонаты. Смешением молекулярного иода с первичными, вторичными и третичными аминами, а также азотсодержащими гетероциклами или  $\alpha$ -аминокислотами были **получены** доступные катализаторы для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  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. **Установлено**, что смесь 1,1,3,3-тетраметилгуанидина может активно катализировать переход монозамещенных оксиранов в органические циклические карбонаты, причем характер заместителя в оксиране не ограничивает эффективность катализа.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что: в качестве эффективных катализаторов присоединения диоксида углерода к оксиранам могут быть использованы кватернизованные производные аминов, а также аммиак, амины, азотсодержащие гетероциклы и аминокислоты с добавкой иода. **Установлено**, что наличие дополнительных заместителей в аминах и в аммонийных солях (гидроксо- или аминогрупп), а также увеличение длины алифатических заместителей повышает эффективность катализаторов. В работе **разработан** удобный метод синтеза карборансодержащих органических карбонатов путем взаимодействия  $\text{CO}_2$  с соответствующими оксиранами. Данные соединения привлекательны для получения

термостойких высокомолекулярных соединений, применяемые, в том числе, в микроэлектронике и новых препаратов для бор-нейтронозахватной терапии рака на их основе.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила:

**Результаты получены** на современном научном оборудовании, соединения были охарактеризованы с использованием физико-химических методов анализа, включая  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопию, в том числе элементный анализ, ИК-спектроскопию, КР-спектроскопию; **исследована** большая выборка близких по содержанию экспериментов с идентичными результатами; **установлено** качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

**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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие вопросы и критические замечания:

1. Почему у Вас везде фигурирует рабочее давление 56 атмосфер?
2. На каких максимальных значениях загрузки оксиранов Вы проводили эксперименты?
3. У Вас очень много катализаторов, меняются атмосферы, температуры. На Ваш взгляд, какое фазовое состояние системы в реакторе?
4. Вы проделали огромную работу. В описании задач работы в третьем пункте у Вас было написано о влиянии стерических и электронных эффектов катализаторов. Подскажите, какие стерические и электронные эффекты влияют на активность каталитических систем?
5. На самом деле у Вас достаточно большой материал, хотелось бы разобраться, что от чего зависит. У Вас на 5 слайде представлены карбораны, подскажите, в какой фазе они находятся?



6. В катализе на соединении 3 использовались хлорид, бромид и йодид тетрабутиламмония. Можете, пожалуйста, объяснить с чем связана разница в реакции и в конверсии, они же очень близки друг к другу по составу?

7. У меня еще вопрос по данному слайду. Подскажите, у Вас на слайде представлено два хлорида 3 и 4, с чем может быть связана разница в степени конверсии для них? Чем обусловлена их разная реакционная способность?

8. А какое действие оказывает стерическое или электронное?

9. Что на слайде 8 у Вас представлены системы получения новых диаммонийных солей, которые отличаются не только анионами, но и жесткостью цепи, уместно ли такое сравнение?

10. Вы решили провести оценку по жесткости и длине цепи?

11. Можете, пожалуйста, сформулировать за счет чего результаты использования аддукта с йодом иногда оказываются лучше, чем использование четвертичных аммонийных солей?

12. Гидроксильную группу Вы использовали не во всех экспериментах. Можно было бы просто взять четвертичную аммонийную соль. Вы так и делали и потом к ней добавляли йод, и у Вас система лучше начинала работать. За счет чего может происходить улучшение? Как и в механизме, по сути, у Вас также получается положительно заряженная аммонийная соль, только вместо алкильной группы четвертым заместителем на азоте будет йод. И у Вас система работает лучше, правда?

13. У Вас представлен большой массив данных. И, как известно из литературы, Вы оперируете понятием «эффективность». При таких условиях (для примера 56 атм, 100 °С) все системы будут эффективны. Почему Вы не пробовали понижать температуру? Из литературы мы знаем, что аммонийные соли и при «мягких» условиях работают, было бы интересно посмотреть разницу.

14. Известно, что есть еще конкурирующая реакция образования поликарбонатов. Наблюдали ли Вы образование поликарбонатов?

15. Вы считаете, что напрямую происходит карбонизация на первом этапе или сначала образуется алкоголь, после чего его атакует молекула  $\text{CO}_2$ ?

16. Вы ставили задачу разработать доступные каталитические системы. Вы с выполнением данной задачи успешно справились. Подскажите, пожалуйста, почему в списке литературы не фигурирует ни одной заявки на патент?

17. Вы показали соответствие конверсии выходу, но мне интересно, было ли это показано для всех катализаторов и как доказывалось, что 100%-ая конверсия соответствует 100%-ому выходу конечного продукта?

18. Такой выход был показан для всех катализаторов?

19. Какой катализатор из всех соединений является лучшим или может их можно выделить несколько?

20. Может ли оказаться, что какие-то катализаторы эффективны, но по параметрам растворимости (по их природе) их нельзя рассматривать для работы?

21. Среди оснований Вы брали индол, который не является основанием. Но в то же время, брали еще близкий по структуре индолин, который является основанием. Подскажите, была ли замечена разница в результатах при их использовании?

22. Вы не пробовали использовать водный раствор калия или натрия в качестве источника иода?

Соискатель Черкасова П.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Это насыщенные пары  $\text{CO}_2$  при 25 °С.
2. Данную систему мы ставили тестово на 6 ммоль оксирана, порядка грамма. Мы также увеличивали загрузку до 8 г, результаты сохранились.
3. В реакторе газообразное фазовое состояние над субстратом.
4. Алифатические заместители улучшают диффузию катализатора в реакционной среде и, при этом увеличивается конверсия соответствующих

эпоксидов. В случае 2-фенилбензоимидазола, который содержит арильный заместитель, растворимость катализатора в оксиране уменьшается, падает активность.

5. Окись пропилена и 1,2-эпоксибутан находятся в газообразной фазе, остальные субстраты в жидкой фазе.

6. Йод везде является более хорошей уходящей группой, чем хлор.

7. Я могу предположить, это связано с заместителями по оксиранам в карборановой части.

8. Карборановый субстрат с фенильным заместителем оказывает негативное стерическое действие на катализ.

9. В данных экспериментах мы решили посмотреть влияние структуры соответствующего дигалогенида как катализатора в реакции присоединении  $\text{CO}_2$ .

10. В данной работе мы проводили исследования только для сравнения каталических систем.

11. Большая эффективность аддуктов с иодом обусловлена влиянием гидроксильной группы, которая помогает при раскрытии оксиранового кольца в соответствующих соединениях.

12. Да, данная аммонийная соль работает лучше из-за обмена хлора и брома на иодидный анион.

13. При понижении температуры (из всех экспериментов самые низкие температуры были 60 и 90 °C), при этом увеличивается время реакции для получения соответствующего карбоната до 20 часов. Самая эффективная система была тетраметилгуанидин и иод, время реакции при использовании которой составило 3 часа при 110 °C.

14. Поликарбонаты в ЯМР мы не наблюдали, у нас все системы селективные и образовывались только циклические карбонаты.

15. Сначала происходит образование алкоголята, который далее атакует молекулу углекислого газа.

16. В самом начале работы велись по гранту, и патенты мы не оформляли по условиям отчетности. Мы опубликовали свои результаты в открытых научных изданиях.

17. В самом начале Вы видели 25% конверсии, мы так показывали соотношение: 75% остался соответствующий оксиран, 25% - карбонат. При неполной конверсии мы не смотрели выходы. Но при достижении 100% конверсии изучали и выход. Выделенный выход – это фактический выход продукта с учетом очистки и всех потерь. Он составил порядка 96-98%.

18. Да, выход 96-98% составил для всех катализаторов при полной конверсии.

19. Самая лучшая каталитическая система тетраметилгуанидин и йод, где за 3 часа даже трудноподдающиеся субстраты и сферически затрудненный карборановый оксиран был переведен в соответствующий карбонат.

20. Если сравнивать гидроксипролин и пролин, то первый образует межмолекулярные связи и теряет растворимость в оксиране, поэтому даже при наличии гидроксигруппы, его использование покажет результаты хуже, чем пролин.

21. В случае индолина конверсия немного увеличилась, но по данным результатам я могу сказать, что разница между ними невелика.

22. В нашем случае добавкой к каталитическим системам являлся молекулярный йод, с солями мы не работали.

На заседании 24 октября 2024 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых доступных каталитических систем для получения органических пятичленных карбонатов, вносящих значительный вклад в развитие органической химии, присудить Черкасовой П.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия», участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих

в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек,  
проголосовали: за – 20, против – 1, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель заседания,  
диссертационного совета 24.1.161.01,  
д.х.н.

Логинов Дмитрий Александрович

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.161.01  
к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна



24 октября 2024 г.