

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Нижегородский
государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева», д.ф.-м.н.,
профессор



Куркин А.А

«12» февраля 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Овсянникова Дмитрия Вадимовича
«Механизм фотохимического переноса атома водорода в системе «амин–
нитросоединение»», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (Химические науки)

Актуальность темы исследования. Диссертация Овсянникова Дмитрия Вадимовича выполнена на актуальную тему, значение которой определяется необходимостью создания эффективных низкотемпературных органических окислителей. В последние годы на эту тему обращено пристальное внимание многих исследователей из разных стран. Актуальность разработки систем, содержащих окислитель, который активируется при действии света, обусловлена решением проблем экологии, в частности, разработкой фотокаталитических систем, способных эффективно разлагать ядовитые вещества, содержащиеся в промышленных сточных водах. Кроме того, существует проблема заражения грунтовых вод органическими нитросоединениями в результате их утилизации, а также широким применением удобрений почвы. Применение реагентов, способных разлагать эти опасные соединения под действием солнца — своевременное и разумное решение.

Перспектива создания низкотемпературных окислителей требует исследования, включающего, кроме всего прочего, теоретическое исследование. Существует ряд экспериментальных данных, которые не находят разумного и однозначного объяснения. Применение методов квантовой химии к установлению механизмов фотохимических

реакций вполне оправдано. Необходимость установления механизма реакции фотохимического переноса атома водорода в системе «амин-нитросоединение» обуславливает актуальность предлагаемой темы диссертационного исследования.

Новизна полученных результатов и выводов. Перед работой стоит задача продемонстрировать возможность протекания процесса фотохимического переноса атома водорода в системе «амин-нитросоединение» по радикальному маршруту, без стадии с переносом заряда. Диссертант поставил цель работы таким образом, чтобы она обладала системным характером и описывала достаточно широкий круг явлений. Эта цель потребовала постановки ряда задач.

В числе задач выбор квантово-химического метода, подходящего для достижения цели работы. Широко известно, что моделирование химических реакций методами квантовой химии требует тщательного подбора и верификации модели. В качестве основного выбран OMP2/cc-pVDZ, который является современным и надежным для получения результатов, в том числе, для электронно-возбужденных систем. Диссертантом было продемонстрировано, что использование традиционного для квантовой химии метода функционала плотности, в частности, потенциала B3LYP, приводит к менее воспроизводимым результатам по сравнению с методом теории возмущений.

Второй задачей, стоящей перед работой, стоит получение структур реакционных комплексов, участвующих в переносе атома водорода. В результате систематического исследования были оптимизированы молекулы и их электронно-возбужденные комплексы, содержащие гидрид нитрозила, нитрометан и нитробензол в триплетном состоянии в качестве нитросоединений, а также аммиак, метиламин и диметиламин в качестве доноров атома водорода. Сравнение структурных данных показало, что все эти комплексы имеют схожее строение при различных заместителях.

При анализе электронной структуры по методу Бейдера реагирующих молекул было обнаружено дополнительное связывание в реакционных комплексах, обусловленное взаимодействием кислорода нитрогруппы с азотом аминогруппы. Данное взаимодействие наблюдается в реакциях переноса атома водорода от аминогруппы, но не наблюдается при аналогичной реакции по метильной группе. Применение метода Бейдера само по себе является научной новизной, так как его применение, обычно, связано с анализом взаимодействий в кристаллах. Кроме того, его применение к электронно-возбужденным системам, является достаточно современным подходом к решению задачи анализа электронной плотности.

Вычисление энергетических параметров комплексов «амин-нитросоединение» позволило решить важную задачу, связанную с определением энергетических барьеров реакций. Было показано, что барьеры обладают достаточно низкими величинами, чтобы большинство из реакций протекало при нормальных условиях.

Апробация работы и публикации. По результатам исследования опубликовано 8 тезисов конференций и 3 научных статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, а также индексируемых в Scopus/Web of Science. Диссертант лично участвовал в работе 3 конференций, проводившихся в г. Иваново и г. Уфа, а также в работе онлайн-конференций, проводившихся на международных площадках, таких как sciforum.net. Апробация работы не вызывает сомнений, а количество публикаций соответствует пункту 13 Положения о порядке присуждения ученых степеней.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и предложений, основных результатов исследований. Основные научные положения и выводы в диссертации являются обоснованными, что подтверждается анализом широкого спектра литературы, а также использованием современных квантово-химических методов, реализованных в лицензированных программных пакетах. Навык проведения вычислений у диссертанта высокий. Публикация результатов в ведущих рецензируемых изданиях, а также обсуждение основных положений на всероссийских конференциях также подтверждает достоверность и обоснованность положений, выносимых на защиту.

Соответствие содержания диссертации автореферату и указанной специальности.

Автореферат диссертации и публикации соответствуют содержанию диссертации и отражают ее основные положения.

Диссертационная работа по своей актуальности, цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует 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.

Теоретическая значимость диссертационного исследования определяется актуальностью рассмотренных в работе проблем и степенью обоснования содержащихся в ней научных выводов.

Замечания по диссертационной работе. Несмотря на значимость полученных диссертантом научных результатов и сделанных выводов, в работе имеются некоторые недостатки и следует задать некоторые вопросы, в частности:

1. Лежат ли критические точки, обнаруженные в комплексах с переносом атома водорода от аминогруппы, в одной плоскости, и какие из этого можно сделать выводы?
2. Планируется ли экспериментальное подтверждение существования описанных в работе переходных состояний и какие методы позволили бы достичь этой цели?
3. Рекомендуется провести моделирование с переносом дейтерия, а также вычислить константы скоростей реакции.
4. Какие можно сделать выводы о зависимости между размером заместителя и энергетическим барьером реакции?

Вывод. Диссертационное исследование Овсянникова Дмитрия Вадимовича на тему: «Механизм фотохимического переноса атома водорода в системе «амин–нитросоединение»» соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (Химические науки).

Отзыв заслушан, обсужден и одобрен на заседании семинара кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ им. Р. Е. Алексеева «11» февраля 2021 года, протокол заседания № 1.

Заведующий кафедрой
«Нанотехнологии и биотехнологии»
Нижегородского государственного
технического университета
им. Р.Е. Алексеева
д.т.н., профессор



Илья Владимирович Воротынец

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Почтовый адрес: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24
Телефон: +7(831) 436-63-07, e-mail: nntu@nntu.ru