

## ОТЗЫВ

об автореферате диссертации Овсянникова Дмитрия Вадимовича «Механизм фотохимического переноса атома водорода в системе амин-нитросоединение», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В рассматриваемой работе для изучения механизма реакций фотохимического переноса водорода в системе «амин-нитросоединение» используются современные квантово-химические методы. Использование теоретических методов исследования позволяет существенно расширить число изучаемых механизмов, упростить и углубить интерпретацию экспериментальных данных, а в ряде случаев, принципиально изменить ее. Эти методы давно и успешно используются для изучения механизма реакций С-, N-, O-нитросоединений. Многочисленные новые данные были получены, например, при теоретическом исследовании механизма термического разложения нитросоединений в различных агрегатных состояниях. Интерес рассматриваемой работы связан с тем, что в ней систематически изучаются реакции с участием триплетных состояний. В настоящее время интерес к исследованию подобных реакций существенно возрос, причем не только при исследовании фотохимических процессов. Вместе с тем, при изучении реакций с участием триплетных состояний возникают значительные сложности как технического, так и принципиального характера. Учитывая это, интерес и актуальность диссертации Д. В. Овсянникова не вызывает сомнений.

Работа многогранна. Она включает выбор подходящего метода исследования, позволяющего получить достоверные результаты за относительно короткий промежуток времени. С помощью этого метода была определена структура исходных соединений, продуктов реакции, переходных состояний, пред- и пост-реакционных комплексов. На основе проведенных исследований предложена схема механизма реакции взаимодействия амина с нитросоединением в триплетном состоянии, включающая одностадийный перенос атома водорода от амина к нитросоединению. Одним из наиболее важных результатов работы является установленная в ней с использованием современных квантово-химических методов возможность радикального механизма переноса водорода в системе «нитросоединение-амин». Этот результат имеет существенное научное значение и может представлять практический интерес. В целом автореферат оставляет хорошее впечатление. Результаты ясно изложены и подтверждены иллюстративным материалом.

Не вызывает сомнений достоверность полученных в работе данных и сделанных на их основе выводов, также высокая квалификация соискателя.

К работе имеются следующие замечания:

1. Автор справедливо отмечает, что для изучения механизма реакций в ряду органических соединений с участием триплетных состояний практически невозможно использовать методы связанных кластеров, в частности метод CCSD. В качестве альтернативы, им предлагается метод OMP2. При выборе метода, он ориентируется на экспериментальные данные по частотам колебаний. Однако приведенные в диссертации данные табл. 2 на стр. 35 показывают, что методы CCSD и OMP2 даже с учетом поправочных коэффициентов плохо передают частоты ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$ , вносящие основной вклад в колебательную статсумму. Поэтому с этих позиций обоснование выбора метода не вполне понятно. Заметим, что анализ возможности теоретической оценки частот колебаний нитрометана, много лет назад был осуществлен профессором В.А. Шляпочниковым, крупнейшим в нашей стране специалистом в области молекулярной спектроскопии и строения нитросоединений. Этой проблеме посвящена, например, работа Токмаков И.В., Шляпочников В.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 1997. № 12. С. 2106.

К сожалению, в диссертации отсутствуют ссылки на его статьи и два издания монографии «Колебательные спектры алифатических нитросоединений». Нет в диссертации и ссылок на некоторые более поздние работы, в которых были приведены расчетные значения частот колебаний нитрометана, в том числе и с использованием метода связанных кластеров.

2. При сравнении альтернативных механизмов химических реакций обычно оперируют константами скоростей различных элементарных реакций. В автореферате не приводятся соответствующие оценки. Однако известно, что использование только барьеров элементарных реакций может привести к ошибочным выводам. Так например, при теоретическом изучении газофазного распада нитробензола было достаточно убедительно показано, что барьер нитро-нитритной перегруппировки этого соединения существенно ниже  $D(C-N)$ . Однако, за счет более высокого значения предэкспоненциального множителя реакции, в условиях эксперимента всегда превалирует радикальный механизм (Храпковский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В., Чачков Д.В. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 10. С. 980-1021).

Недавно для нитробензола был рассчитан предэкспоненциальный множитель реакции радикального распада (Николаева Е.В., Егоров Д.Л., Чачков Д.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 8. С. 1510-1519).

Сложность расчета была связана с отсутствием барьера реакции радикального распада. В диссертации во многих случаях отсутствуют ссылки на работы, посвященные теоретическому изучению механизма термического распада изучаемых нитросоединений. А ведь привлечение соответствующих данных в ряде случаев могло быть полезным. Справедливости ради, следует отметить, что все основные работы по фотохимии изучаемых объектов диссертантом приводятся и анализируются.

Сделанные замечания не касаются основных результатов и выводов работы, и не снижают ее общей высокой оценки. Результаты диссертации апробированы на многочисленных научных конференциях и опубликованы в ряде известных журналов. Резюмируя сказанное выше, считаю, что квалификационная работа Д.В.Овсянникова является актуальным теоретическим исследованием в области физической химии, выполненным на современном научном уровне. Полученные автором результаты вносят существенный вклад в понимание механизмов фотохимических реакций нитросоединений. Судя по автореферату и публикациям, рассматриваемая работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункт 9 «Положения о присуждении ученых степеней»), а ее автор Овсянников Дмитрий Вадимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Профессор кафедры ИСУИР,  
д.х.н., профессор

*Г. Храпковский* Храпковский Григорий Менделеевич

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68,  
e-mail: [khrapkovskii@kstu.ru](mailto:khrapkovskii@kstu.ru)



Удостоверяется.  
Начальник Ожид ФГБОУ ВО «КНИТУ»  
*О.А. Перельгина*  
«15» 02 2024