

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зимы Александры Михайловны «**Активные частицы каталитических систем на основе негемовых комплексов железа для процессов селективного С=C и С-N окисления пероксидом водорода и пероксокарбоновыми кислотами**» представленной в Диссертационный Совет Д 003.012.01 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа А.М. Зимы посвящена проблеме поиска и совершенствования новых эффективных катализаторов селективного каталитического окисления неактивированных связей С=C и С-N углеводородов. Поскольку окисление органических соединений это один из основных методов получения ценных химических продуктов из углеводородного сырья, актуальность работы не вызывает сомнений.

В биологических системах подобные реакции в мягких условиях идут при участии ферментов оксигеназ, активные центры которых в большинстве случаев представляют собой комплексы железа, содержащие фрагменты  $Fe^{IV}=O$  или  $Fe^V=O$ . В современных химических исследованиях активно изучается участие негемовых комплексов железа в катализе парциального окисления алкенов, алканов и аренов. В каталитической системе на основе железа с тетрадентатными аминопиридиновыми лигандами были обнаружены спектроскопически низко- и высокоспиновые интермедиаты  $Fe^{III}-OOH$ ,  $Fe^{IV}=O$  и  $Fe^V=O$ . Однако до настоящего времени не было примеров обнаружения и исследования оксокомплексов  $Fe(V)$  in situ в реальных системах из-за их неустойчивости и высокой реакционной способности.

В каталитических системах  $LFe^{III}(OH)_2Fe^{III}/RCOOH/H_2O_2(RCO_3H)$ , где L = гетероциклические аминопиридиновые лиганды, методом ЭПР автором обнаружены нестабильные интермедиаты с g-факторами близкими к таковым для низкоспиновых оксокомплексов  $Fe^V$ , а также интермедиаты с g-факторами характерными для высокоспиновых ( $S = 3/2$ ) комплексов железа. В зависимости от природы добавленной карбоновой кислоты в каталитических системах обнаружены два типа низкоспиновых активных частиц с малой и большой анизотропией g-фактора. Объяснено значительное изменение электронного строения перферрильных частиц при малых изменениях их структуры. При низких температурах (от  $-70^\circ$  до  $-85^\circ C$ ) обнаруженные интермедиаты способны вести реакции эпоксилирования и гидроксигирирования различных органических соединений, а также измерены константы скорости реакции оксокомплексов  $Fe^V$  с субстратами. Установлено, что при использовании  $H_2O_2$  в качестве окислителя активными частицами в процессах эпоксилирования являются оксокомплексы  $Fe^V$ , причем наибольшую энантиоселективность обеспечивают системы, в которых обнаружены высокоспиновые перферрильные интермедиаты. Предложены механизмы

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
Вх. № 7.3-45  
ДАТА 14.06.2019

реакции эпексидирования с использованием различных окислителей. Установлены корреляции между электронным строением перферрильных интермедиатов и регио- и стереоселективностью в реакциях

C-H окисления.

Вместе с тем, у рецензента есть ряд замечаний и вопросов. Нет убедительных доказательств состава и электронного строения активных интермедиатов, ответственных за эпексидирование олефинов и окисления алканов. Не приведен баланс этих реакций по окислителю. Период полураспада относится не к кинетике распада предполагаемых интермедиатов, а, скорее всего, к распаду гидропероксидов (перекиси водорода и надуксусной кислоты). Утверждение, что реакция описывается константой скорости второго порядка является загадочной, поскольку реакция описывается не константой, а кинетическим уравнением второго порядка. При этом непонятно о какой скорости реакции идет речь: текущей, начальной, средней. Возможно изменение концентраций 4-компонентов: активного интермедиата, окислителя, исходных субстратов, катализатора, но непонятно какие из них входят в кинетическое уравнения. Термин «электроннонасыщенный олефин» явно неудачен, эта грубая калька с английского. Приведенные замечания носят рекомендательный характер и не затрагивают существа работы, не ставят под сомнения достоверность экспериментальных данных и выводов.

Материалы диссертации опубликованы в 7 печатных статьях в рецензируемых зарубежных журналах и четырех докладах на международных конференциях.

Судя по автореферату и публикациям, выполненное А.М. Зимой исследование является завершенным научным исследованием, которое по своей актуальности, научной новизне, объему и научной и практической значимости соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней согласно постановлению Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями постановления Правительства РФ №335 от 21 апреля 2016 года «О внесении изменений в Положение о порядке присуждения ученых степеней». Считаю, что автор диссертации А.М. Зима несомненно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Гехман Александр Ефимович

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, специальность 02.00.04

Заведующий лабораторией металлокомплексного катализа

ФГБУН Института Общей и Неорганической химии РАН

тел.: +

e-mail

4 июня 2019 г.