

ОТЗЫВ

официального оппонента Томилина Олега Борисовича
на диссертационную работу Овсянникова Дмитрия Вадимовича
«МЕХАНИЗМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА В
СИСТЕМЕ «АМИН–НИТРОСОЕДИНЕНИЕ»»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность. Фотохимия нитросоединений — актуальная тема для современных исследований в области экологии и атмосферной химии. Для решения соответствующих задач необходимы сведения о механизмах и скоростях реакций с участием электронно-возбужденных молекул. Моделирование процессов с помощью методов квантовой химии является своевременным и разумным решением. Таким образом, диссертация Овсянникова Д. В. является актуальным исследованием, в котором впервые представлены данные о строении реакционных комплексов возбужденных нитросоединений с некоторыми аминами. Вычислены энергетические барьеры реакции переноса атома водорода от амина к нитросоединению. Примечательно, что эта реакция не реализуется в основном электронном состоянии. В возбужденном триплетном состоянии она протекает безактивационно. Диссертант сравнивает перенос атома водорода от аминогруппы и от метильной группы амина.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка использованной литературы и 2 приложений. Диссертация изложена на 110 страницах, включает 13 таблиц и 33 рисунка. Список литературы содержит 142 ссылки.

Во введении автором обоснованы актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, обозначена достоверность результатов исследования, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, данные об апробации результатов, информация о публикациях по теме диссертации, указаны структура и объем диссертации.

Литературный обзор посвящен фотофизике и фотохимии нитросоединений, приведена классификация реакций нитросоединений в возбужденном состоянии. Приведены известные механизмы реакций с участием нитросоединений. В литературном обзоре приведены основы применяемых квантово-химических методов и их применение к разработке проблемы.

На основе анализа литературы цель диссертационной работы была сформулирована следующим образом: установить возможность осуществления радикального механизма в реакции фотохимического переноса атома водорода в системе «нитросоединение – амин». Для достижения этой цели автор решал следующие задачи:

- выбрать метод квантово-химических вычислений, подходящий для решения задач, поставленных перед работой. Провести анализ данных, полученных выбранным методом, с целью верификации;
- вычислить структурные параметры реагирующих молекул: индивидуальных молекул, *пред*-реакционных комплексов, переходных состояний, *пост*-реакционных комплексов в реакциях переноса атомов водорода от водород-содержащих субстратов к нитросоединениям в триплетном состоянии;
- рассчитать кинетические и термодинамические параметры элементарной стадии реакции – переноса атома водорода между различными представителями триплетных нитросоединений и синглетных субстратов;
- провести анализ электронной плотности в рамках теории атомов в молекулах Бейдера для всех изучаемых структур, с целью выявления возможного дополнительного связывания между молекулами нитросоединения и амина;
- уточнить реакционные схемы переноса атома водорода между триплетными нитросоединениями и аминами.

Основная часть работы Д.В. Овсянникова посвящена обсуждению структур реакционных комплексов триплетных нитросоединений с аминами при переносе атома водорода от аминогруппы

Основные научно-практические результаты:

1. установлена общность строения реакционных комплексов в системе «нитросоединение-амин»;
2. установлена возможность протекания реакции переноса атома водорода между амином и нитросоединением в триплетном состоянии;
3. проведен анализ электронной плотности и зарядов в фотохимической реакции переноса атома водорода между амином и нитросоединением.

Личный вклад автора Диссертантом проведён анализ литературных данных, выполнены все представленные в работе квантово-химические вычисления, обработаны и интерпретированы их результаты. Постановка задач и оформление научных публикаций проводились совместно с научным руководителем.

Достоверность современных результатов работы квантово-химических обеспечена методов, применением реализованных в лицензированных программах. Проведен анализ данных, полученных различными квантово-химическими методами, выбран наиболее подходящий метод исследования.

По материалам диссертационного исследования **опубликовано** научных работ: 3 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus, и 8 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Из проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Д.В. Овсянникова следует, что цель работы достигнута, и задачи выполнены.

Однако, при рассмотрении диссертации появилось несколько **вопросов и замечаний**:

1. Вычисления проводились только в вакууме, без учета растворителя.
2. Почему основная часть работы посвящена менее вероятному переносу атома водорода от аминогруппы?
3. Насколько оправдано применение теории Бейдера к возбужденным системам?

Вышеперечисленные замечания не касаются основной сути работы, не влияют на содержание выводов, сделанных на основании полученных соискателем данных, не ставят под сомнение новизну и практическую значимость полученных результатов.

Таким образом, диссертационная работа Д.В. Овсянникова «механизм фотохимического переноса атома водорода в системе «амин-нитросоединение»» соответствует паспорту специальности 02.00.04 — Физическая химия по п. 1 («Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»), п. 9 («Элементарные реакции с участием активных частиц») и п. 10 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции») паспорта специальности 02.00.04 — Физическая химия.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности, научной новизне, теоретической значимости, достоверности результатов и уровню исполнения полностью удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции). Автор диссертации — Овсянников Дмитрий Вадимович заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

Официальный оппонент 
кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования “Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н. П. Огарёва”

Томилин Олег Борисович

Адрес: ул. Большевистская, д. 68, г. Саранск
Email: tomilinob@mail.ru

