

Рецензия на итоговый отчет по проекту Дубана Э. А.

«Строение и реакционная способность комплексов железа в каталитических системах для селективного окисления олефинов пероксидом водорода»

Работа, изложенная в отчете, посвящена исследованию механизма реакции эпоксицирования алкенов пероксидом водорода. Известно, что эта реакция способна эффективно протекать на двух каталитических системах, представляющих собой негемовые производные Fe^{II} (ВРМЕН) и Fe^{II} (ТРА) (**1** и **2** соответственно). Позволю себе не приводить в рецензии их сложные названия. Основной упор работы был сделан на идентификацию активных интермедиатов с использованием методов ЯМР и ЭПР-спектроскопии.

За отчетный год авторами была установлена структура активных интермедиатов в каталитических системах **1**/ H_2O_2 и **2**/ H_2O_2 , как с добавками уксусной и перуксусной кислот, так и без них. Показано, что зафиксированные в реакции эпоксицирования интермедиаты, представляющие собой гидропероксокомплексы железа, не являются активными. В то время как оксокомплексы железа активны и непосредственно приводят к образованию эпоксидов. Схематически эти структуры можно изобразить в виде $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (**3**) и $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (**4**). Добавление (пер)уксусной кислоты способствует образованию комплекса **3** и в меньшей степени **4**, в отсутствие кислот образуется только комплекс **3**.

Вне всякого сомнения, что результаты, полученные в этой, можно сказать фундаментальной, работе являются новыми, представляют огромный научный интерес и работа заслуживает самой высокой оценки.

Что касается вопросов и замечаний, то они следующие:

- В вводной части авторы пишут, что «на данный момент механизм окисления ... данными каталитическими системами не ясен». Видимо это неточность или опечатка. Мне показалось, что благодаря работе авторов механизм как раз таки стал ясен.
- Авторы утверждают, что комплексы **3** и **4** имеет в своем составе железо (IV). Это следует из того, что он имеет очень характерные спектры ^1H ЯМР, в которых большинство сигналов «расположено в сильном поле, в отличие от комплексов железа (II) и железа (III)». Однако в работах классика L. Que, на которые ссылаются авторы, помимо всего прочего, утверждается что активными интермедиатами являются комплексы железа (V). К сожалению, в отчете об этом никак не упоминается и не обсуждается. Такие структуры даже не рассматривались в качестве альтернативы.

- Статья, опубликованная авторами по результатам исследования, очень труднодоступна (мне, к сожалению, найти ее так и не удалось). Поэтому, как пожелание авторам на будущее, в таком случае предоставлять копии своих статей вместе с отчетом
- Что касается литературных ссылок, то в отчете их нет вообще. Поэтому зачастую неясно, то ли упоминаемый в тексте результат заслуга этого коллектива авторов, то ли нет. Даже после таких интригующих фраз как «в литературе в последнее время рассматриваются...», где очень хочется увидеть ссылки, они отсутствуют.
- Еще одна придирка касается заявленной авторами цели «установить истинный механизм окисления системами 1/H₂O₂ и 2/H₂O₂. Наверное было это слишком сильно сказано. Т.к. установление истинного механизма обычно очень непростая и долгая задача.
- Ну и нельзя обойтись без некоторых претензий к оформлению. В тексте очень много аббревиатур, химических формул, написанных текстом и читать все это в один межстрочный интервал очень тяжело. В то же время более простых для восприятия структурных формул в отчете почти нет.

Таким образом, несмотря на некоторые отличия заявленных целей от полученных результатов, считаю, что работа успешно выполнена. Все сделанные мною замечания носят частный характер и не затрагивают существа работы. Финансовая поддержка должна быть оказана в полном объеме.