

**Andrei L. Tchougréeff, PhD, DSc**  
**Chair of Solid-State and Quantum Chemistry**



**Institute of Inorganic Chemistry**

Landoltweg 1, D-52074 Aachen

Postal Address: D-52056 Aachen

Telephone: +49 (0) 241 80-90066

Telefax: +49 (0) 241 80-92642

eMail: andrei.tchougreeff@ac.rwth-aachen.de

[Dr Andrei L. Tchougréeff · RWTH · 52056 Aachen](#)

**Dr M.I. Shilina**

Learned Secretary for the Council Д 501.001.90  
Moscow State University, Chemistry Department  
Leniskie Gory, 1-3, Moscow, 119991  
**Russia**

Aachen, 26. März 2015

### 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

Диссертационная работа Зубановой Е.М. посвящена установлению механизмов взаимодействия комплексов меди с органическими радикалами. В работе методами квантовой химии на основе литературного или проведенного в работе эксперимента рассматривается влияние различных факторов, таких как число атомов металла в комплексе меди, природа лигандов, степень окисления металла на состав и строение продуктов взаимодействия комплексов меди с радикалами, а также геометрическую и электронную структуру возможных медьорганических интермедиатов. Актуальность темы диссертации определяется тем, что изучаемые реакции являются стадиями каталитических и фотохимических радикальных процессов. Установление механизма таких стадий имеет большое значение для развития теории практически важных каталитических процессов. Современный подход к изучению механизмов сложных химических реакций совершенно невозможно представить без использования квантовой химии. Автор в своей диссертации проводит моделирование поверхностей потенциальной энергии систем, включающих различные комплексы меди(II) и алкильные радикалы. Такие системы достаточно сложны для применения квантово-химических методов: это многоатомные многоспиновые системы, включающие атомы переходных металлов (иногда несколько). В аналогичных ситуациях часто встречаются ошибки при выборе расчетного метода или его параметров и/или интерпретации полученных результатов. Автору, однако, удалось избежать этих ошибок и справиться с поставленными задачами: использование метода разных орбиталей для разных спинов (автор называет его «Broken Symmetry» – неудачная замена имеющегося русского термина на «модернизированный» английский эквивалент, раньше это по-английски называлось DODS – different orbitals for different spins) в комбинации с теорией функционала плотности позволило установить влияние числа атомов металла (автор называет его «нуклеарностью», что также режет глаз) и природы лигандов на

механизм реакций комплексов меди с алкильными радикалами на примере моно- и биядерных хлоридных и ацетатных комплексов меди(II). Тем не менее следует заметить, что использованный автором обменно-корреляционный функционал [Szilagyí *et al.*] достигает приемлемого описания комплексов меди (и только её!) за счёт достаточно серьёзной переоценки вклада Хартри-Фоковского обмена, которая не имеет другого обоснования кроме совпадения с экспериментальными данными. С учётом этого замечания автором впервые установлено, что в случае моноядерных хлорокомплексов при взаимодействии с радикалами реализуется только механизм переноса лиганда, а в случае биядерных хлорокупратов и комплексов меди с кислородсодержащими лигандами возможен и второй механизм реакции с радикалами – ступенчатый, включающий стадию образования соединений со связью Cu-C. Стоит также отметить результаты последней главы диссертации, которая посвящена реакциям комплексов меди(I) с радикалами, приводящим к образованию медь(II)-органических интермедиатов в ходе фотохимических превращений растворов хлоридных комплексов меди(II). Теоретически и экспериментально впервые показано, что продуктами первичного фотохимического процесса, происходящего при возбуждении тетрахлокупратных комплексов на частоте полосы переноса заряда хлор-медь являются атомы хлора и хлоридные комплексы меди(I), а органокупраты образуются только в результате вторичных термических процессов.

В целом диссертационная работа Зубановой Е.М. по объёму, научной новизне, обоснованности выбора методов, обсуждения результатов и выводов соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Отмеченные чисто стилистические недочёты не снижают общей высокой оценки работы. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Stufe 5)  
Кафедра химии твёрдого тела и квантовой химии,  
Институт неорганической химии Рейнско-вестфальской  
высшей технической школы – Университета Ахена,  
Германия  
Landoltweg 1, D-52074 Aachen,  
Тел.: +49 (0) 241 80-90066  
andrei.tchougreeff@ac.rwth-aachen.de

в.н.с., д.ф.-м.н. Андрей Львович Чугреев

