

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Зима Александры Михайловны на тему: «Активные частицы каталитических систем на основе негемовых комплексов железа для процессов селективного С=C и С-N окисления пероксидом водорода и пероксикарбоновыми кислотами»

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

02.00.04 – физическая химия

В последние 10-15 лет достигнут значительный прогресс в использовании каталитических систем $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$ (L – тетраденатный N-донорный лиганд) для регио- и стереоселективного окисления С-N и С=C связей органических молекул. Предполагается, что селективное каталитическое окисление в таких каталитических системах ведут оксокомплексы железа(V) $((L)Fe^V=O)$. Для рационального поиска путей улучшения существующих каталитических систем важна информация о факторах, определяющих активность и селективность активных частиц окисления. Однако наблюдать оксокомплексы железа(V) в реальных каталитических системах не удавалось. Поэтому тема диссертации Зима Александры Михайловны, направленной на обнаружение и исследование оксокомплексов железа(V) в каталитических системах $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$, безусловно, является актуальной.

Диссертационная работа Зима А. М. написана по традиционному плану. Она состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений, списка обозначений исследуемых в работе комплексов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 155 страницах, содержит 57 рисунков и 23 таблицы. Библиографический список цитируемой литературы включает 217 наименований.

В первой главе (литературный обзор) обсуждаются имеющиеся данные о природе активных центров железосодержащих ферментов. Рассматриваются синтетические системы $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$, моделирующие функциональные свойства ферментов. Критически анализируются имеющиеся экспериментальные данные об активных частицах рассматриваемых синтетических каталитических систем. В заключении к главе чётко формулируются цели диссертационной работы. Литературный обзор даёт достаточно ясное представление об исследуемой проблеме и тех пробелах, которые призвано заполнить планируемое исследование.

Во второй главе описаны методики синтеза используемых в работе комплексов железа, методики приготовления образцов для исследования оксокомплексов железа(V) с помощью ЭПР в замороженных растворах. Описаны методики каталитического С=C эпоксидирования, С-N гидроксילирования алканов и аренов. В целом экспериментальная

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 7.3-36
ДАТА 28.05.2019

часть даёт необходимую информацию об используемых методиках и степени надёжности представленных экспериментальных результатов.

В третьей главе диссертации рассматриваются полученные автором данные об активных частицах окисления, возникающих в каталитических системах $(L)Fe^{II}$, $(L)Fe(III)/RCO_2H/H_2O_2(R_1CO_3H)$, где L – N-гетероциклический аминопиридиновый лиганд, содержащий электронодонорные заместители в различных положениях пиридиновых колец. Впервые в каталитических системах на основе комплексов с лигандами PDP^{Me_2OMe} , PDP^{MeCF_3} и TPA^{Me_2OMe} наблюдались интермедиаты с параметрами ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$), аналогичными параметрам ЭПР известных оксокомплексов железа(V). Эти интермедиаты реагируют с алканами, алкенами и аренами при низких температурах, что позволяет отнести их к низкоспиновым оксокомплексам железа(V). В системах на основе комплекса железа с лигандом PDP^{NMe_2} обнаружены высокоспиновые интермедиаты (g_1 , $g_2 = 3.96$, $g_3 = 1.96$). Сделано достаточно обоснованное предположение о том, что интермедиат (g_1 , $g_2 = 3.96$, $g_3 = 1.96$) представляет собой высокоспиновый аналог низкоспинового интермедиата ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$). Интересным представляется обнаруженное автором резкое влияние природы каталитической добавки (карбоновой кислоты) на электронное строение интермедиатов, наблюдаемых в системе $Fe(PDP)/H_2O_2/RCOOH$. В случае разветвлённых кислот наблюдается интермедиат ($g_1 = 2.07$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 1.96$), в случае кислот с углеводородным скелетом линейного строения – интермедиат ($g_1 = 2.7$, $g_2 = 2.4$, $g_3 = 1.7$). Несмотря на то, что электронное строение последнего интермедиата ещё не установлено, данное наблюдение может дать ключ к пониманию механизма влияния природы карбоновой кислоты на энантиоселективность эпоксицирования алкенов.

В четвёртой главе приведены результаты исследования реакционной способности обнаруженных оксокомплексов железа(V) в реакциях эпоксицирования органических соединений, содержащих C=C группу. Автору удалось получить прямую количественную оценку константы скорости второго порядка для реакции некоторых из обнаруженных частиц $(L)Fe^V=O$ с рядом алкенов при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ и продемонстрировать, что природа активных частиц исследуемых каталитических систем зависит от типа используемого окислителя. Важным результатом является сопоставление энантиоселективности каталитических систем, содержащих высокоспиновые ($S = 3/2$) и низкоспиновые ($S = 1/2$) интермедиаты в асимметрическом эпоксицировании халкона. Пониженная реакционная способность высокоспиновых интермедиатов хорошо согласуется с более высокой энантиоселективностью соответствующих каталитических систем в эпоксицировании халкона.

В пятой главе рассматриваются результаты исследования реакционной способности интермедиатов $(L)Fe^V=O$ по отношению к алканам. Определены соответствующие константы скорости второго порядка при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ для реакций C-H окисления таких субстратов, как циклогексан и циклооктан. Сделано обоснованное предположение, что при использовании в качестве окислителя H_2O_2 или CH_3CO_3H основными активными частицами окисления являются оксокомплексы $(L)Fe^V=O$.

В шестой главе представлены результаты изучения реакционной способности оксокомплексов железа(V) в реакциях гидроксирования ряда замещённых бензолов при $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Соответствующие константы скорости второго порядка k_2 возрастали в ряду нитробензол < ацетофенон < хлорбензол < бензол < толуол. Вполне обоснованным представляется вывод автора, что наблюдаемая тенденция и существенный аномальный кинетический изотопный эффект ($k_H/k_D = 0.9$) свидетельствуют в пользу механизма электрофильного ароматического окисления.

Параметры ЭПР обнаруженных в реальных каталитических системах интермедиатов аналогичны параметрам ЭПР частиц $(L)Fe^V=O$, наблюдаемых в модельных системах. Высокая реакционная способность обнаруженных частиц хорошо согласуется с предположением об их строении. Измерения констант скорости второго порядка для реакции $(L)Fe^V=O$ с различными субстратами проводилось с точностью, обеспечивающей надёжность сделанных выводов. Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена большим объёмом непротиворечивого экспериментального материала, квалифицированным использованием физико-химических методов исследования, грамотной и продуманной интерпретацией полученных результатов. Выводы достаточно полно отражают основное содержание работы. Достоверность выводов диссертации сомнений не вызывает.

Новизна полученных результатов заключается в том, что в работе впервые показано, что каталитические системы $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$ позволяют с эффективностью и селективностью, пригодной для препаративного применения, окислять С=C и С-N группы ряда сложных органических соединений с получением ценных продуктов. В работе Зима А. М. впервые для этих систем обнаружены высокореакционные частицы $(L)Fe^V=O$, ответственные за целевые превращения. Установлен ряд факторов, влияющих на реакционную способность и селективность интермедиатов $(L)Fe^V=O$.

Практическую ценность может иметь полученное в результате выполненного исследования более полное представление о механизме окисления органических субстратов системами $(L)Fe^{II}/H_2O_2/RCOOH$ и $(L)Fe^{III}/H_2O_2/RCOOH$. Детальное представление о механизме будет способствовать более рациональному поиску путей улучшения существующих каталитических систем. Кроме того, данные о строении и реакционной способности активных частиц данных каталитических систем, являющихся функциональными моделями природных ферментов оксигеназ, будут способствовать углубленному пониманию каталитического действия природных систем.

По диссертационной работе Зима А.М. имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Текст диссертации написан грамотным и понятным языком, прекрасно оформлен и проиллюстрирован, однако не лишен небольшого количества опечаток (например, на страницах 12, 34, 36 и др.). В тексте используется значительное число

аббревиатур, многие из которых, обозначающие органические соединения, являются общепринятыми. Вместе с тем было бы целесообразно представить отдельный список подобных сокращений. В имеющемся в тексте диссертации списке сокращений (с.132) большинство используемых в тексте аббревиатур отсутствует.

2. В главе 1 (Литературный обзор) на с. 25 указано, что «масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением показала, что ABLM представляет собой комплекс $[(BLM)Fe^{III}(OOH)]^+$ [110]...». Однако метод электроспрей масс-спектрометрии не позволяет различить комплексы $[(BLM)Fe^{III}(OOH)]^+$ и $[(BLM)Fe^{VO}(OH)]^+$. По-видимому, вывод о степени окисления железа авторы цитированной публикации делают из результатов исследований методом ЭПР.
3. Для двух синтезированных в диссертационной работе Зима А.М. соединений (комплексы 14 и 15) получены данные о кристаллических структурах методом рентгеноструктурного анализа. Однако в работе отсутствуют данные рентгенографии порошка или других методов, которые бы позволили подтвердить, что продукт представляет собой одну кристаллическую фазу.
4. Значительная часть пероксида водорода в исследуемых каталитических системах, очевидно, подвергается каталитическому разложению. Однако в диссертации ничего не говорится о расходе пероксида водорода в исследуемых каталитических процессах и не оценивается выход по пероксиду водорода. Вероятно, это связано со сложностью и опасностью масштабирования таких систем, а используемого в экспериментах пероксида водорода недостаточно для проведения точного количественного анализа. Тем не менее, данный вопрос представляется важным с точки зрения потенциального использования полученных результатов в реальных технологических процессах.
5. При обсуждении механизма ароматического С-Н гидроксирования (с. 129) упоминается о наблюдении значительного аномального кинетического изотопного эффекта ($k_H/k_D=0.9$) и указывается, что данное наблюдение согласуется с механизмом электрофильного ароматического замещения. Последний вывод дан без подробностей, хотелось бы услышать какие-то пояснения на этот счёт.
6. При окислении бензола надуксусной кислотой при -70 °С автору удалось сопоставить экспериментальный выход фенола с выходом фенола, ожидаемым из данных по кинетике распада оксокомплексов железа(V) при -70 °С. Получено неплохое соответствие между этими двумя величинами. Были ли подобные эксперименты выполнены в случае окисления циклогексана надуксусной кислотой?

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы, которые основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Основное содержание

диссертации изложено в 7 статьях в международных научных журналах (в том числе в 4 статьях в журнале ACS Catalysis, IF = 11.384) и 4 тезисах конференций. Диссертация Зима А.М. «Активные частицы каталитических систем на основе негемовых комплексов железа для процессов селективного C=C и C-H окисления пероксидом водорода и пероксикарбонowymi кислотами» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи установления строения и определения реакционной способности активных центров каталитических систем на основе негемовых комплексов железа, имеющей значение для развития соответствующей области знаний – биомиметического окислительного катализа. Таким образом, работа полностью соответствует критериям п.9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённом постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013, а её автор Зима Александра Михайловна заслуживает присвоения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент

д.х.н., Приходченко Петр Валерьевич,

Зав. лаб. пероксидных соединений и материалов на их основе

ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

119991, Москва, Ленинский просп., 31

E-mail:

тел.

П. В. Приходченко

подпись П. В. Приходченко заверяю

Учёный секретарь ИОНХ РАН

М. Н. Смирнова