

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зубановой Екатерины Михайловны
"Механизмы реакций комплексов меди с алкильными радикалами"
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия

Методы квантовой химии находят всё возрастающее применение не только в исследованиях структуры различных соединений и интерпретации спектральных данных, но и при изучении реакционной способности и механизмов химических превращений. Особую важность они приобретают в случаях, когда получение непосредственной экспериментальной информации о высокореакционноспособных интермедиах затруднено ввиду их малой концентрации и/или времени жизни. Это относится, в первую очередь, к процессам, протекающим через образование и превращения свободных радикалов. Исследованию именно такого рода систем посвящена диссертационная работа Зубановой Екатерины Михайловны.

Выбранные Е.М. Зубановой объекты исследования – комплексы меди различной нуклеарности и с различными лигандами – являются компонентами каталитических систем целого ряда процессов, а их реакции с радикалами алкильного типа определяют скорость и направление многочисленных, в т.ч. практически важных реакций. Всеми этими факторами обусловлена актуальность представленной к защите работы.

Следует подчеркнуть, что наряду с весьма впечатляющей и результативной частью, в которой описаны результаты квантовохимических расчетов, в работе присутствует эксперимент по исследованию фотопревращений тетрахлокупратов четвертичного аммония, выполненный самыми современными методами, в т.ч. с фемтосекундным временным разрешением.

К числу наиболее значимых результатов работы следует отнести установление роли нуклеарности и состава лигандного окружения в реакциях комплексов меди (II) с алкильными радикалами, зависимости соотношения "синхронного" (прямой отрыв атома хлора алкильным радикалом) и ступенчатого (через промежуточное образование органокупрата) каналов превращения от упомянутых факторов.

Полученные автором результаты квантовохимических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными – как имеющимися в литературе, так и вновь полученными в данной работе.

Важность и результативность обсуждаемой диссертации определяются не только положениями, сформулированными в заключительной части автореферата. Прделанная Е.М. Зубановой работа имеет и важное методическое значение, т.к. ею наработан значительный опыт и подходы к моделированию не только структур, но и процессов в системах с открытыми оболочками, включая расчет поверхностей потенциальной энергии, координат реакции и переходных состояний. Этот опыт может оказаться весьма полезным и востребованным при моделировании систем аналогичных типов.

При общей весьма положительной оценке работы, по ее автореферату имеется несколько замечаний.

1. Как уже отмечалось, одним из основных результатов работы явилось установление зависимости соотношения между каналами реакции комплексов меди (II) с алкильными радикалами от нуклеарности и состава лигандного окружения. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, однако хотелось бы видеть в работе какие-то обобщающие соображения о том, чем определяются полученные зависимости, а также и в какой степени и каким образом они могут быть перенесены на системы, например, с иными (помимо хлора и ацетата) лигандами.

2. Проведенные автором расчеты показывают, что при образовании органокупратов происходит некоторое увеличение положительного заряда на атомах меди (от 0,02 до 0,12 e⁻ в зависимости от числа хлорных лигандов при них – см. Табл. 1), что интерпретируется как их окисление. При этом, в заключительной фразе автореферата говорится о том, что в реакциях радикалов с комплексами Cu(I) образуются органокупраты(II), т.е. происходит значительно более существенное окисление меди. Не является ли такое утверждение слишком далекой экстраполяцией ранее полученных результатов расчетов для комплексов меди(II)?

Указанные замечания являются скорее пожеланиями увидеть в работе более развернутое обсуждение и обобщение полученных результатов, что может быть реализовано в последующих исследованиях.

Автореферат написан хорошим языком, почти не содержит неудачных формулировок и опечаток, легко читается. В этом, как и в содержательной части, чувствуется высокая квалификация автора и прекрасное владение предметом.

В целом можно констатировать, что представленная к защите работа является законченным исследованием с ясными и убедительными результатами. Ее основное содержание отражено в научных публикациях, в том числе – в авторитетных рецензируемых международных и отечественных журналах.

Представленная работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор – Зубанова Екатерина Михайловна – проявила себя как сформировавшийся исследователь, способный решать сложные задачи в области изучения тонких механизмов химических превращений, и заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Синев Михаил Юрьевич,
д.х.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории гетерогенного катализа
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4; <http://www.chph.ras.ru/>
телефон (раб.): (495) 939 7547
электронная почта: sinev@chph.ras.ru

31 марта 2015 г.



Собственноручную подпись
сотрудника Синев а. М. Ю.
удостоверяю
Секретарь