

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук

Д.ф.-м.н., профессор РАН К. Л. Иванов

“15” мая 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Зима Александры Михайловны «Активные частицы каталитических систем на основе негемовых комплексов железа для процессов селективного C=C и C–H окисления пероксидом водорода и пероксикарбоновыми кислотами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия

В последние годы очень динамично развивается область химии связанная с активацией кислорода негемовыми комплексами железа. Достигнут существенный прогресс в разработке структурных и функциональных моделей железосодержащих комплексов и их участия в процессах селективного гидрирования. Литературные данные изобилуют примерами многих новых железо-пероксо комплексов, большинство из которых полностью охарактеризовано спектроскопическими методами. Не смотря на тот факт, что кристаллографическая характеристика данных интермедиатов все еще достаточно трудоемка и во многих случаях невозможна, их химическая структура часто может быть успешно определена из детальных спектроскопических исследований. Что в свою очередь открывает огромные возможности для более глубокого понимания активации молекулярного кислорода. Благодаря недавним синтетическим, спектроскопическим, кинетическим и механистическим исследованиям, связывание кислорода с центрами негемового железа (II) теперь стало намного понятным. В большинстве случаев это ассоциативный низкобарьерный и энтропически контролируемый процесс. Реакции с перекисью водорода редко понимаются механистически, еще меньше знаний существует относительно дальнейших этапов активации молекулярного кислорода, а именно получение высоко валентных частиц из пероксокомплексов железа и их реакционной способности. Отсутствуют сомнения в том, что данная область науки будет и дальше стремительно развиваться, позволяя получить новую и важную

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

Вх. № 7.3-32

Дата 22.05.2019

информацию о механизмах отдельных стадий реакции окисления и реакционной способности железо-кислородных интермедиатов.

В связи с этим **диссертационная работа А.М. Зима**, выполненная в лаборатории исследования механизмов каталитических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) и посвященная изучению механизмов селективного окисления C-H и C=O связей с участием негемовых комплексов железа **является, без сомнения, актуальной.**

Диссертационная работа (всего 155 стр.) включает введение, обзор литературы (на 34 стр.), главу с описанием используемых экспериментальных методов (на 15 стр.), четыре главы с полученными результатами и их обсуждением (на 69 стр.), выводы, список сокращений, список обозначений исследуемых в работе комплексов, список цитируемой литературы (217 ссылок), приложение и благодарности. Материал диссертации содержит 57 рисунков и 23 таблицы.

Обзор литературы состоит из четырех основных разделов, посвященных наблюдению и получению железо-кислородных интермедиатов в таких важных реакциях как: эпоксидирование, окислительное гидроксилирование, окисление. Далее производится описание структуры возможных интермедиатов и приводится анализ практической значимости использования каталитических систем на основе комплексов железа, способных активировать молекулярный кислород. Необходимо отметить высокое качество литературного обзора, подробность рассмотрения механизмов и структур, образующихся интермедиатов, в работе так же присутствует взвешенная критика имеющийся на сегодняшний день информации.

Таким образом, обзор литературы полностью соответствует теме диссертационной работы, свидетельствует о профессиональной компетентности Зима А.М. в данной области и дает наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем. Очевидно, что обзор литературы позволил автору определить наиболее актуальные направления развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи работы, оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы, чему и посвящена последняя часть литературного обзора (1.5).

При проведении собственных исследований по теме диссертации автору удалось получить новые уникальные данные о строении интермедиатов, участвующих в процессах селективного окисления связей C=O и C-H.

Глава 3 представленной диссертации всецело посвящена использованию метода ЭПР для наблюдения оксокомплексов железа (V). Так были обнаружены новые железо-кислородные интермедиаты, образующиеся в каталитических системах на основе димерных комплексов железа. В каталитических системах

показана и роль заместителя, так при использовании 4-OMe, 2,6-Me₂ и комплекса Fe(PDPCF₃) с заместителями 4-ОСН₂CF₃, 3-Me наблюдались ЭПР сигналы с $g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$, которые являются очень близкими к параметрам ЭПР ряда известных низкоспиновых оксокомплексов железа(V). Именно поэтому образующиеся интермедиаты были отнесены к низкоспиновым оксокомплексам типа $[(L)FeV=O(OC(O)R)]^{2+}$. Автором установлено, что в зависимости от природы добавленной карбоновой кислоты в каталитических системах наблюдаются различные типы интермедиатов. Использование неразветвленных кислот (уксусная, масляная, капроновая) приводит к образованию интермедиатов с большой анизотропией g-фактора, в то время как в присутствии разветвленных карбоновых кислот с третичным α -углеродным атомом (2-этилгексановой, 2-этилмасляной, вальпроевой) образуются интермедиаты с малой анизотропией g-фактора.

Глава 4 посвящена исследованию поведения обнаруженных оксокомплексов железа (V) в реакции эпоксицирования алкенов. Показана высокая реакционная способность обнаруженных железо-кислородных интермедиатов в реакциях эпоксицирования. Как и в предыдущей главе близкие значения g-факторов обнаруженных частиц и известного комплекса, содержащего фрагмент оксокомплекса железа (V), а также их высокая реакционная способность позволили выдвинуть предположение о том, что обнаруженные частицы являются именно оксокомплексам железа(V). Автором предложен механизм C=C эпоксицирования рассмотренными каталитическими системами. Показано, что электронная структура наблюдаемых низкоспиновых интермедиатов зависит от природы карбоновой кислоты. В зависимости от типа интермедиата, а соответственно используемой кислоты, наблюдается различная энантиоселективность в эпоксицировании халкона и бензалиденацетона.

В главах 5 и 6 исследовано участие оксокомплексов железа (V) в реакции окисления алканов и аренов. Автором установлено, что каталитические системы на основе мономерных и димерных комплексов железа семейств Fe(PDP) и Fe(TPA) и различных окислителей (H₂O₂, CH₃CO₃H, m-CPBA) способны к хемо-, регио- и стереоселективному окислению C-H-группы алканов. На основании данных спектроскопии ЭПР и каталитических экспериментов высказаны предположения о природе активных интермедиатов этих каталитических систем. Показано, что комплекс железа семейства PDP $[(PDP^*)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(PDP^*)](OTf)_4$ катализирует ароматическое гидроксирование с использованием пероксида водорода или надуксусной кислоты в качестве окислителя в ацетонитриле, осуществляя до 36,5 оборотов на атом железа. Для окисления моно- и диалкилбензолов пероксидом водорода была зафиксирована высокая селективность по отношению к продуктам ароматического окисления (до 91%).

Результаты, полученные диссертантом и представленные в четырех главах диссертации, имеют существенное значение для понимания механизмов реакций селективного окисления, а так же природы образующихся интермедиатов в данных реакция и демонстрируют **бесспорную научную новизну и оригинальность.**

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов базируется на скрупулезно и критически проанализированных экспериментальных данных, полученных с использованием спектроскопии ЭПР. Для определения выходов продуктов окисления в каталитических системах автором использовались методы ГХ, ЖХ, ГХ-МС и ЯМР. Установление строения используемых катализаторов осуществлялось на основе методов РСА, ЯМР и элементного анализа с последующим сравнением с данными литературы и результатами ранее выполненных исследований. Столь комплексный и грамотный подход не оставляет сомнений в качестве выполненной работы. Полученные в данной работе знания, безусловно, внесут достойный вклад в развитие химии железосодержащих оксокомплексов и могут быть использованы для получения новой фундаментальной информации о процессах активации молекулярного кислорода, в том числе и в живом организме.

Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите. В качестве замечаний хотелось бы отметить следующие вопросы, рассмотрение которых в представленной работе могло бы существенно ее улучшить:

1. Несмотря на огромный объем экспериментальной работы, проделанной соискателем, автор не рассматривает даже возможные строения некоторых новых и ключевых интермедиатов. Так в каталитических системах на основе комплекса $\text{Fe}(\text{PDPNMe}_2)$ с заместителем 4-NMe₂ автором наблюдались пики ЭПР с $g_1, g_2 = 3.96, g_3 = 1.96$, что по видимому соответствует образованию неких новых интермедиатов, которые не только очень активны, но и характерны для высокоспиновых комплексов железа. В литературе существует только одно упоминание о таких системах, поэтому целесообразно было бы привести возможную структуру образующегося интермедиата.
2. Автором показано, что природа карбоновой кислоты ключевым образом влияет на образующиеся интермедиаты и предложены два типа интермедиатов для разветвленных и не разветвленных кислот $[(\text{PDP}\bullet+)\text{FeIV}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$ и $[(\text{PDP})\text{FeV}=\text{O}(\text{OC}(\text{O})\text{R})]^{2+}$, не совсем понятно на основании чего автором были сделаны такие соотнесения, данное предположение требует более детального анализа и возможно проведения дополнительной работы.

3. Утверждается, что эпоксидирование халкона каталитическими системами 16/ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{AA}$ и 16/ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{EHA}$ преимущественно осуществляет ацилпероксокомплекс железа(III) (16с), но прямое обнаружение 16с методом ЭПР невозможно из-за перекрытия сигнала с сигналом от стабильного комплекса (16bAA), таким образом выбор структуры 16с не является очевидным и требует дополнительного объяснения.
4. Работа не лишена и опечаток, так в оглавлении пропущен раздел «Введение», подписи спектров рисунка 35 смещены, в четвертом выводе «основ ой» должно быть основной и т.д.

Сделанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления. В целом диссертационная работа Зима А.М. является логически завершенной научно-квалификационной работой, в которой сделан существенный вклад в понимание структуры и реакционной способности негемовых оксокомплексов железа. Это понимание необходимо как для понимания фундаментальных основ активации кислорода так и для применения данных систем для селективного окисления C-H и C=O групп.

Основные результаты работы полностью отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 7 статей в зарубежных рецензируемых изданиях (*ACS Catal*, *ChemCatChem*, *Molecular Catalysis*, *Catalysis Communications*), входящих в список ВАК и международные системы Scopus и Web of Science. Результаты работы были широко представлены на всероссийских и международных конференциях (тезисы 20-ти докладов).

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему.

Таким образом, диссертационная работа Зима А.М. представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся фундаментальными вопросами строения и реакционной способности координационных соединений железа, а также специалистам в области ЭПР спектроскопии и катализа.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Активные частицы каталитических систем на основе негемовых комплексов железа для процессов селективного C=C и C-H окисления пероксидом водорода и пероксикарбоновыми кислотами» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченным исследованием.

Диссертационная работа Зима Александры Михайловны соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых

степеней», утвержденном постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Диссертационная работа Зима А.М. рассмотрена, и отзыв обсужден и утвержден на ученом совете МТЦ СО РАН.

Текст отзыва составил:

кандидат химических наук,

ведущий научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной микротомографии
ФГБУН МТЦ СО РАН

Ковтунов Кирилл Викторович

15 мая 2019 г.

Почтовый адрес:

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А,

ФГБУН МТЦ СО РАН

Сотовый телефон:

E-mail: