

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Нижегородский  
государственный технический университет  
им. Р.Е.Алексеева»



Куркин А.А.

« 9 » июня 2021 г.

#### Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу 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).

Диссертационная работа Беляева С.Н. посвящена квантовохимическому исследованию субнаноразмерных кластеров магния, их структуре, устойчивости, термодинамическим и электронным характеристикам. Кроме того, в работе проведено квантовохимическое установление механизма синтеза реактивов Гриньяра при участии изученных кластеров магния.

Актуальность работы связана с каталитической активностью металлических кластеров в реакциях органического синтеза и кластеры магния являются удобной моделью для выявления закономерностей структуры и свойств поверхностей металлических катализаторов. Еще одной причиной актуальности работы выступает отсутствие окончательно установленного механизма синтеза реактивов Гриньяра – удобного средства введения функциональных групп в органические молекулы.

С точки зрения научной и практической значимости полученных результатов можно отметить, что среди изученных кластеров установление наличия структур, обладающих особой устойчивостью, может дать ценные данные для формирования катализаторов, обладающих повышенными активностью и устойчивостью. Решение задач по выявлению механизма реакции Гриньяра обладает научной ценностью для органической химии.

Диссертационная работа состоит из введения; главы 1, представляющей по сути литературный обзор по строению и реакционной способности кластеров магния; главы 2, в которой обсуждается методика выполнения расчетов; главы 3, посвященной квантовохимическим расчетам структур кластеров магния, их термодинамических и электронных свойств; главы 4, посвященной квантовохимическому установлению механизма реакции алкилгалогенидов на поверхности кластеров магния; главы 5, в которой выявляется влияние коадсорбции растворителя и иных органических молекул на механизм реакции, обсуждаемой в главе 4. Кроме перечисленных разделов в диссертацию входит раздел, содержащий основные результаты и выводы, приводится список опубликованных работ автора, список используемых в тексте сообщений, список цитируемой литературы. Работа насчитывает 166 страниц, включая 46 рисунков и 12 таблиц. Список литературы насчитывает 233 источника.

В литературном обзоре рассматриваются имеющиеся данные по кластерам магния, применимость различных расчетных схем и существующие воззрения на механизм синтеза реактива Гриньяра.

В главе 2 подробно описана применявшаяся методика расчетов. Методика соответствует современным стандартам, что подтверждает достоверность получаемых результатов.

Глава 3 насчитывает данные по большому количеству рассчитанных диссертантом кластеров магния. Приводятся параметры кластеров, включая геометрию, электронные характеристики, термодинамические данные, энергии отщепления единичного атома магния от кластера, данные ИК-спектров. По результатам расчетов выявлены кластеры, обладающие повышенной устойчивостью. Выявление характеристик кластеров проводилось различными методами и в разных базисах, что позволяет отсеять систематическую ошибку единственного метода расчета. Данные систематизированы и подвергнуты критическому анализу.

В главе 4 обсуждаются данные по взаимодействию алкилгалогенидов с кластерами магния. Предполагается наличие в механизме четырех стадий и рассмотрены вероятные структуры, образующиеся в ходе обсуждаемого механизма. Приводятся геометрии образующихся комплексов алкилбромидов с кластерами магния, а также энергетика их образования. Выявлены энергии активации для различных стадий процесса. Рассмотрены гомолитический и гетеролитический каналы процесса.

Глава 5 посвящена влиянию растворителя на процесс. Приведены комплексы кластеров магния с молекулами различных растворителей. Указывается, что образование подобных комплексов может приводить к

существенному изменению геометрии и свойств сорбируемых на поверхности металла органических молекул. Вычислены энергетические характеристики обсуждаемых стадий и их зависимость как от общей, так и от специфической сольватации обсуждаемых растворителей.

Диссертационная работа содержит 166 страниц, включая 12 таблиц и 46 рисунков. Список цитируемой литературы насчитывает 233 наименования.

Выводы соответствуют проведенному исследованию и объективно описывают полученные результаты. Автореферат и публикации отражают, в основном, содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний:

-Под действием кислорода воздуха поверхность магния покрывается плёнкой оксида, а в присутствии влаги – гидроксида. Автор никак не обосновывает адекватность использования расчетов поверхности «чистого» магния, особенно в свете полученных диссертантом данных о существенном изменении параметров элементарных стадий в случае адсорбции молекул растворителя на поверхности металла.

-В некоторых случаях диссертантом используется метод «частичной оптимизации», когда исходная геометрия структуры получается одним методом, а затем дооптимизируется в программе Гауссиан с использованием иного метода и базисного набора. Между тем в руководстве программой Гауссиан явно указано, что поиск геометрии стационарных точек и определение их параметров должны выполняться на одном уровне теории как по методу, так и по используемому базису. Автор никак не комментирует это противоречие, тогда как на поверхностях потенциальной энергии, полученных на различном уровне теории, точка структурной области на одной ППЭ может оказаться в иной структурной области на другой ППЭ.

-Предположение о возможности использования малых кластеров магния в качестве квантовых точек только на основании величины их запрещенной зоны нельзя принять без предложенного убедительного способа получения таких частиц и доказательства их неизменности под действием окружающих их молекул.

-Таблицы 4.2 и 4.4 абсолютно совпадают друг с другом. Кроме того, описание таблицы 4.2 в тексте диссертации не совпадает с её содержанием.

-Автором приводятся структуры всех рассчитанных комплексов кластеров магния. На этом фоне странным является, что в главе 4 не приводятся структуры продуктов, а особенно структуры установленных переходных состояний.

-Приводимые на рис. 4.7 для сравнения структуры переходных состояний двух разных механизмов получения реактива Гриньяра некорректны, поскольку получены для кластеров магния различного размера. Кроме того, выбранные кластеры размером 2 и 3 атома металла, на наш взгляд, наименьшим образом соответствуют моделированию металлической поверхности. Эти кластеры, более того, не относятся к выявленным автором более стабильным структурам кластеров магния.

-Использование автором термина «окисление» по отношению к реакции Гриньяра нелогично, поскольку автор не занимался расчетом процесса переноса электрона между атомами, хотя формально реакцию и можно отнести к процессу окисления магния углеродом.

-При составлении списка предполагаемых элементарных реакций предлагаемого механизма было бы правильно включить в него диффузию алкилгалогенида к поверхности кластера, диффузию продуктов от поверхности металла в раствор, разрушение сольватной оболочки реагента. Несмотря на то, что такие стадии не исследовались диссертантом, упоминание их в механизме дало бы более корректную картину, особенно на фоне заключения, что лимитирующими стадиями процесса являются адсорбция и десорбция, а не разрыв связей в молекуле, и факта существенного изменения термодинамических характеристик реакции при учете влияния растворителя.

Высказанные замечания не подвергают сомнению достоверность и обоснованность полученных результатов и сделанных на их основании выводов.

Полученные результаты соответствуют пунктам 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; паспорта специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 статьи в рекомендованных ВАК и индексируемых научных изданиях, 11 тезисов докладов научных конференций.

Результаты, полученные в диссертационном исследовании могут быть полезны химикам-органикам, занимающимся синтезом Гриньяра, кроме того

эти результаты могут быть полезны для научных коллективов, занимающихся комплексами металлов.

Представленная диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а её автор – Беляев Сергей Николаевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки).

Отзыв подготовлен д.х.н., профессором Бодриковым Иваном Васильевичем, профессором кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева» и к.х.н. Субботиным Андреем Юрьевичем, доцентом кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева». Отзыв обсужден и утвержден на научном семинаре кафедры «Технология электрохимических производств и химии органических веществ» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева» (протокол № 7 от 8 июня 2021 года).

 Бодриков И.В.  
09.06.2021

 Субботин А.Ю.  
09.06.2021

Подписи д.х.н., проф. Бодрикова И.В. и к.х.н.  
Субботина А.Ю. заверяю

Ученый секретарь НИТУ



Мерзляков И.Н.

« 9 » июня 2021 г.