

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Коцериби Варвари Анатоліївни

**“РІДИННОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ ДИБЕНЗИЛОВОГО ЕТЕРУ І ЦИКЛОГЕКСЕНУ
У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІАДЕРНИХ КАРБОКСИЛАТІВ 3d МЕТАЛІВ”,**

що представлена на здобуття наукового ступеню кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.03 “Органічна хімія”.

Розглянувши дисертацію В.А. Коцериби, автореферат дисертації та опубліковані по темі дисертації роботи в якості офіційного опонента відзначаю наступне.

Дисертаційна робота складається з вступу, 3 розділів, експериментальної частини, висновків, списку використаної літератури з 162 бібліографічних посилань. Робота викладена на 175 сторінках машинописного тексту та містить 51 рисунок, 36 схем і 19 таблиць, а також додаток, який складається із 3 таблиць.

1. Актуальність теми

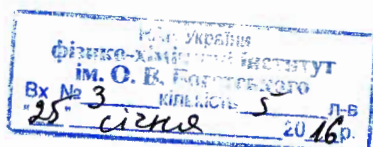
Виконана дисертантом робота присвячена дослідженню механізмів активації органічних субстратів – дибензилового етеру (ДБЕ), циклогексену (ЦГ) та продуктів їх окиснення – комплексами перехідних металів, вивченню впливу на каталітичні властивості складу і структури металокомплексу, поліадерного металокаркасу і характеру лігандного оточення, що є важливою складовою цілеспрямованого підходу до підбору ефективних каталізаторів процесів окиснення органічних сполук.

Використаний в роботі окисник – кисень повітря – є одним з найбільш привабливих промислових реагентів для проведення реакцій окиснення як з економічної, так і з екологічної точки зору. Особливого значення роботі також додає те, що обрані субстрати у результаті окиснення перетворюються на низку продуктів, які мають велике комерційне значення та широко використовуються в хімічній промисловості. Також слід відзначити, що розробка шляхів утилізації ДБЕ дозволить перетворити цей небажаний побічний продукт на цінну вихідну сировину.

З урахуванням зазначеного вище вважаю, що актуальність дисертаційної роботи В.А. Коцериби не викликає сумніву.

2. Достовірність результатів і висновків дисертації

При вивченні кінетичних закономірностей каталітичного окиснення обраних субстратів була використана газорідинна хроматографія, газоволюмометрія, потенціометрія та об’ємний аналіз. Отримані результати оброблялись з використанням прийомів формальної кінетики та стандартних математичних і статистичних операцій. Склад та просторова будова низки комплексів була вивчена з використанням рентгеноструктурного аналізу (РСА). Усі використані методи та



шляхи обробки експериментальних даних є загальнозживаними і дозволяють отримувати достовірні та відтворювані результати.

Зроблені висновки цілком базуються на отриманих експериментальних результатах (або є результатом їх аналізу), тому є достовірними та об'єктивними.

3. Наукове і практичне значення виконаних досліджень

Наукове значення роботи полягає у встановленні закономірностей (як якісних, так і кількісних), яким підкорюються процеси каталітичного окиснення дибензилового етеру (ДБЕ), циклогексену (ЦГ) та продуктів їх подальшого перетворення у присутності гомо- і гетерометалічних однорідно- і різнолігандних карбоксилатних комплексів Cr, Mn, Fe, Co і Ni. Аналіз отриманих результатів дозволив запропонувати загальне рівняння, яке дає змогу математично зв'язати швидкості реакцій у досліджуваних системах і на основі цього розділити каталітичні системи на групи за ефективністю перебігу в них різних напрямків окиснення субстратів та селективністю дії. Також запропоновано низку кінетичних схем, які пояснюють механізм реакцій, та доведено їх правомірність шляхом виділення ключових інтермедіатів, а також створенням адекватної математичної моделі процесу.

Практичне значення отриманих результатів полягає у встановленні чинників, які контролюють швидкість і селективність рідиннофазного окиснення ДБЕ і ЦГ повітрям у присутності досліджених металокомплексів, що може бути використано у розробці гомогенних і гетерогенних каталізаторів утилізації ДБЕ в комерційно привабливі продукти, а також в основному органічному синтезі при переробці ЦГ в різні його похідні. Отримані дані про особливості геометрії координованих і сольватних молекул ДБЕ у виділених комплексах-інтермедіатах мають велике значення для моделювання елементарних стадій активації етерів і споріднених їм сполук в умовах металокомплексного каталізу. Металокомплекси, що забезпечують селективне утворення гідропероксидів ДБЕ і ЦГ, представляють інтерес як потенційні компоненти каталізаторів кон'югованих реакцій епоксидування, гідроксилування, полімеризації і т.п.

4. Критичний огляд змісту дисертації

В *розділі 1* проведено глибокий критичний аналіз літературних джерел, що містять дані про металокомплексний каталіз реакцій окиснення циклогексену та його аналогів, а також розкладання гідропероксидів. Вибрані літературні джерела ув'язані з метою дослідження, яка полягає у встановленні можливих маршрутів рідиннофазного окиснення ДБЕ та ЦГ, а також механізмами активації відповідних субстратів і інтермедіатів залежно від складу металокомплексних каталізаторів і умов реакції. Наведені літературні дані досить повно описують наявний доробок в області, в якій виконана дисертація, а також стають підґрунтям для формулювання мети та основних завдань дослідження.

До матеріалу, викладеному у розділі 1, є наступні зауваження:

1) на мій погляд, у літературному огляді було б доцільно все ж таки зробити підпункт, який присвячено особливостям реакцій каталітичного окиснення ДБЕ. Автор, щоб не переобтяжувати літературний огляд, приводить низку посилань на

огляди та монографію, які практично не розглянуті в тексті розділу 1, але у розділі 2 (та у кожному з підпунктів розділу 2) огляд літератури з цього питання зроблено, в тому числі, із залученням додаткових необхідних посилань. Вважаю, що ці фрагменти тексту майже без змін могли бути переміщені у розділ 1, причому без суттєвого його збільшення (це додатково 2-3 сторінки в літературному огляді);

2) для позначення молекули O_2 автором в тексті роботи використані терміни «кислород» (стор. 19), «молекулярний кислород» (стор. 14) та «дискислород» (стор. 24). Вважаю, що було б достатньо використати лише «кислород» та «молекулярний кислород». Використання не надто поширеного терміну «дискислород», на мій погляд, зайве.

Розділ 2 дисертаційної роботи присвячений дослідженню рідиннофазного окиснення ДБЕ повітрям у присутності різних гомо- та гетерометалічних комплексів і механізмів розкладання його гідропероксиду, а також виділенню та аналізу структури комплексів-інтермедіатів. Автор при написанні цього розділу, спираючись на аналіз величезного об'єму експериментального матеріалу з каталізованого комплексами перехідних металів окиснення ДБЕ киснем повітря, пропонує кінетичну схему та математичну модель процесу і робить класифікацію отриманих каталізаторів на групи за особливістю їх каталітичної активності. Слід відзначити, що для встановлення закономірностей, котрим підкорюються каталітичні реакції окиснення ДБЕ, здобувачем була ретельно проаналізована велика кількість потенційно можливих шляхів каталітичних перетворень, що свідчить про наполегливість, професіоналізм та глибоке розуміння виконаної роботи.

До матеріалу, викладеному у розділі 2, є наступні *питання та зауваження*:

1) для величин, наведених у таблицях 2.1, 2.5, 2.6, 2.9, 2.10 було б доцільно навести похибку; з тексту дисертацій стає зрозумілим (див., наприклад, стор. 47), що вона складала близько $\pm 10\%$ (що є типовим для експериментів такого роду), але чи є вона такою для параметрів, наведених у таблицях – прямо це не зазначено;

2) на мій погляд, оскільки комплекс **1** не мстить атомів хрому, при порівнянні каталітичної активності серії комплексів хрому у таблиці 2.1 та обговоренні цього на стор. 41, комплекс **1** слід розглядати як інший каталізатор, активність якого може закономірно відрізнятися від інших хромвмісних каталізаторів;

3) чи може змінення селективності при зменшенні температури (табл. 2.1; рис. 2.3) бути результатом утворення різних типів менш стабільних комплексів у розчині, і, відповідно, інших каталітичних маршрутів, ніж при більш високій температурі (своєрідний термодинамічний контроль реакції)?

4) у таблиці 2.2, на мою думку, для більш зручного порівняння було б доцільно навести схематичну структуру комплексів, як це зроблено у табл. 2.1, а не тільки їх номери;

5) запропоноване пояснення впливу води на каталітичний ефект комплексу **5** (схема 2.8, стор. 51) на мій погляд, дещо сумнівне, оскільки кисень ДБЕ, пов'язаний з іоном металу донорно-акцепторним зв'язком, буде дуже слабким донором електронної густини і водневий зв'язок з молекулою води навряд чи утворить (а навіть якщо і утворить, то він буде слабкий і не зможе суттєво вплинути на швидкість реакції). Більш ймовірним поясненням може бути вплив води на

рівноважну дисоціацію металокомплексу, що буде впливати на входження нових лігандів, а саме ДБЕ, у координаційну сферу металу (вода як раз є одним з лігандів у метало комплексі 5);

6) на мій погляд, один з шляхів утворення бензилбензоату (ББ) з відповідного гідропероксиду (ГП), зображений на схемі 2.8 (стор. 52), який полягає в прискоренні реакції комплексом «іон металу-бензиловий спирт» скоріше за все не реалізується оскільки концентрація бензинового спирту, як було зазначено в розділі 2.1 вкрай низька. Скоріше за все з металом утворює комплекс безпосередньо пероксид (по аналогії з тим, як це було доведено пізніше для ЦГ, схема 3.10, маршрути с, d);

7) не зовсім зрозуміло, чому константи k_1 , отримані в різних концентраційних умовах для одного й того ж каталізатора (табл. 2.8, колонки для реакції у хлорбензолі) відрізняються;

8) оскільки встановлено, що каталітична дія металокомплексів реалізується завдяки входженню учасників реакції у координаційну сферу металу, чи є інформація про взаємозв'язок між константою стійкості комплексу та його каталітичною активністю?

9) чи мають відношення величини k_1, k_2, k_3 з таблиць 2.11 та 2.12 до констант k_1, k_2, k_3 з таблиць 2.5, 2.6 та рівнянь (2.8) – (2.19)?

10) утворення частки ZI (схема 2.15; стор. 83) мало ймовірно, оскільки передбачає порушення ароматичності піразолу; на мій погляд, значно більш вірогідним є гетеролітична дисоціація зв'язку N–N у піразолі з утворенням H^+ та N^- , стабілізованого за рахунок зміщення електронної густини на атом заліза $N \rightarrow Fe$;

11) на стор. 83 зазначено, що виходи комплексів XII – XIV симбатні основності відповідних карбоксилат-аніонів в вихідних комплексах; чи є кореляція між спостережуваними швидкостями каталітичних реакцій і основністю лігандів в комплексі-каталізаторі (в межах серії комплексів аналогічного складу)?

У *розділі 3* дисертації розглянуто рідиннофазне окиснення ЦГ та розкладання його гідропероксиду у присутності комплексів 3d металів, проаналізовано можливі механізми реакції, запропоновані кінетичні схеми та проведене порівняння отриманих результатів з попереднім розділом, де вивчалось окиснення ДБЕ, розглянуто збіжності та відмінності цих процесів. Матеріал гарно структурований, що дозволяє легко проводити паралелі із попередніми дослідженнями.

Питання та зауваження до матеріалу, викладеному у розділі 3:

1) у частині таблиць (наприклад, 3.1, 3.2, 3.3), як і у розділі 2, не наведені похибки;

2) як може бути, що при порядку по каталізатору $n_{Cat} = 0$, при варіюванні його концентрації, змінюється селективність? Чим це може бути обумовлене?

3) що є причиною наявності індукційного періоду (як у випадку окиснення ЦГ, так і ДБЕ)? Від чого це залежить?

В *експериментальній частині* наведені дані по синтезу та очищенню необхідних розчинників та речовин, методики проведення кінетичних вимірювань з використанням газорідинної хроматографії та газоволюмометрії, способи

визначення складу реакційних сумішей та інші принципово важливі моменти. Як зауваження хотілося б зазначити, що в експериментальній частині варто було б навести склад (концентрацію) сумішей ДБЕ/хлорбензол, а також співвідношення каталізатор/субстрат (по молям).

В цілому, необхідно відзначити, що незважаючи на зроблені зауваження, робота виконана здобувачем на високому науковому рівні, а отримані результати суттєво розширюють наші уявлення про процеси окиснення у присутності комплексів 3d металів. На основі викладеного аналізу вважаю, що робота Варвари Анатоліївни Коцериби є завершеним науковим дослідженням і має важливе значення для органічної хімії.

Достовірність експериментальних даних і коректність наукових висновків не викликають сумнівів. Основний зміст дисертації опубліковано у 8 статтях у провідних фахових виданнях та тезисах 7 доповідей на наукових конференціях різного рівня. Автореферат коректно відображає основні результати виконаної роботи. Оформлення самої дисертації і автореферату відповідає вимогам ДАК України щодо кандидатських дисертацій.

Вважаю за потрібне рекомендувати спеціалізованій вченій раді присудити Коцерибі В. А. вчену ступінь кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 «Органічна хімія».

Офіційний опонент,
старший науковий співробітник
відділу досліджень нуклеофільних
реакцій Інституту фізико-органічної
хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
НАН України, к.х.н., с.н.с.

Капітанов І.В.

Підпис *к.х.н., с.н.с. Качанова Т.М.* підтверджую.

Вчений секретар Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка

« 21 » січня

20 16



Качанова Т.М.