

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Зубановой Екатерины Михайловны «Механизмы реакций комплексов меди с алкильными радикалами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность исследования. Диссертация Зубановой Е.М. посвящена установлению механизмов реакций моно- и биядерных нейтральных и анионных галогенидных, органогалогенидных и ацетатных комплексов меди с органическими радикалами алкильного типа. Актуальность данного исследования обусловлена, во-первых, тем, что изучение реакционного механизма и факторов, влияющих на него, является одной из наиболее фундаментальных проблем физической химии. Во-вторых, опубликованные к настоящему времени исследования данных реакций весьма немногочисленны и представления о механизме таких реакций, сделанные в этих работах, часто являются противоречивыми. В частности, существуют различные взгляды на механизм отрыва лигандов. Не ясно, является ли он одно- или многостадийным, или, в зависимости от условий, реализуется тот или иной механизм. Таким образом, актуальность этой работы, ее важность и фундаментальность для физической химии не вызывают сомнения.

Научная новизна исследования состоит в том, что автором методами квантовохимического моделирования подробно изучено более 30 элементарных реакций галогенидных комплексов, большинство из которых рассмотрено впервые. Определены энергетические характеристики этих реакций, найдено и охарактеризовано 20 переходных состояний, установлены факторы, влияющие на механизм реакций отрыва лигандов и образования органокупратов. Впервые путем квантово-химических расчетов подтверждено существование медьорганических соединений, являющихся аддуктами комплексов Cu(II) и алкильных радикалов. Впервые установлена

полная схема фотохимических и фотофизических процессов с участием тетрахлокоупратов четвертичного аммония в среде слабополярных растворителей и подтверждена возможность образования органокупратов(II) в ходе вторичных термических реакций. Отметим, что квантовохимические расчеты выполнялись с использованием современного приближения BS-DFT, что также свидетельствует о новизне полученных результатов. Таким образом, научная новизна исследования не вызывает сомнения.

Практическая значимость исследования обусловлена важностью исследуемых реакций для органической и металлорганической химии, а также химии ВМС. В частности, реакции комплексов меди с алкильными радикалами являются стадиями многих каталитических, фотохимических и радиационно-химических процессов. В частности, такими процессами являются «живая» радикальная полимеризация, присоединение галогенуглеводородов к непредельным соединениям, радикальная циклизация. Полученные результаты дают возможность фундаментального понимания влияния природы лигандов, нуклеарности и структуры радикалов на скорость, селективность и кинетику этих процессов. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации промышленно-важных реакций, в разработке новых катализаторов и методов синтеза органических соединений, а также в образовательном процессе при чтении лекций в курсах физической, органической и металлорганической химии.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов. Работа выполнена на высоком и современном методическом уровне. В работе используются современные методы теоретического исследования, в частности теория функционала плотности нарушенной симметрии (BS-DFT), расчеты возбужденных состояний проводились по времязависимой теории функционала плотности (TD-DFT), были использованы современные расширенные базисные наборы. Результаты квантовохимических расчетов электронной плотности проанализированы методом натуральных орбиталей связей (NBO). Результаты теоретического

исследования аккуратно сопоставлены с данными кинетических исследований, рентгеноструктурными данными и данными электронной спектроскопии, в т.ч. фемтосекундной. Высокий уровень использованной теории, тщательный анализ теоретических результатов, детальное сравнение полученных данных с экспериментальными данными позволяют сделать вывод о достоверности полученных автором результатов. Научные положения, выводы и практические рекомендации адекватны материалам исследования, согласуются с его целью и задачами, их обоснованность и достоверность не вызывает сомнений.

Основное содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, семи разделов (глав), выводов и списка литературы. Материал работы изложен на 119 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка, 22 таблицы. Список литературы включает 181 наименование.

Во введении дается общая характеристика проблемы, обосновывается ее актуальность, формулируется цель исследования.

Раздел 1 посвящен обзору литературы. В нем содержатся сведения о строении и свойствах комплексов меди с хлор- и кислородсодержащими лигандами. Подробно рассматриваются структурные особенности комплексов, их электронные и спектральные характеристики. Вторая часть раздела посвящена реакциям комплексов меди с органическими радикалами. Подробно анализируются экспериментальные и теоретические результаты для реакций отрыва лигандов, реакционные механизмы, предложенные для описания этих реакций, анализируются их различия и согласие с экспериментом. Обзор завершается описанием органических соединений меди различной природы, их структуры, свойств и реакционной способности.

Раздел 2 посвящен методике квантовохимического исследования. Дается краткая характеристика квантовохимических методов, используемых в работе, а также подробно излагается методика, на основе которой предполагается изучение структурных, энергетических и спектральных характеристик исследуемых соединений.

Раздел 3 посвящен методике экспериментального исследования. Описаны выбор и подготовка исходных веществ и растворителей, а также кратко описаны физико-химические методы и методика их применения в работе.

В разделе 4 излагаются результаты, полученные методом квантовохимического моделирования реакций моноядерных хлоридных комплексов Cu(II) с радикалами, обсуждается и анализируется их значение. Среди результатов раздела наиболее интересны структуры переходных состояний системы $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{CuCl}_4 - \text{CH}_3$, на основе которых автор демонстрирует возможность переноса атома хлора по одностадийному механизму.

В разделе 5 излагаются результаты квантовохимического моделирования реакций биядерных комплексов Cu(II). На их основе делаются выводы о предпочтительности аксиальной координации аммониевых лигандов с хлоркупрат-анионом; демонстрируется возможность протекания реакций отрыва хлора по двум различным механизмам – моно- и полистадийному; демонстрируется возможность образования органокупратов и анализируется изменение структуры, спиновой и зарядовой плотности в ходе этого процесса. Отдельным вопросом является изучение реакций гетеровалентных комплексов меди и реакций с циклобутенильным радикалом.

Раздел 6 посвящен квантовохимическому моделированию реакций ацетатных комплексов Cu(II) с алкильными радикалами. Весьма интересным вопросом, рассматриваемым в этом разделе, является возможность атаки радикала на различные кислородные атомы лигандов. Автор подробно описывает структуры стационарных точек этих реакций, сечения ППЭ и анализирует электронные характеристики. Здесь же анализируются изменения атомных зарядов, происходящих под влиянием растворителя.

В разделе 7 изложены экспериментальные и теоретические результаты исследования реакций моноядерных комплексов Cu(I) с алкильными

радикалами, в том числе результаты, описывающие стационарный фотолиз тетрахлоркупратов четвертичного аммония в низкотемпературной матрице, стационарный и импульсный фотолиз растворов этих соединений. Эти экспериментальные данные анализируются путем сопоставления с результатами квантовохимического моделирования 10 возбужденных состояний CuCl_4^{2-} , причем для отдельных состояний проводится оптимизация геометрии и анализируются пересечения термов, механизмы электронного возбуждения и тушения. На основе сопоставления экспериментальных и теоретических данных анализируется механизм фотопревращений тетрахлоркупратов четвертичного аммония.

Выводы содержат 3 положения, формулируемых на основе полученных результатов.

Диссертация написана четким и ясным научным языком, с использованием правильной и современной терминологии.

Публикации, автореферат. Основное содержание диссертации изложено в 11 научных работах, в том числе в 4 статьях в журналах (3 из которых – высокорейтинговые международные, все журналы соответствуют перечню ВАК), в 1 статье в сборнике и в 6 тезисах докладов, которые полностью отражают ее научные положения. Автореферат, как по структуре, так и по логике изложения полученных результатов соответствует содержанию диссертации.

Замечания:

1. В диссертационной работе учет влияния растворителя проводился только для нескольких отдельных систем и в основном для того, чтобы оценить его влияние на распределение зарядов в молекулах и ионах. Между тем, этот один из главных факторов, который влияет на устойчивость комплексов (прежде всего, ионных), на их относительную стабильность, энергии и, возможно, активационные барьеры реакций.

2. В разделе «Методика квантово-химического расчета» сказано, что все стационарные точки были охарактеризованы расчетом частот, а все энергии сообщаются с учетом энергии нулевых колебаний. С этой точки зрения, вполне логично было бы привести в диссертации не только энергии структур и реакций, но и другие термодинамические параметры, в т.ч. энтальпии и энергии Гиббса. Это дало бы возможность значительно полнее охарактеризовать протекающие реакции. Кроме того, сами по себе рассчитанные частоты колебаний представляют значительную ценность, поскольку обеспечивают, в принципе, возможность идентификации изученных соединений на основе, например, метода матричной изоляции. Публикация этих величин в диссертации значительно бы повысило информативность и ценность работы.
3. В соответствие с рекомендациями ЮПАК, сообщение результатов квантовохимического расчета должно сопровождаться сообщением полных энергий, а в случае переходных состояний – величины мнимых частот переходных мод для обеспечения возможности верификации результатов. К сожалению, в диссертации они отсутствуют. Кроме того, во многих разделах, где ведется обсуждение синглет-триплетного расщепления не указывается энергия этого расщепления. Это очень важный вопрос, эта информация была бы очень интересна и полезна.
4. На с.53 указано, что «не удалось обнаружить путь образования органокупрата», но нигде не обсуждается, что делалось для поиска этой структуры. Насколько детальным был поиск на ППЭ? Использовались ли различные направления атаки, варьировались ли одна или несколько координат и т.д. Этот вопрос представляется важным, поскольку от ответа на него зависит обоснованность вывода о том, способны ли мононуклеарные комплексы к образованию органокупратов и протеканию двустадийной реакции отрыва лигандов.

5. На с.96 сказано «...проведен расчет первых десяти электронно-возбужденных термов ...». Не понятно, о состояниях какой мультиплетности идет речь? Десять низших синглетных, триплетных или всех низших по энергии, с различной мультиплетностью? Кроме того, энергии возбуждения, соответствующие переходам с волновым числом около 35000 см^{-1} (как на рис.7.4), составляют около 1.5 эВ. Не исключено, что при таких энергиях среди исследованных термов имеются и состояния с мультиплетностью, отличной от 1 и 3.


Кроме того, в работе имеется ряд опечаток, в ряде случаев нарушена нумерация рисунков. Например, на с.66-68 обсуждаются структуры комплексов P1a' и P2b', однако в диссертации структуры этих комплексов не приведены. На с.69, где обсуждается «...удаленный комплекс P1c», структура P1c не приведена и не описана.

В целом, однако, сделанные замечания не носят принципиального характера и не изменяют общего положительного впечатления от работы.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой для установления особенностей и механизмов реакций комплексов меди с алкильными радикалами использованы современные методы теоретического и экспериментального исследования, и на этой основе получены новые, фундаментальные и значимые научные результаты, соответствующие специальности 02.00.04 – Физическая химия. Совокупность этих результатов можно квалифицировать как решение важной задачи, имеющей существенное значение для развития физической химии.

Заключение. Оценивая диссертацию Зубановой Е.М. в целом, следует отметить, что она является законченной научно-квалификационной работой содержащей новое решение важной и актуальной научной задачи – установлению механизмов реакций комплексов меди с алкильными радикалами. По своей новизне, объему результатов, научной и практической

значимости диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации – Зубанова Екатерина Михайловна заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент  С.К. Игнатов
Доктор химических наук, профессор кафедры фотохимии и спектроскопии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23. Тел.+7(831)4623090, эл.почта:
ignatov@ichem.unn.ru

« 26 » марта 2015 г.

Подпись Игнатова С.К. удостоверяю.

Ученый секретарь Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского   Л.Ю. Черноморская