

Отзыв на автореферат диссертации Е.М. Зубановой «Механизмы реакций комплексов меди с алкильными радикалами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

На сегодняшний момент недостаточно детально исследованы механизмы процессов, катализируемых комплексами меди, которые используются для управления ростом полимерной цепи, например, при полимеризации виниловых, стирольных и метилакрилатных мономеров. В частности, хлоридные (ацетатные) комплексы Cu (I) и (II) и продукты их взаимодействия с алкильными радикалами являются катализаторами метатезиса связи C-Cl, приводящего к образованию монохлоралканов и хлороформа. В результате взаимодействия хлорокомплексов меди и алкильных радикалов могут образоваться органокупраты, являющиеся активными агентами в различных синтезах, выступая в качестве альтернативы другим металлорганическим соединениям. Поэтому актуальным представляется проведение теоретических исследований механизмов реакций комплексов меди (I) и (II) с различными алкильными радикалами для получения новой практически значимой для области органического синтеза и химической технологии информации по этим соединениям, включающей равновесные геометрии и ППЭ (поверхности потенциальной энергии).

Диссертантом с помощью квантово-химических расчетов впервые показано, что для биядерных хлорокомплексов Cu(II) в реакциях с алкильными радикалами и для моноядерных хлорокомплексов Cu(II) в реакциях с кислородсодержащими лигандами возможны два конкурирующих механизма: перенос атома хлора на радикал и образование органокупратов. Теоретически предсказано образование биядерного органокупрата, как продукта промежуточной стадии взаимодействия биядерных комплексов Cu (II) с алкильными радикалами, приводящего в итоге к восстановлению комплекса меди. Все представленные результаты характеризуют научную новизну диссертации Зубановой Е.М.

Замечания:

1. К сожалению, автор не пояснил, почему для квантово-химического моделирования систем «комплексы Cu(II) — алкильные радикалы» был выбран именно функционал плотности класса PBE и базисные наборы def2-TZVP, def2SVP, 6-311++G(3df,3pd).
2. При рассмотрении Рисунка 4 и Рисунка 5 автореферата диссертации неясно соотношение между комплексами P1b', P2b' и P4b', P5b'. Это одни и те же комплексы?
3. На страницах 11-12 автореферата диссертации упоминается продукт P1c'. Из контекста можно догадаться, что речь идет об органокупрате $(N(CH_3)_4)_2[Cu_2C_4H_7Cl_6]$. Однако, это неочевидно.
4. Не хватает в автореферате диссертации более подробного указания мультиплетностей всех рассмотренных состояний систем, что могло бы облегчить восприятие материала.

5. В случае с мооядерным комплексом Cu (II) остается невыясненным отсутствие пути образования мооядерного органокупрата (стр. 6, Рисунок 1).

Все высказанные замечания не снижают ценности работы, которая выполнена на современном научном уровне. Особенно хотелось бы отметить, наличие в работе не только теоретического, но и экспериментального исследования, проведенного лично автором или при непосредственном его участии.

Судя по автореферату, 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 исследование механизмов реакций комплексов меди с алкильными радикалами, что имеет значение для развития соответствующих отраслей знаний. Автор диссертации, Зубанова Екатерина Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

6 апреля 2015 г.

Кандидат химических наук,
доцент кафедры Общей химии
Московского педагогического
государственного
университета (МПГУ)

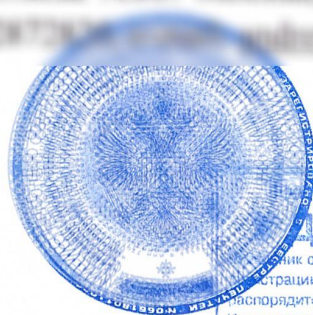
Харлампиди Дарья Дмитриевна

Доктор физико-математических наук,
профессор, член–корр. РАЕН,
Главный научный сотрудник
Московского педагогического
государственного
университета (МПГУ)

Дементьев Андрей Игоревич

Почтовый адрес Харлампиной Д.Д. Москва, 119828, Сормовский проезд, д. 26, к.1, кв. 81. Тел. 8(495) 960-7373, e-mail: dharlam@yandex.ru

Почтовый адрес Дементьева А.И. Москва, 117993, Сормовский проезд, д.18, кв.188. Телефон: 8(495) 960-7373, e-mail: dementiev@yandex.ru



Д.Д. Харлампиной,
А.И. Дементьеву
ДОСТОВЕРЯЮ
Заведующий отделом учета и регистрации организационно-распорядительной документации
А.Б. Никитина