



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ
(РУДН)

ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, Россия, 117198
ОГРН 1027739189323; ОКПО 02066463; ИНН 7728073720

Тел. (495) 434-53-00; факс (495) 433-15-11;
www.rudn.ru; E-mail: rudn@rudn.ru

02 апреля 20 15

№ _____

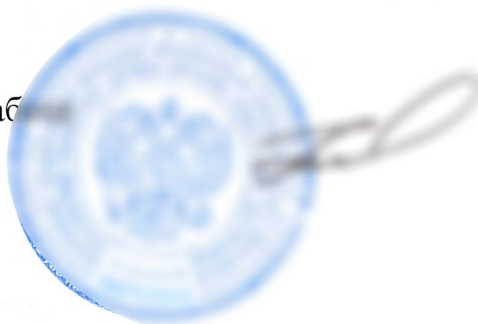
В диссертационный совет
Д 501.001.90 по химическим наукам
при МГУ имени М.В. Ломоносова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» направляет отзыв ведущей организации на диссертацию Зубановой Екатерины Михайловны «Механизмы реакций комплексов меди с алкильными радикалами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара кафедры физической и коллоидной химии, протокол № 216-04/08 от «13» марта 2015 года.
Приложение: отзыв на 6 стр. в 2 экз.

Проректор по научной работе

Профессор

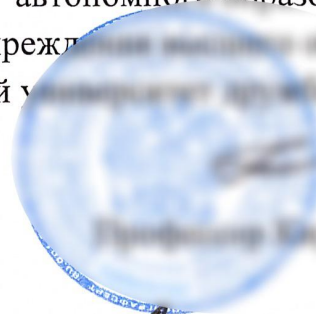


Кирабаев Н.С.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения «Российский университет дружбы народов»

«Российский университет дружбы народов»



в Н.С.

«2» *август* 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации РУДН о диссертационной работе Зубановой Екатерины Михайловны на тему «Механизмы реакций комплексов меди с алкильными радикалами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность. Диссертационная работа Зубановой Е.М. посвящена установлению связи строения и реакционной способности комплексов меди в реакциях с алкильными радикалами, которые являются ключевыми стадиями каталитических и фотохимических радикальных процессов. В ней рассмотрено влияние нуклеарности, природы лигандов и степени окисления металла в комплексах меди на механизм взаимодействия с радикалами алкильного типа на примере хлоридных и ацетатных комплексов Cu(I) и Cu(II). Актуальность работы в первую очередь связана с возможностью предсказания состава продуктов ряда каталитических реакций, а также управления механизмом этих процессов на основе полученных результатов.

Структура диссертации. Диссертация включает введение, литературный обзор, методику квантово-химических расчетов, методику эксперимента, основные результаты и обсуждение, изложенные в четырех главах, выводы и список используемой литературы. Введение содержит обоснование актуальности темы, научной новизны, практической и теоретической значимости диссертационной работы, цель и задачи работы, а также краткое описание используемых методов исследования.

Глава 1. Обзор литературы. Литературный обзор включает три раздела. Первый раздел (1.1) посвящен строению и свойствам хлоридных комплексов меди(II) и (I), кислородсодержащих комплексов меди(II) в кристаллической форме и в различных растворителях. Рассмотрены спектральные свойства моноядерных хлорокупратов (ЭПР, электронная спектроскопия) и магнитные

свойства биядерных хлорокупратов. Следует отметить, что помимо экспериментальных данных по структуре и спектральным свойствам комплексов меди автор уделяет большое внимание аналогичным данным, полученным методами квантовой химии, и обсуждает используемые в литературе методы расчета комплексов меди. В разделе 1.2 рассмотрены экспериментальные данные по реакциям комплексов меди с радикалами, а также предложенные в литературе механизмы реакций комплексов меди(II) с радикалами. Большое внимание уделено процессам взаимодействия комплексов меди(I) с радикалами, которые приводят к образованию органокупратов(II), и механизмам фотохимических реакций хлоридных комплексов меди(II), в ходе которых также образуются органокупраты(II). Раздел 1.3 литературного обзора включает данные по строению и реакционной способности медь(II)- и медь(III)-органических соединений. Рассмотрены стабильные органокупраты с объемными лигандами и высокоактивные интермедиаты, которые могут образовываться в ходе каталитических, фотохимических и радиационно-химических реакций с участием комплексов меди.

Глава 2. Методика квантово-химических расчетов. Данная глава содержит описание методов моделирования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), включающего поиск геометрических конфигураций стационарных точек на ППЭ и расчет путей реакции, анализ электронной структуры стационарных точек и расчет электронно-возбужденных термов систем тетрахлокупратных комплексов. Выбор основного метода расчета – теории функционала плотности для расчета изучаемых систем достаточно обоснован. Его использование позволяет легко учитывать влияние окружения комплексов меди в реальных системах, в том числе влияние органических противоионов, в качестве которых в работе рассматриваются катионы тетраметиламмония. Особо стоит отметить использование метода нарушенной симметрии (Broken Symmetry) для моделирования химических реакций в многоспиновых системах, в которых неспаренные электроны локализованы на различных атомных центрах, например на атомах меди и углероде алкильных радикалов. Этот метод широко используется для расчета параметров спинового обмена, однако его применение для расчета химических реакций в многоспиновых системах является достаточно новым.

Глава 3. Методика эксперимента. Эта глава посвящена стационарному и импульсному фотолизу растворов тетрахлокупратов четвертичного аммония и процедуре обработки экспериментальных результатов.

Результаты и их обсуждение изложены в четырех главах, которые соответствуют решению трех поставленных задач:

- определение влияния нуклеарности комплексов меди на механизм их реакций с радикалами на примере хлоридных комплексов меди(II) (главы 4 и 5);

- установление влияния природы лигандного окружения на механизм реакций комплексов меди с радикалами на примере комплексов меди(II) с кислород- и хлорсодержащими лигандами (глава 6);

- установление механизма образования органокупратов(II) в ходе фотопревращений комплексов меди(II) (глава 7).

Глава 4. Реакции моноядерных хлоридных комплексов меди(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование. Содержит результаты квантово-химического моделирования систем, включающих моноядерные хлорокомплексы Cu(II) и метильный радикал. Показано, что в таких системах возможен только один путь взаимодействия – отрыв атома хлора радикалом с образованием комплекса меди(I) и алкилхлорида; согласно данным проведенных автором квантово-химических расчетов эти реакции протекают через низкие активационные барьеры с высоким энергетическим эффектом. Результаты расчетов согласуются с литературными данными, свидетельствующими о том, что такие реакции протекают со скоростями близкими к диффузионно-контролируемому пределу. Также расчеты, впервые проведенные Е.М. Зубановой, показали, что на ППЭ систем хлоридные комплексы меди(II) – алкильные радикалы существуют минимумы, соответствующие органокупратам – комплексам меди со связью Cu-C. В работе показано, что органокупраты являются стационарными точками на ППЭ, однако прямое взаимодействие комплекса меди с радикалом не приводит к их образованию, а лишь к отрыву атома хлора.

Глава 5. Реакции биядерных хлоридных комплексов меди(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование. Также включает результаты моделирования ППЭ для систем комплексы меди(II) - алкильные радикалы. Здесь рассматриваются биядерные хлорокомплексы меди, содержащие фрагмент $Cu_2Cl_6^{2-}$. Впервые показано, что в отличие от моноядерных хлорокупратов биядерные хлоридные комплексы меди(II) взаимодействуют с алкильными радикалами по двум конкурирующим механизмам: отрыв атома хлора и образование органокупратов посредством прямого присоединения алкильного радикала к одному из атомов меди самопроизвольно с окислением органического фрагмента. В случае реализации второго механизма конечными продуктами реакции могут как алкилгалогениды, так и алкены при участии в реакциях радикалов с подвижными атомами водорода.

Глава 6. Реакции ацетатных комплексов меди(II) с радикалами: квантово-химическое моделирование. Данная глава посвящена моделированию реакций в системах ацетат меди(II) -алкильные радикалы. Найдено, что в этом случае существуют два механизма взаимодействия с радикалами, как и в биядерных хлорокупратах. Впервые подтвержден ступенчатый механизм взаимодействия между комплексами меди с кислородсодержащими лигандами и

алкильными радикалами, включающий стадию образования органокупратов, которые, согласно проведенному в работе квантово-химическому моделированию, отвечают за разнообразие продуктов реакций (алкены, сложные эфиры и др.)

В качестве достоинства работы в обсуждении результатов глав 4-6 можно выделить следующее: анализ ППЭ всех рассматриваемых систем помимо рассмотрения изменений геометрических и энергетических характеристик стационарных точек включает детальный анализ электронной структуры (изменение распределения спиновой и электронной плотности вдоль путей реакций, анализ строения связевых орбиталей). Это позволяет нагляднее представить механизм реакций и сопоставить его с литературными данными, а также подтвердить существование медьорганических интермедиатов, образование которых ранее лишь предполагалась в литературе. Данные интермедиаты содержат ковалентную сигма-связь Cu-C и катионоподобный органический фрагмент, который отвечает за необычную реакционную способность органокупратов.

Глава 7. Взаимодействие моноядерных хлоридных комплексов меди(I) с радикалами. Посвящена фотохимическим процессам, приводящим к образованию органокупратов(II). В качестве исходных соединений в них участвуют хлоридные комплексы меди(II). На основании результатов эксперимента по стационарному и импульсному фотолизу и данных, полученных при их квантово-химическом моделировании, доказан механизм фотопревращений хлоридных комплексов меди(II). Показано, что в результате первичного фотопроцесса образуется атом хлора и хлоридный комплекс меди(I). Образующийся атом хлора может отщеплять водород от молекул растворителя или алкильных фрагментов катиона четвертичного аммония, приводя к формированию радикалов алкильного типа, которые, реагируя с комплексами меди(I), в качестве продуктов дают медь(II)-органические интермедиаты.

Научная новизна. Таким образом, полученные в работе результаты характеризуются научной новизной, прежде всего связанной с установлением механизмов реакций комплексов меди с алкильными радикалами, которые могут включать образование нового класса соединений – органокупратов, являющихся продуктами присоединения радикалов к комплексам Cu(II) и Cu(I).

Практическая и теоретическая значимость. Полученные в работе результаты, включающие установление связи состава и строения комплексов меди с их реакционной способностью в радикальных реакциях, позволяют управлять скоростью и составом продуктов каталитических и фотохимических реакций с участием комплексов меди, а также проводить направленный синтез органических соединений, меняя различные факторы, например, нуклеарность комплексов меди(II).

Достоверность результатов. Достоверность результатов обеспечивается использованием в диссертации современных методов исследований, а также соответствием результатов квантово-химических расчетов экспериментальным данным, полученным в работе и имеющимся в современной литературе. Кроме этого результаты работы опубликованы в известных научных журналах и доложены на представительных конференциях.

Однако, несмотря на все вышеперечисленные достоинства работы, она, как и всякая работа, не свободна от недостатков:

1) При расчете систем с участием ацетатных комплексов меди(II) учет растворителя (вода) проводился в рамках континуальной модели РСМ. Однако, известно, что в водных растворах вода может входить в координационную сферу меди, влияя, таким образом, на реакционную способность комплексов меди(II). В таких случаях необходимо проводить расчет в рамках подхода «супермолекулы», вводя молекулы воды в координационную сферу меди.

2) Полученные результаты экспериментов по фемтосекундному фотолизу растворов хлоридных комплексов меди(II) автор сопоставляет с результатами по стационарному фотолизу аналогичных замороженных растворов. Однако при времяразрешенном эксперименте не было обнаружено образование медьорганических интермедиатов – возможных продуктов взаимодействия комплексов меди(I) и алкильных радикалов. Не совсем ясно, каким образом этот эксперимент связан с поставленными в диссертации задачами.

3) В диссертации присутствуют опечатки, орфографические и стилистические ошибки. Например, во введении, на стр. 4 «...для комплексов с кислородсодержащими лигандами типичен ступенчатый механизм...», в обзоре литературы Таблица 1.9 встречается дважды. Есть и небольшие замечания по форме изложения, например, в обзоре литературы приводятся значения А-тензора, однако, для неспециалиста следует дать пояснение, что это тензор сверхтонкого взаимодействия.

Отмеченные замечания несколько не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных и теоретических методов, а сформулированные выводы надежны и достоверны. Полученные Е.М. Зубановой научные результаты могут быть использованы специалистами в области кинетики и катализа, фотохимии, металлоорганической химии, в таких учреждениях, как Институт химической физики им. Н.Н. Семенова (ИХФ РАН), Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля (ИБХФ РАН), Институт катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН), Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского (ИХКиГ СО РАН), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского (ИОХ РАН), Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН), МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт проблем химической физики (ИПХФ РАН) и других.

Диссертация Зубановой Е.М. проверена в системе «Антиплагиат», степень оригинальности составила 98.44%.

Автореферат диссертации, а также публикации автора полностью отражают основное содержание и выводы диссертационной работы.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по установлению связи строения и реакционной способности комплексов меди в различных процессах с участием органических радикалов, имеющей значение для развития соответствующей области знаний. Автор диссертации Зубанова Екатерина Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составлен профессором кафедры физической и коллоидной химии, доктором химических наук (02.00.04 - физическая химия) Боженко Константином Викторовичем. Отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара кафедры физической и коллоидной химии, протокол №216-04/08 от «13» марта 2015 года.

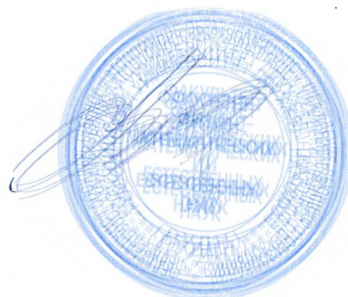
доктор химических наук,
профессор

Боженко К.В.

Зав. кафедрой физической и коллоидной химии РУДН,
доктор химических наук,
профессор

Серов Ю.М.

Декан факультета физико-математических и
естественных наук РУДН,
доктор химических наук,
профессор



Воскресенский Л.Г.

Почтовый адрес: 117198 г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Тел. +7(495) 9550918

E-mail: kbogenko@mail.ru