

Учёному секретарю Д.х.н. Д. В. Козлову,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, e-mail : bic@catalysis.ru

Отзыв на автореферат диссертации:

Зима Александра Михайловна

Активные частицы каталитических систем на основе негемовых комплексов железа для процессов селективного C=C и C-H окисления пероксидом водорода и пероксикарбоновыми кислотами, представлена на соискание учёной степени кандидата химических наук

02.00.04 – Физическая химия

В последние 20 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 препаративного окисления C-H и C=C связей сложных органических молекул. Понимание механизма каталитического действия таких систем важно для поиска путей увеличения их эффективности и селективности. Поэтому предпринятое автором исследование железо-кислородных интермедиатов, ответственных за каталитические превращения в рассматриваемых каталитических системах, является актуальным.

Автору впервые удалось для ряда каталитических систем $(L)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(L)/H_2O_2/RCOOH$ обнаружить активные частицы, ведущие регио- и стереоселективное селективное окисление C-H и C=C связей органических молекул. Высказано, хорошо обоснованное предположение о том, что обнаруженные частицы представляют собой оксокомплексы железа(V).

Впервые измерены константы скорости второго порядка k_2 для реакции оксокомплексов железа пять с рядом алкенов, алканов и аренов. Показано, что в ряду замещённых аренов k_2 возрастает с ростом электронодонорных свойств заместителей, что согласуется с механизмом электрофильного ароматического замещения.

Установлена интересная взаимозависимость между электронным строением и реакционной способностью наблюдаемых железо-кислородных интермедиатов и природой заместителей в пиридиновых кольцах лигандов, а также строением каталитической добавки – карбоновой кислоты. Найденные корреляции могут быть использованы для тонкой настройки каталитических систем $(L)Fe^{III}(\mu-OH)_2Fe^{III}(L)/H_2O_2/RCOOH$ для селективного окисления определённых C-H и C=C связей.

Список публикаций по материалам диссертации впечатляет и соответствует работе очень высокого уровня. Сильная сторона работы - высокопрофессиональное использование спектроскопии ЭПР для обнаружения и исследования чрезвычайно

неустойчивых железо-кислородных интермедиатов, ведущих каталитическое окисление различных классов органических веществ. Автор не ограничивается использованием только этого метода, а квалифицированно использует достаточно изощренные кинетические методы для обоснования своих выводов, что свидетельствует об отличной профессиональной подготовке. Автореферат написан хорошим языком и практически не содержит опечаток.

Замечание. Осталось неясным, каково отличие в строении частиц $3a_1^{EHA}$ и $3a_2^{EHA}$.

Сделанное замечание не затрагивает сути основных выводов диссертации. Основное содержание диссертации изложено в 7 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК и 4 тезисах докладов на престижных международных конференциях. Представленный в автореферате материал полностью соответствует критериям п.9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённом постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013, а Зима Александра Михайловна заслуживает присвоения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- «Физическая химия».

21 мая 2019 года

Шульпин Георгий Борисович

Главный научный сотрудник Лаборатории катализа окислительно-восстановительных процессов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), Доктор химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (2013), 119991, Москва, ул. Косыгина, 4. E-mail: ; тел

Г. Б. Шульпин