

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Беляева Сергея Николаевича «Структура и свойства субнаноразмерных кластеров магния и их реакционная способность в синтезе реактива Гриньяра», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки)

В диссертационной работе С.Н. Беляевым проведено теоретическое исследование структурных особенностей и параметров электронного строения кластеров магния различной нуклеарности, а также возможных механизмов их взаимодействия с органическими галогенидами. Кластеры магния представляют собой удобные модели для изучения механизмов гетерогенных процессов. В последнее время в мире интенсивно развиваются исследования таких систем с помощью методов квантовой химии. Их результаты могут способствовать созданию необходимых условий для контролируемого протекания многочисленных реакций органических окислителей на поверхности металла. Изучение механизма образования реактива Гриньяра с участием субнаноразмерных частиц Mg_n представляет особый интерес, поскольку этот процесс является одним из важнейших звеньев в синтетической органической и металлоорганической химии. Использование квантово-химических расчетов в моделировании элементарных актов, включающих адсорбцию окислителя и растворителя на поверхности металла, позволяет сделать существенный шаг на пути изучения отдельных стадий данного процесса, определения структур возможных интермедиатов и активированных комплексов. Таким образом, тематика диссертационного исследования С.Н. Беляева характеризуется высокой степенью **актуальности**.

Научная **новизна** работы определяется полученным в результате DFT-моделирования набором неизвестных до этого структурных и энергетических параметров кластеров Mg_n ($n = 2 - 32$) а также оригинальным подходом к выбору параметров эмпирических потенциалов, позволивших выполнить глобальную оптимизацию геометрии для кластеров с $n = 2 - 80$. Получена новая информация о взаимосвязи молекулярного и электронного строения частиц Mg_n . В ходе исследования выявлены наиболее выгодные каналы реакций образования реактива Гриньяра, протекающих с участием кластеров магния различной нуклеарности. Впервые рассчитаны структуры и энергии адсорбционных комплексов EtBr на поверхности кристаллического магния в

окружении молекул адсорбированных растворителей, а также определены наиболее вероятные пути их превращения в реактив Гриньяра.

Представленная диссертация имеет традиционную структуру: она включает введение, 5 глав основного содержания, выводы, список используемых сокращений и обозначений и список литературы. Работа изложена на 166 страницах текста, она содержит 46 рисунков, 12 таблиц и 233 наименования цитированной литературы.

Во введении автор формулирует цель работы, ее актуальность и практическую значимость. В обзоре литературы (Глава 1) проведен подробный анализ опубликованных ранее работ по структуре и свойствам кластеров магния и их реакционной способности в процессах получения реактива Гриньяра. Кратко описаны основные методы квантово-химического моделирования. Рассмотрены описанные в литературе механизмы реакций образования реактива Гриньяра. Автор приходит к заключению, что, несмотря на достигнутые успехи, вопросы определения лимитирующей стадии реакции образования реактива Гриньяра, нахождения энергетических параметров, характеризующих отдельные стадии, установления структуры адсорбционных комплексов и роли растворителя остаются открытыми. Во второй Главе 2 автор дает подробное описание методики расчетов: объясняет выбор функционала B3PW91, рассматривает подходы в рамках стратегии *aufbau* и стратегии глобальной оптимизации геометрии с использованием DFT-калиброванных эмпирических потенциалов, анализирует способы вычисления эмпирических потенциалов, приводит информацию об использованных программных средствах.

Главы 3 - 5 посвящены непосредственно квантово-химическим исследованиям выбранных объектов. В Главе 3 описывается и обсуждается оптимизированная в рамках DFT геометрия кластеров Mg_n . Анализируется распределение длин связей $Mg-Mg$ в кластерах с разными значениями n . Приводятся результаты орбитального анализа, рассчитанные ИК спектры, термодинамические характеристики атомизации кластеров. Особый интерес представляет оригинальный подход, разработанный автором для поиска минимумов энергии для кластеров Mg_n ($n = 2 - 80$) методом глобальной оптимизации с DFT-калиброванными эмпирическими потенциалами.

В четвертой главе рассмотрены реакции этилбромида на поверхности кластеров магния, ведущие к образованию реактива Гриньяра. На достаточно высоком уровне DFT проведено моделирование молекулярного и радикального механизмов реакции, включая поиск переходных состояний для кластеров Mg_n ($n = 2 - 20$). Выполнен внушительный объем вычислений,

позволивших сделать заключение о лимитирующей стадии реакции и сопоставить термодинамические и кинетические параметры для разных путей реакции.

В Главе 5 автор исследует влияние молекул растворителей на характер протекания реакции образования этилмагнийбромида. Вычислены энергии адсорбции полярных и неполярных растворителей на поверхности кластера Mg_{50} . Обнаружено, что адсорбированные полярные молекулы существенно влияют на изменения энергии в реакции синтеза реактива Гриньяра. Впервые дано количественное описание роли сольватирующих молекул растворителя в процессе десорбции молекул $EtMgBr$ с поверхности кластера. В заключительной части диссертации приведены вполне обоснованные выводы, базирующиеся на систематизации, обобщении и анализе полученных результатов.

Рассмотрение работы в целом показывает, что автором на высоком теоретическом уровне выполнен большой объем современных исследований кластеров магния, имеющих широкие перспективы применения в области создания новых оптических и электродных материалов, и их взаимодействия с этилбромидом, приводящего к образованию реактива Гриньяра – одного из важнейших реагентов химического синтеза. Полученные при этом результаты, безусловно, обладают высокой научной и практической значимостью, поскольку они выявляют новые взаимосвязи между строением и свойствами кластеров Mg_n , а также служат фундаментальной основой для оптимизации условий синтеза реактива Гриньяра.

По диссертации можно сделать несколько замечаний.

- Квантово-химические исследования кластеров магния достаточно широко представлены в литературе. Разными авторами использовались как многочисленные варианты DFT, так и расчеты более высокого уровня, в частности схема CCSD(T) с коррекцией MP2/CBS (ссылки 38, 205 в диссертации). Были определены структуры кластеров и энергии атомизации. Результаты диссертанта можно было сопоставить с данными этих работ на весьма широкой выборке кластеров $Mg_2 - Mg_{19}$.

- Рассчитанные диссертантом частоты колебаний кластеров магния следовало сравнить с известными экспериментальными данными спектроскопии КР для $Mg_2 - Mg_5$ (ссылка 35 в диссертации). С выводом «о принципиальной возможности идентификации кластеров $Mg_3 - Mg_{31}$ методами ИК-спектроскопии» (с. 68 диссертации) трудно согласиться, поскольку для кластеров размером больше Mg_{12} расчетные спектры (с.69-70)

представляют собой слабозапрещенный набор перекрывающихся полос, и их вид существенно зависит от уровня расчета.

- Не очень ясно, почему если «энергии ВЗМО α - и β -электронов почти сравниваются друг с другом», то это «является свидетельством возникновения металлического характера системы» (с. 59 диссертации). Для металлического характера важна малая энергетическая щель между занятыми и вакантными электронными уровнями.

- Энергии атомизации ΔE_{at} , приведенные на рис. 3.8 диссертации – это, видимо, энергии в расчете на один атом Mg, что нельзя понять из подписи к рисунку. Соответственно, это необходимо было указать в выводе 3 (с. 135 диссертации, с. 21 автореферата)

- Трудно согласиться с утверждением автора по поводу энергий отрыва атома Mg от кластеров Mg_n (с. 65 диссертации): «Отрицательные или близкие к нулю значения этой величины указывают не на термодинамическую лабильность кластеров, а на различное соотношение вкладов реакций отрыва атома от кластера и изомеризации в брутто-процесс». С моей точки зрения, они указывают именно на термодинамическую устойчивость (с учетом того, что надо все-таки рассматривать свободные энергии Гиббса), так как для термодинамики важны только начальное и конечное состояния.

- Вызывает сомнения целесообразность приведения полных энергий в табл. 5.1 – 5.3. Они несут мало полезной информации и не обсуждаются в тексте диссертации.

- В диссертации не указано, откуда взяты экспериментальные данные на рис. 5.4 (с.125).

- С точки зрения геометрии системы, трудно себе представить, как несколько свободных молекул ТГФ могут одновременно сольватировать адсорбированную молекулу EtMgBr, находящуюся в окружении молекул ТГФ, также адсорбированных на поверхности магния (с.127 диссертации). Более вероятной представляется сольватация EtMgBr адсорбированными молекулами растворителя, которые затем уйдут в раствор вместе с реактивом Гриньяра. Предложенная модель такой вариант не учитывает.

- Говорить о том, что «сольват с двумя молекулами растворителя уже самопроизвольно покидает кристалл» (с.125 диссертации) можно на основе анализа свободных энергий Гиббса, но не энергий, приведенных на рис. 5.5 диссертации

- Автореферат диссертации перегружен рисунками и таблицами в ущерб содержательному обсуждению результатов работы. Особенно это касается Главы 3 (с. 10 – 14 автореферата).

- В диссертации встречаются неудачные термины и выражения, например: «происходящих на поверхности синглетного потенциала» (с.103); «образование радикальных пар является энергоэффективным процессом» (с.106); «квазисольватного комплекса» (с. 128-129); «потенциальная яма процесса адсорбции молекулы окислителя на реакционном центре» (с. 133).

- Имеются элементы небрежного оформления диссертации. Отсутствуют калибровочные отметки на осях графиков (рис. 4.3 - 4.9). На графиках зависимостей энергетических параметров от числа атомов в кластерах (рис. 3.5а, 3.9 диссертации, рис. 3а, 4 автореферата) пропущены знаки «-» на подписях оси ординат. На рис. 3.8, напротив, знак «-» лишний. На рис. 8 автореферата отсутствуют обозначения. Ссылки 38 и 205 совпадают. Таблица 4.4 (с. 104) воспроизводит таблицу 4.2 (с. 101). Ссылка на работу [205] (с. 43) не соответствует предмету обсуждения.

Данные замечания не являются принципиальными и не затрагивают основные положения и выводы диссертации. Они не влияют на общее позитивное впечатление от выполненной работы, которая представляет собой завершённое научное исследование, вносящее существенный вклад в развитие представлений о строении кластеров магния и механизмах реакций образования реактива Гриньяра. Полученные результаты соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (Области исследований: экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул, и пространственной структуры веществ; экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции).

Достоверность полученных данных, а также новизна и практическая значимость результатов не вызывают сомнений. Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях, проводимых научными коллективами МГУ, ИОХ РАН, ИОФХ КазНЦ РАН, ИОНХ РАН, ИМХ РАН. Основные результаты работы изложены в трех статьях, которые опубликованы в журнале «Computational and Theoretical Chemistry», рекомендованном ВАК РФ, и входящем в международные системы

цитирования Web of Knowledge и Scopus, одной статье в отечественном сборнике, а также 11 тезисах докладов на всероссийских научных конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что диссертационная работа «Структура и свойства субнаноразмерных кластеров магния и их реакционная способность в синтезе реактива Гриньяра» по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842; с изменениями, внесенными постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор, Беляев Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки).

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» июня 2021 г.

Подпись Кеткова С.Ю. удостоверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова