

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Исследования фотохимических реакций с участием нитросоединений (НС) играют заметную роль в современной физической и органической химии. Молекулы данного класса способны к разнообразным химическим превращениям в электронно-возбужденных состояниях, что привлекает повышенный интерес к их электронному строению и фотофизическим характеристикам. Уже много лет изучаются реакции фотовосстановления НС (А.Н. Фролов, Н.А. Кузнецова, А.В. Ельцов, Межмолекулярное фотовосстановление ароматических нитросоединений. Успехи химии. 1976. 45, 2000-2019). Активное участие в таких процессах принимают молекулы в триплетных состояниях (D. Döpp, Reactions of aromatic nitro compounds *via* excited triplet states. In: U.P. Wild, D. Döpp, H. Dürr (eds), Triplet States II. Topics in Current Chemistry. 1975. 55, 49-85). В качестве восстановителей могут выступать амины. Несмотря на значительный объем экспериментальных данных, подробные исследования механизмов таких реакций носят единичный характер. С развитием современных методов квантовой химии появились новые возможности изучения структурных и энергетических изменений, сопровождающих реакции фотовосстановления НС. Поэтому диссертационное исследование Д. М. Овсянникова, посвященное квантово-химическому моделированию переноса атома Н к молекулам НС в триплетном состоянии, весьма **актуально**. С точки зрения методологии, в качестве достоинства работы следует отметить использование автором нескольких теоретических подходов. В расчетах применяются теория функционала плотности (DFT), вариант теории возмущений (OMP2), метод самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF), теория Бейдера (квантовая теория атомов в молекулах, QTAIM).

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), методологической части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Диссертация изложена на 110 страницах, включает 13 таблиц и 33 рисунка. Список литературы содержит 142 ссылки.

Во введении обоснована актуальность и новизна работы, приведены положения, выносимые на защиту, сформулирована цель и задачи,

исследования, определен личный вклад автора, дана информация об апробации результатов работы.

Литературный обзор посвящен фотофизике и фотохимии НС. Проведен систематический сравнительный анализ литературных данных. Здесь же кратко описаны используемые квантово-химические методы и их применимость к решению поставленных в диссертации задач. Уделено внимание основам теории Бейдера.

В Главе 2 описаны основные методы, использованные при выполнении исследований. Автором была проведена верификация выбранных методов. Из набора апробированных в рамках DFT функционалов диссертант выбрал B3LYP как наиболее адекватный по рассчитанным термодинамическим параметрам. В качестве дополнительного был использован один из вариантов теории возмущений второго порядка (OMP2). Обоснованность выбранных однодетерминантных методов вычислениями в рамках метода CASSCF.

В первой части Главы 3 обсуждаются возможные схемы взаимодействия между амином и НС. Второй раздел главы посвящен анализу возможности протекания реакции переноса атома водорода при участии триплетного НС. В третьем разделе диссертант рассматривает структуры реакционных комплексов НС с аминами. Определены геометрические параметры молекул RNO_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) и их комплексов с NH_3 , MeNH_2 , Me_2NH . Рассчитаны структуры и энергии соответствующих переходных состояний. Сопоставлены энергетические барьеры реакций для молекул с различными заместителями. Оказалось, что активированные комплексы имеют схожую ориентацию реакционных центров для разных заместителей. Это подтверждается проведенным впервые для данных систем анализом топологии электронной плотности в рамках QTAIM. Данный факт позволяет говорить о сохранении особенностей протекания реакции при варьировании структуры реагентов. Другим важным и интересным результатом работы стало обнаружение взаимодействия между атомом азота аминогруппы и атомом кислорода НС при образовании триплетного комплекса. Оно четко проявляется в топологии электронной плотности (на молекулярном графе появляется соответствующая связевая критическая точка).

В третьем разделе Главы 3 обсуждаются и энергетические параметры переноса атома водорода. Путем расчета внутренней координаты реакции диссертант установил, что во всех случаях процесс является элементарным. Автором впервые рассчитаны энергетические барьеры реакции переноса атома водорода между амином и триплетным НС. Значения, вычисленные в рамках OMP2, позволяют выявить закономерности влияния заместителей в молекулах НС и амина на энергию активации. В четвертом разделе главы рассматривается перенос атома водорода от метильной группы амина. В отличие от переноса с аминогруппы, здесь отсутствует дополнительное связывания за счет

взаимодействия $N\cdots O$. В результате расчетов методами OMP2 и CASSCF получены близкие энергетические характеристики этого процесса. Пятый раздел Главы 3 посвящен анализу структурных и энергетических параметров реакции переноса атома водорода от гидридов фосфора и мышьяка к молекуле HNO_2 в триплетном состоянии. Автор доказывает общность механизма переноса атома водорода как лимитирующей стадии реакции фотовосстановления HC . В заключении приводятся выводы, основанные на обобщении полученных результатов.

В целом, диссертантом на современном уровне выполнен значительный объем квантово-химических вычислений, позволивших расширить представления о возможных механизмах фотовосстановления HC с участием аминосоединений. В работе присутствуют элементы научной **новизны**, связанные с проведенными впервые для исследуемых модельных систем расчетами переходных состояний, а также использованием теории Бейдера QTAIM для описания триплетных молекулярных комплексов $HC\cdots$ амин. Автор обосновывается оригинальная реакционная схема, формально не включающая перенос заряда с амина на HC . Научная и практическая **значимость** результатов связана с важной ролью, которую играют HC в современной химической промышленности. Результаты работы могут оказаться полезными и при разработке новых способов утилизации HC , загрязняющих окружающую среду.

В то же время, анализ материалов диссертации и автореферата приводит к появлению ряда вопросов и замечаний, которые нельзя не отметить в отзыве.

1. В работе большое внимание уделяется числу стадий, описывающих перенос атома водорода с аминогруппы к HC (с.5, 6, 22 автореф., с.6, 82, 92 дисс.). При этом проводится различие между "одностадийной" реакцией переноса атома водорода и "двухстадийным" последовательным процессом с переносом сначала заряда, а затем - протона" (с.18 автореф., с.12-13 дисс.). В диссертации предпочтение отдается первому варианту, причем перенос H осуществляется в комплексе, образуемом из RNO_2 и $HNR'R''$. Однако возникает вопрос, не является ли образование такого комплекса отдельной полноценной стадией переноса водорода. Расчеты спиновой плотности (с.66 дисс.) показали, что в системе $PhNO_2\cdots HNH_2$ ее значительная часть локализована на атоме N аммиака. Это означает, что в предреакционном комплексе имеет место заметный перенос электронной плотности (ЭП) с аминогруппы на HC . Если это так, то образование такого комплекса можно рассматривать как стадию переноса водорода. Перенос ЭП в комплексе противоречит мнению автора: "Моделируемая система электронейтральна, поэтому отдельного переноса заряда и атома водорода происходить не может" (с.56 дисс.). Чтобы внести

ясность в этот вопрос, автор мог рассчитать заряды на фрагментах в системах $RNO_2 \cdots HNR'R''$ и заряд на мигрирующем атоме Н в переходных состояниях. Дополнительный расчет зарядов на фрагментах в постреакционных комплексах дал бы полную картину процесса.

2. Ряд замечаний касается использования диссертантом теории Р. Бейдера (QTAIM).

2.1 Утверждение о том, что "теория Бейдера не рассматривает типы связей, а только указывает на их наличие" (с.51 дисс.) некорректно. Теория Бейдера предполагает анализ целого ряда параметров, характеризующих топологию и свойства ЭП в критических точках (КТ), включая лапласиан ЭП, плотности потенциальной и кинетической энергии. В соответствии с этими характеристиками, межатомные взаимодействия классифицируются в теории QTAIM как обобществленные (ковалентные), взаимодействия закрытых оболочек и промежуточные. Отсутствие более подробного анализа характеристик КТ - недостаток диссертационной работы.

2.2. Диссертант считает, что "заряды по Бейдеру рассчитываются, как разница между зарядом атома и суммой электронной плотности" (с. 14 автореф.). Это неверно. Термин "кинетическая энергия плотности". (с.29 дисс.) не имеет физического смысла.

2.3 Описание системы КТ в предреакционных комплексах НС с аммиаком и аминами, а также в соответствующих переходных состояниях (разделы 3.3.1-3.3.9 дисс., с.15 автореф.) трудно назвать адекватным. Мнение диссертанта о том, что КТ(3,-1) на линии N-O, отвечающая взаимодействию между фрагментами (точка 2 на большинстве рисунков), соответствует водородной связи между атомами водорода аммиака или амина и кислородом нитрогруппы (с.45 дисс. и далее в указанных разделах) не находит обоснований. Такое предположение, сделанное при анализе графов систем, содержащих NH_3 , не согласуется с наличием аналогичных КТ в системах с диметиламином. Сложно представить, как "связь N-O между молекулами может быть образована обобществлением ЭП атомов водорода метильных групп молекулы ДМА" (с.51 дисс.). По всем признакам, рассматриваемая КТ описывает именно взаимодействие между атомами N и O двух фрагментов комплекса. Чтобы в этом убедиться, диссертанту достаточно было провести хотя бы один из вариантов исследования: орбитальный анализ, расчет NBO, построение карты ЭП или граничной поверхности функции приведенного градиента плотности (RDG). К сожалению, в работе это не сделано.

3. В диссертации можно встретить противоречия в приводимой информации или между сведениями автора и литературными данными:

3.1. Автор пишет: "Известно, что время жизни НС в возбужденном синглетном состоянии достаточно велико" (с.41 дисс.). Но, с другой стороны, для нитрометана "время наступления диссоциации составляет всего 50 фс после воздействия УФ-излучения" (с.8 дисс.).

3.2. Диссертант считает, что "время жизни триплетного состояния достигает микросекунд, что достаточно для того, чтобы нитросоединение прореагировало" (с.4 дисс.) и "время жизни триплетного состояния достаточно большое" (с.40 дисс.). На самом деле, время жизни низшего триплетного нитробензола составляет лишь 480 пс (M. Takezaki, N. Hirota, M. Terazima, J. Phys. Chem. A 1997, 101, 19, 3443–3448).

3.3. На с. 42 дисс. читаем: "Недостатком последних трёх схем является то, что в результате образуется прочное соединение вида $RN(OH)OM$ со связью $O-M$ ". Но такого соединения нет ни на одной из упомянутых схем.

3.4. Автор полагает, что "... при антипараллельной ориентации спинов электронов пост-реакционный комплекс распадается на пару радикалов, а при параллельной ориентации спинов он образует новый прочный комплекс" (с.85). Однако до этого говорится, что $C-O$ связь образуется, наоборот, в синглетной системе, и это вполне естественно.

4. В работе достаточно много некорректных утверждений и смысловых ошибок, включая терминологические. Присутствуют неточности в химических и математических выражениях.

4.1. В ур. 1.1 на с.10 дисс. не соблюдается баланс зарядов, а изменения зарядов и числа радикальных частиц в ур. 1.1, 1.2 и 3.4 не согласуются между собой. Механизм, показанный на «схемах» (на самом деле – в уравнениях) 1.3-1.4 (с.10 дисс.) на с. 12 дисс. назван радикальным, хотя радикалы там не участвуют.

4.2. Выражение для оператора кинетической энергии электронов (с.18 дисс.) не соответствует физическому смыслу (оно содержит заряды, но в нем отсутствует масса), в формулах операторов кулоновского отталкивания и обменного взаимодействия содержатся лишние множители (с.18-19 дисс.).

4.3. На с. 37 дисс. автор утверждает: "...можно сделать вывод о том, что реакция диоксоазиридина с аммиаком, водой и метаном запрещена термодинамически." Это не совсем так, поскольку рассчитана стандартная энергия Гиббса, которая не является термодинамическим критерием запрещенности процесса.

4.4. Автор говорит о "бирадикальном характере триплетного НС" в случае нитрометана (с. 42 дисс., с.15 автореф.), но это неверно, т.к. спиновая плотность делокализована по трем атомам (О, N, О), причем на азоте она выше, чем на кислороде (см. табл. 5 дисс.). Точно так же нельзя утверждать, что "что частица $C_6H_5NO_2H$ будет вести себя как радикал с локализацией электрона на атоме кислорода" (с.67 дисс.), поскольку на этом атоме спиновая плотность 0.22 ат. ед., тогда как на азоте - 0.29 ат. ед., а на атомах С - по 0.13 ат. ед. (с.66 дисс.). Систему на рис. 3.31 нельзя назвать "комплексом синглетного нитрометана с метиламином" (с.87 дисс.).

4.5. Название "гидрид нитрозила" (с.92 дисс., с.12, 21, 22 автореф.) не соответствует формуле HNO_2 .

5. В тексте встречаются неудачные выражения и термины: "время-зависимый DFT" (с.23 дисс.), "время-разрешённой спектроскопии" (с.23 дисс.), "электронная плотность очень сильно распределена около атома водорода" (с.18 автореф.), "реакции с представителями второго периода таблицы Менделеева" (с. 37 дисс.), "реакционная схема реакции" (с.40 дисс.), "наличие электронов на атомах кислорода и водорода несущественное" (с. 42 дисс.), "обратный заряд," (с.89 дисс.), "разрыв пост-реакционного комплекса также имеет небольшие значения." (с.91 дисс.), "в нормальных условиях при комнатной температуре" (с.91 дисс.).

Несмотря на достаточно большое количество замечаний, диссертационная работа производит хорошее впечатление, как пример современного изучения интересных аспектов поведения модельных систем, служащих прототипами важных фотохимических процессов. Достоверность результатов обеспечена применением современных методов квантовой химии, доказавших свою надежность на примере многочисленных независимых исследований. Результаты работы опубликованы в виде трех статей в изданиях, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки РФ и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus, а также восьми тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Автореферат и публикации в достаточной степени отражают содержание диссертации, которую можно характеризовать как законченную научно-квалификационную работу. По своей

актуальности, научной новизне, теоретической значимости, достоверности результатов и уровню исполнения диссертационное исследование вполне удовлетворяет требованиям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции) к кандидатским диссертациям. Работа 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»). Овсянников Дмитрий Вадимович заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией строения

металлоорганических и координационных соединений

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института металлоорганической химии

им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

(603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49,

тел. +7 (831) 4627709, эл. почта sketkov@iomc.ras.ru),

доктор химических наук (02.00.04 - «Физическая химия»)



Кетков Сергей Юлиевич

« 10 » сентября 2021 г.

Подпись Кеткова С.Ю. удостоверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

кандидат химических наук



К.Г. Шальнова