

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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.

Во многих областях химии (фотохимия, радиационная химия, катализ) ключевую роль играют промежуточные частицы, реакции которых определяют природу конечных продуктов. По этой причине исследование природы, спектроскопии и кинетики реакций интермедиатов представляет значительный научный и практический интерес. Хорошо известно, что комплексы меди играют активную роль в каталитических реакциях с участием радикальных стадий. Так, например, окисление этилена в этаналь (ацетальдегид) катализируется пропусканием газообразного этилена через водный раствор хлорида меди(II) с образованием, по-видимому, промежуточных металлоорганических соединений. Таким образом, взаимодействие ионов меди с различными радикалами представляет значительный интерес. Комплексы двухвалентной меди также часто используются в качестве катализаторов в процессах органического синтеза. Стабильные органические соединения Cu(II) со связью Cu-C встречаются сравнительно редко, но, в то же время, они часто являются короткоживущими интермедиатами термических и фотохимических превращений комплексов меди. Ключевыми стадиями этих процессов являются генерация и гибель органических радикалов в окислительно-восстановительных реакциях с участием соединений металлов.

Работы и диссертация Зубановой Екатерины Михайловны и посвящены определению связи строения комплексов двухвалентной меди с их реакционной способностью по отношению к алкильным радикалам. Актуальность исследований не вызывает сомнений. Автор в работе использует как теоретические подходы – достаточно высокого уровня квантово-химические расчеты исходных комплексов и промежуточных частиц, так и современные экспериментальные методы – фотолиз комплексов в низкотемпературных матрицах, метод ЭПР, оптику и фемтосекундную спектроскопию. Широкий набор примененных методов, с одной стороны, обеспечивает достоверность полученных результатов, с другой стороны, демонстрирует высокую квалификацию автора

Первые три главы диссертации посвящены обзору литературы, методам расчетов и экспериментов. В четвертой главе представлены расчеты системы  $\text{CuCl}_4^{2-} \cdot \text{CH}_3$ . В пятой главе рассмотрено взаимодействие радикалов с биядерными комплексами двухвалентной меди –  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , а в шестой с ацетильными комплексами меди. В последней, седьмой главе, автор представил результаты исследований взаимодействия моноядерных комплексов одновалентной меди Cu(I) с радикалами.

Расчеты и экспериментальные данные позволили Зубановой Екатерине Михайловне установить, что моноядерные хлоридные комплексы иона Cu(II) взаимодействуют с радикалами по механизму переноса лиганда (иона хлора) на радикал, а для биядерных возможно образование комплексов радикалов с ионами меди – органокупратов. Фемтосекундная спектроскопия помогла установить, что органокупратные соединения являются продуктами быстрых термических превращений. Таким образом, предложены механизмы взаимодействия алкильных радикалов с комплексами двухвалентной меди.

В качестве замечания можно отметить, что автор, как результат расчетов, приводит распределение зарядов по центрам внутри частиц, но не представляет распределение спиновой плотности, которое определяет вид спектров ЭПР. Эта информация представляет существенный интерес, так как реакции с участием комплексов двухвалентной меди в большинстве случаев изучают с помощью метода ЭПР. Не сомневаюсь, что в самой диссертации эти данные есть, но хотелось бы их видеть и в автореферате.

Таким образом, Зубанова Екатерина Михайловна проделала большую работу по исследованию реакций хлоридных комплексов двухвалентной меди с алкильными радикалами. Полученные результаты представляют значительный интерес для специалистов, занимающихся спектроскопией, реакциями радикалов и фотохимией координационных соединений. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых журналах, результаты неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях. Автореферат хорошо (красиво, с цветными рисунками) оформлен. Считаю, что объем и уровень материала диссертации Зубановой Екатерины Михайловны соответствуют требованиям ВАК по специальности 02.00.04 – физическая химия, а автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук. Содержание автореферата соответствует опубликованным работам.

Заведующий лабораторией фотохимии  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воевод  
Сибирского отделения Российской академии наук  
доктор химических наук,  
профессор

Плюснин Виктор Федорович

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 5.  
Телефон: 8(383)333-23-85. E-mail: plusnin@kinetics.nsc.ru  
31 марта 2015 г.

