

ОТЗЫВ

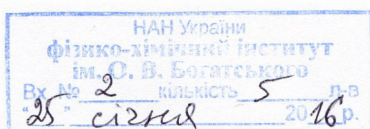
официального оппонента о диссертационной работе
Коцербубы Варвары Анатольевны
«Жидкофазное окисление дибензилового эфира и циклогексена в присутствии
полиядерных карбоксилатов 3d металлов», представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.03 – «Органическая химия»

Металлокомплексный катализ достаточно часто используется в органическом синтезе. Это обусловлено рядом факторов: снижением энергоемкости технологических процессов, уменьшением расходов реагентов, высокими скоростью и селективностью реакции.

Карбоксилаты металлов – один из наиболее известных классов координационных соединений. Их многообразие является следствием широких возможностей структурной функции полидентатного лиганда RCOO^- . Важной составляющей целенаправленного подхода к подбору эффективных катализаторов процесса окисления органических соединений является исследование механизмов активации органических субстратов комплексами переходных металлов. Однако, широкое применение разнообразных металлокомплексных катализаторов сдерживается малой доступностью уже известных каталитических систем и их заметной изменчивостью в зависимости от природы субстрата и характера реакционной среды.

В качестве объектов исследования автор использует дибензиловый эфир и циклогексен. Этот выбор представляется удачным, так как позволяет сопоставить особенности каталитического жидкофазного окисления этих субстратов воздухом, учитывая возможность альтернативных маршрутов окисления бензильной и аллильной СН-связей.

Изучение окисления дибензилового эфира кислородом воздуха во многом определяется необходимостью разработки каталитических методов утилизации последнего, т.к. дибензиловый эфир является отходом крупнотоннажных производств. Аналогично дибензиловому эфиру, циклогексен является удобным соединением для исследования основных маршрутов жидкофазного окисления в зависимости от состава каталитических систем. В то же время



продукты окисления циклогексена представляют значительный практический интерес.

Поэтому изучение в диссертационной работе Коцерубы В.А. альтернативных маршрутов жидкофазного окисления кислородом воздуха дибензилового эфира и циклогексена, а также кинетики и механизма этих процессов в присутствии моно- и полиядерных карбоксилатных комплексов 3d металлов является актуальным как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Диссертационная работа Коцерубы В.А. является составной частью обширных фундаментальных исследований по жидкофазному окислению, которые более 40 лет проводятся в отделе катализа Физико-химического института НАН Украины им. А.В. Богатского. Поскольку результаты этих исследований и их научная ценность общепризнаны, автору следовало бы отразить, каково место данной работы в общем направлении исследований отдела.

Диссертационная работа Коцерубы В.А. изложена на 176 страницах и состоит из введения, трех разделов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (160 наименований).

В первом разделе, который составляет менее 20% объема диссертации, приведен подробный обзор литературы по окислению олефинов и разложению гидропероксидов в присутствии комплексов переходных металлов. Автором обработан большой объем информации по затрагиваемым в диссертации вопросам. Приведенные в обзоре сведения свидетельствуют о сложности протекания обсуждаемых в диссертационной работе процессов. Это обусловлено как возможностями альтернативных превращений исходных соединений, так и возможностями их вторичных превращений под влиянием образующихся каталитических систем.

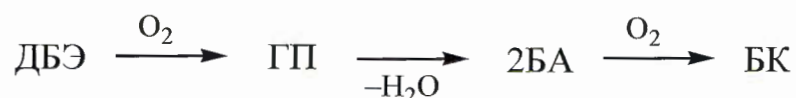
Однако, автор работы, ссылаясь на монографию по механизмам гомогенного и гетерогенного катализа (год издания – 2002), не рассматривает в обзоре литературы вопросы окисления дибензилового эфира. По-видимому,

правильно было бы включить в обзор литературы рассмотрение публикаций по каталитическому окислению дибензилового эфира за последние 13 лет.

В диссертационной работе рассматривается кинетика и механизм жидкофазного окисления дибензилового эфира и разложение его гидропероксида в присутствии моно- и полиядерных карбоксилатных комплексов 3d металлов. Показано, что жидкофазное окисление дибензилового эфира до бензойной кислоты заметно ускоряется исследованными комплексами. При этом установлено, что корреляция между скоростями накопления основных продуктов окисления дибензилового эфира с селективностями по ним наблюдается только при скоростях подачи воздуха 300 мл/мин и температуре 333 К (условия Б). Увеличение температуры окисления на 10 градусов и скорости подачи воздуха до 500 мл/мин (условия А) уже не позволяет заметить какую-либо связь между этими величинами.

На примере окисления дибензилового эфира в вышеприведенных условиях А в присутствии более 40 гомо- и гетерометаллических однородно- и разнолигандных карбоксилатных комплексов хрома, марганца, железа, кобальта и никеля обнаружены «семейства» каталитических систем, для которых максимальная скорость накопления гидропероксида постоянна. Следует отметить, что не было большой необходимости выделять в отдельную группу «семейство» комплексов D, т.к. эти комплексы не проявляют каталитической активности.

Поскольку бензилбензоат и бензиловый спирт в исследованных оксидатах не обнаруживаются, автор делает вывод, что при невысоких конверсиях дибензилового эфира, независимо от состава и строения изученных комплексов, в присутствии большинства из них окисление дибензилового эфира воздухом протекает по следующей схеме:



Неожиданным оказался факт, что влажный дибензиловый эфир окисляется быстрее, чем безводный субстрат, и образовавшаяся каталитическая система качественно отличается от рассмотренных ранее, проявляя

повышенную селективность по гидропероксиду. Однако, при описании опытов конверсии дибензилового эфира в таблице 2.1 ничего не говорится о том, какой дибензиловый эфир (влажный или сухой) использовался.

При изучении процессов окисления дибензилового эфира в условиях металлокомплексного катализа большой интерес представляло выделение комплексов-интермедиатов, образующихся из продуктов обсуждаемых реакций. В работе показано, что в мягких условиях удаётся выделить комплексы, которые, согласно рентгеноструктурному анализу, содержат две молекулы дибензилового эфира. Такие интермедиаты являются первыми примерами стабильных комплексов переходных металлов с координированным дибензиловым эфиром, окисляющимся до бензойной кислоты.

Выявленные автором факторы, определяющие скорость и селективность жидкофазного окисления дибензилового эфира и циклогексена воздухом в присутствии исследованных металлокомплексов, могут быть учтены при разработке гомогенных и гетерогенных катализаторов утилизации дибензилового эфира в такие полезные вещества как бензилбензоат, бензальдегид и бензойная кислота, а также при переработке циклогексена в различные его производные.

Таким образом, в диссертационной работе при изучении жидкофазного окисления дибензилового эфира воздухом в присутствии исследуемых комплексов показано, что последние могут претерпевать различные превращения под действием одного из компонентов оксидата, а именно – лигандный обмен, полимеризацию, диспропорционирование, а также взаимодействие координированных молекул компонентов оксидата с лигандами металлоостова не только исходного комплекса, но и соответствующего комплекса-интермедиата, являющегося собственно катализатором реакции.

Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на украинских и международных конференциях по органической химии и международных Чугаевских конференциях по координационной химии. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в

специализированных изданиях и 7 тезисов докладов на международных и отечественных научных конференциях.

В целом диссертационная работа Коцерубы Варвары Анатольевны производит впечатление хорошо задуманного и квалифицированно выполненного исследования, научная новизна, практическая значимость и обоснованность основных положений которого не вызывает сомнений. Диссертация написана хорошим языком, практически не содержит опечаток и ошибок, аккуратно оформлена.

Сделанные в отзыве замечания в большинстве своем носят дискуссионный характер, не затрагивая существа проведенного исследования, его научной и практической новизны и актуальности. Данная работа является заметным вкладом в развитие теоретической органической химии и органического синтеза.

На основании изложенного считаю, что выполненная Коцерубой Варварой Анатольевной интересная, полезная и важная квалификационная научная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.03 – «Органическая химия», а сам соискатель заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

Автореферат диссертации и публикации полностью отражают основное содержание работы и выносимые на защиту положения и выводы.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой органических
и фармацевтических технологий
Одесского национального политехнического университета

Б.В. Куншенко

Ученый секретарь ОНПУ



В.И. Шевчук