

Отзыв официального оппонента профессора, доктора химических наук Дьячкова Павла Николаевича на диссертацию ЗУБАНОВОЙ ЕКАТЕРИНЫ МИХАЙЛОВНЫ на тему «МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Появление все более точных методов квантовой химии и доступ к современным суперкомпьютерам и другим мощным вычислительным ресурсам привели к тому, что к решению задач строения, свойств и превращения сложных координационных соединений можно подойти с помощью прямых неэмпирических расчетов и компьютерного моделирования. Диссертация Зубановой Е. М., представляющая собой исследование, посвященное теоретическому моделированию кинетики реакции комплексов меди с алкильными радикалами в водных и простых органических растворителях, лежит в этом актуальном направлении. Теоретические исследования диссертант дополняет экспериментальным изучением фотопревращений тетрахлокоупратов четвертичного аммония в растворах методами стационарного и импульсного фотолиза.

В работе рассчитаны поверхности потенциальной энергии моноядерных и биядерных хлоридных и ацетатных комплексов меди(II) с метильным и циклобутильным радикалом. Установлено, что в случае моноядерных хлоридных комплексов при взаимодействии с органическими радикалами реализуется синхронный перенос лиганда, а в случае биядерных хлорокомплексов и ацетатных комплексов - два конкурирующих механизма: перенос лиганда и ступенчатый механизм с образованием медьорганических интермедиатов. Подтверждено существование медьорганических соединений, являющихся аддуктами комплексов Cu(II) и алкильных радикалов, установлено

их геометрическое и электронное строение, а также пути их превращений. Отмечено, что образование таких интермедиатов сопровождается окислением органического фрагмента, который в зависимости от структуры радикала образует различные продукты, в том числе соединения с кратной связью. Впервые установлена полная схема фотохимических и фотофизических процессов под действием света с участием тетрахлокоупратов четвертичного аммония в среде слабополярных растворителей и подтверждена возможность образования органокупратов(II) в ходе вторичных термических реакций. В значительной степени новым также является использование подхода нарушенной симметрии для моделирования химических реакций в рассматриваемых системах.

Структура диссертации Е.М. Зубановой традиционная. Работа начинается с введения, в котором поставлены цели исследования, отмечены его новизна, актуальность и практическая значимость.

Первая глава представляет собой неизбежно краткий литературный обзор строения и свойств хлоридных и кислородсодержащих комплексов меди(II) в различных фазах, процессов их взаимодействия с радикалами с образованием органокупратов, механизмов соответствующих фотохимических реакций и реакционной способности Cu(II)- и Cu(III)-органических соединений.

Во второй главе описаны использованные в работе методы квантовой и вычислительной химии: теория функционала плотности, особенности выбора базиса и обменного потенциала, теория переходного состояния, способы построения натуральных атомных орбиталей для анализа природы химической связи в комплексах, а также методы учёта влияния растворителя.

В третьей главе описана методика экспериментального получения тетрахлокоупрата тетрагексиламмония, условия проведения стационарного фотолиза и измерения спектров ЭПР, оптического поглощения растворов $((C_6H_{13})_4N^+)_2CuCl_4^{2-}$ в 2-хлорбутане, и абсорбционной фемтосекундной лазерной спектроскопии.

В главе 4 излагаются результаты квантово-химического моделирования реакций моноядерных хлоридных комплексов меди(II) с радикалами, которые включают описания поверхностей потенциальной энергии в системах $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4 - CH_3^\bullet$, $CuCl_4^{2-} - CH_3^\bullet$, а также геометрического и электронного строения комплексов $[CuCl_nCH_3]^{2-n}$ ($n=0-4$). Здесь идентифицированы переходные состояния, определены энергии активации образования комплекса $Cu(I) - (N(CH_3)_4)_2Cu^I Cl_3$ и метилхлорида CH_3Cl , проведен квантово-химический расчет модельных структур общей формулы $[CuCl_nCH_3]^{2-n}$, который показал наличие слабополярной ковалентной связи $Cu-C(sp^3)$.

Аналогичные расчеты проведены диссертантом для систем, включающих биядерные комплексы $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - CH_3^\bullet$, $[Cu_2Cl_6]^{2-} - CH_3^\bullet$ и $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2Cl_6] - C_4H_7^\bullet$. Их описанию посвящена глава 5. Расчеты показали, что биядерные хлорокомплексы меди(II) представляют собой системы с открытой оболочкой, в которых неспаренные электроны локализованы на различных атомных центрах. Основное состояние может быть триплетным или синглетным. Вид поверхностей потенциальной энергии показывает, что в системах, включающих биядерные хлоридные комплексы меди(II) и метильный радикал, возможна реализация двух путей реакции: синхронный перенос атома хлора и ступенчатый процесс через промежуточное образование органокупрата.

В главе 6 диссертантом с помощью квантово-химического моделирования изучаются реакции ацетатных комплексов меди(II) с радикалами путем определения и анализ электронного и геометрического строения стационарных точек на ППЭ этих систем. Отмечено практически безбарьерное образование органокупрата $CuCH_3(CH_3COO)_2$, при образовании которого метильный радикал вытесняет один из атомов кислорода из плоскости комплекса.

В главе 7 рассмотрены фотопроцессы с участием тетрахлорокупратов четвертичного аммония в растворах в рамках методов стационарного и импульсного фотолиза, дополненные моделированием возбужденных состояний методами DFT, с целью установления механизма образования

органокупратов в этих системах. Представлены полученные диссертантом зависимости расхода CuCl_4^{2-} и образования парамагнитных продуктов стационарного фотолиза от времени фотолиза $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+]_2[\text{CuCl}_4^{2-}]$ в 2-хлорбутане при 77 К, дифференциальные спектры поглощения продуктов импульсного фотолиза растворов $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$, а также результаты квантово-химических расчетов в рамках времязависимой теории функционала плотности электронно-возбужденных термов модельной системы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ вдоль одной из связей Cu-Cl. На основании этих результатов предложена схема химических фотопревращений тетрахлорупратов четвертичного аммония, согласно которой атом хлора, образующийся в ходе первичного фотохимического акта, отщепляет водород от алкильных заместителей катиона четвертичного аммония с образованием радикалов алкильного типа и хлороводорода. Органические радикалы реагируют с комплексами Cu(I), также являющимися первичными продуктами фотопревращений CuCl_4^{2-} , давая хлороорганокупраты(II).

Основное замечание по работе Е.М. Зубановой состоит в том, что в кандидатской диссертации по физической химии хотелось бы видеть не только умелое использование стандартных методов квантовой и вычислительной химии, но и элементы новизны в плане развития этих методов.

Указанное замечание не искажает основных результатов и выводов диссертационной работы и не снижают ее общей высокой оценки.

Результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в международных научных журналах и представлялись на конференциях, совещаниях и симпозиумах различного уровня.

Диссертация отражает содержание опубликованных работ, а автореферат полностью соответствует диссертации.

Считаю, что представленная работа по своему научному уровню, научной и практической значимости результатов соответствует требованиям пункта 9 положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Зубанова Екатерина Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории квантовой химии

Доктор химических наук, профессор

Подпись руки тов. Зубанова Е.М.

УДостоверению

Имп. конститории ИО-ИХ РАН



Handwritten signature

П.Н. Дьячков

«30» марта 2015 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
<http://www.igic.ras.ru/>
тел.: (495) 952-07-87
119991, Москва, Ленинский пр. 31
p_dyachkov@rambler.ru