

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы ЗИМЫ 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

Селективное каталитическое окисление алканов содержащих прочные C-H связи с помощью экологически чистых методов является одной из основных проблем современной химии. Создание биомиметических каталитических систем является крайне перспективным подходом к решению этой проблемы, рассматриваемой как фундаментальный и практический вызов. Интенсивное развитие этой области в многочисленных лабораториях мира позволило понять тонкие детали реакционных механизмов и тем самым приблизиться к созданию эффективных практических систем для селективного окисления C-H связей, в частности, в сложных органических субстратах. Разработка экологически чистых каталитических методов крайне важна в современной концепции долгосрочного развития, что подчеркивает актуальность данной диссертации. Большую помощь в разработке новых каталитических систем оказывают исследования механизмов реакций и характеристика активных частиц.

В настоящей работе получены при низких температурах многочисленные железо-кислородные активные частицы, которые были детально охарактеризованы спектроскопией ЭПР. Их реакционная способность была всесторонне исследована в окислении целого ряда алканов и олефинов. Проведена большая работа по проверке влияния строения комплекса железа, природы карбоновой кислоты и окислителя на электронное строение активных интермедиатов и их реакционную способность. Эти тщательные исследования позволили получить важные новые данные для глубокого понимания механизмов биомиметического окисления C-H связей и продвинуться в создании эффективных систем для окисления. Это является значительным достижением данной работы. При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. В данной работе детально исследованы активные оксо частицы железа. Строение этих интермедиатов подробно обсуждается в автореферате. Было бы очень полезно привести их структуру на отдельном рисунке, что позволило бы более глубокое понимание важности структурных факторов, в частности, роли кислоты.
2. В качестве исходных комплексов для получения моноядерных оксо частиц брали комплексы 2 – 6, которые являются димерными, где два атома железа связаны двумя μ -ОН группами. Как происходит образование оксо частиц? Реагирует ли окислитель

непосредственно с димерным комплексом, вызывая его мономеризацию или сначала происходит мономеризация димера (возможно с участием кислоты) с последующим взаимодействием с окислителем ?

3. В пятом разделе диссертации показано, что высокоспиновые оксо частицы менее реакционноспособны в эпексидировании олефинов, чем низкоспиновые. Это очень интересный результат, так как согласно общепринятой точке зрения высокоспиновые интермедиаты в ферментах и модельных системах должны быть более активны. Однако, существуют весьма немногочисленные, но аргументированные публикации, которые оспаривают этот тезис. Получены ли в данной работе другие данные, сравнивающие реакционную способность высоко- и низкоспиновых комплексов ?

Вышеприведенные вопросы и замечания не умаляют достоинств этой работы. Зима А. М. с успехом провела технически весьма сложные спектроскопические измерения и исследования реакционной способности крайне активных частиц, требующий применения очень низких температур. Она продемонстрировала, как целенаправленным выбором и оптимизацией каталитических систем и условий реакции можно существенно улучшить их каталитическую активность.

Содержание работы полностью отражено в семи статьях автора, опубликованных в ведущих международных журналах. Диссертация Зимы А. М. представляет собой актуальное законченное научное исследование с применением передовых современных методов, которое содержит новые важные результаты, полученные в высококонкурентной области химии. Работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а сама соискатель заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук.

10 июня 2019

Директор исследований CNRS,
Александр Борисович Сорокин

Dr. A. B. SOROKIN
IRCELYON, UMR 5256
CNRS – Université Lyon 1
2, avenue Albert Einstein,
69626 Villeurbanne Cedex
France
tél. : (+33)
fax : (+33)
e-mail : ;