

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Логиновой Юлии Дмитриевны
на тему: «**Квантово-химические расчеты реакций радикального присоединения к арилизонитрилам и изучение стереоэлектронных взаимодействий в стереохимически нежестких системах**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 (1.4.3) — Органическая химия и 02.00.04 (1.4.4) — Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертация Логиновой Ю.Д. посвящена теоретическому исследованию реакций органических радикалов с арилизонитрилами, приводящих к образованию имидоильных интермедиатов, которые затем могут превращаться в самые разнообразные азотсодержащие гетероциклические соединения. Разработка новых эффективных методов получения таких соединений – одна из ключевых задач современного органического синтеза. В связи с этим повышенную актуальность приобретает поиск закономерностей влияния структуры арилизонитрилов и взаимодействующих с ними радикалов на характер протекания процессов в таких реакционных системах, формирующий проблематику рассматриваемой диссертационной работы.

Широкий набор инструментов для таких исследований предоставляет квантовая химия, которая позволяет, в том числе, объяснить двойственный характер реакционной способности и донорно-акцепторных свойств хорошо известных соединений и функциональных групп, открывая новые возможности их применения. Несмотря на интенсивное развитие квантово-химических представлений о строении органических молекул, на сегодняшний день в литературе достаточно редко можно встретить систематический анализ стереоэлектронных эффектов в таких системах и их влияния на внутри- и межмолекулярные динамические процессы. Поэтому вполне логичным выглядит постановка цели и задач диссертационного исследования Логиновой Ю.Д., которые включают изучение механизмов реакций радикального присоединения к арилизонитрилам с использованием методов квантовохимического моделирования и анализ влияния стереоэлектронных факторов и взаимодействий на реакционную способность и межмолекулярное связывание конформационно нежестких соединений с фрагментами, содержащими гетероатомы.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

В диссертации приведены принципиально новые результаты, касающиеся детального механизма реакции радикального присоединения к арилизонитрилам и влияние природы радикала на скорость реакции. Высокий уровень их научной новизны и значимости подтверждается публикациями автора в самых авторитетных международных изданиях (Journal of the American Chemical Society 2018. – Vol. 140, № 43 – P. 14272-14288, Chemistry –

A European Journal 2017. – Vol. 23. – P. 3225-3245; эти статьи в сумме цитируются уже более 80 раз). В работе впервые предложены методы селективного проведения рассматриваемой реакции. Кроме того, автором проведен первый систематический анализ влияния стереоэлектронных эффектов на структуру и реакционную способность ряда модельных систем, содержащих группы с разными по величине и/или противоположными по знаку индуктивным эффектом и эффектом сопряжения (F, AlkO, CONR₂, CH=NR и др.), а также приведены практические примеры использования данных свойств. Все это подтверждает высокую степень научной новизны, теоретической и практической значимости результатов работы.

Анализ содержания диссертации

Структура диссертации Логиновой Ю.Д. построена по классическому принципу. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и выводов. Библиографический список насчитывает 241 наименование. Диссертация изложена на 117 страницах, содержит 96 рисунков и 7 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность диссертационного исследования, формулирует цель и задачи работы, определяет ее научную новизну и значимость, приводит положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор состоит из нескольких разделов, где дано обобщенное описание методов компьютерного моделирования в органической химии, рассмотрены разнообразные аспекты стереоэлектронных эффектов, включая примеры и объяснение необычной реакционной способности распространенных соединений. В последнем разделе в данной главы описаны радикальные реакции изонитрилов и их возможности для синтеза практически важных гетероциклических соединений.

Вторая глава диссертации, посвященная обсуждению результатов, состоит из трех параграфов, первый из которых представляет собой краткое введение, а в двух других рассматриваются внутри- и межмолекулярные стереоэлектронные взаимодействия. В параграфе 2.2 для радикальных реакций изонитрилов на основе результатов квантово-химических расчетов описаны особенности механизма процесса и дана обоснованная интерпретация способности изонитрила выступать в качестве как донора, так и акцептора. Особый интерес представляет модель изонитрилов как «стереоэлектронных хамелеонов», поведение которых меняется в зависимости от взаимного расположения фрагментов, определяющего характер внутри- и межмолекулярных орбитальных взаимодействий. Количественная оценка энергий орбитальных взаимодействий проведена в работе с использованием метода натуральных орбиталей связей (NBO).

Во втором параграфе главы приведен и детальный анализ зависимостей реакционной способности от природы радикалов на примере алкильных, арильных и гетероатомных систем. Кроме того, выполнено сравнение с радикальными реакциями с алкенами и

алкинами, что позволяет сделать выводы о возможностях контроля реакционной способности на практике. Интересные закономерности в изменениях термодинамических и кинетических параметров обнаружены для реакций с участием трет-бутильного радикала и его более тяжелых аналогов. Таким образом, автору удалось показать, что стереоэлектронная природа химических взаимодействий оказывает существенное влияние на реакционную способность широкого круга функциональных групп.

В третьем параграфе Главы 2, посвященном стереоэлектронному анализу внутримолекулярных взаимодействий, подробно рассмотрены примеры функциональных групп (метокси-, амидо- и амино-группы, карбеновые фрагменты и др.), обладающих свойствами «стереоэлектронных хамелеонов». Описаны различные примеры влияния конформации («конформационные хамелеоны») или взаимного расположения заместителя и реакционного центра («трансляционные хамелеоны») на химические свойства. Показано, что стереоэлектронные взаимодействия могут проявляться не только в специфике реакционной способности соединений, но и в фотофизических свойствах молекул.

В Главе 3 диссертации приведено краткое описание вычислительных методов, использованных автором. Завершают работу заключение и достаточно обоснованные и структурированные выводы, сформулированные для каждой из поставленных задач. Анализ работы в целом показывает, что диссертантом на высоком теоретическом уровне выполнено разностороннее исследование новых взаимосвязей между строением и физико-химическими свойствами важных для фундаментальной химии и практического использования органических соединений. Принципиальных недостатков в диссертации нет, но следует отметить ряд замечаний и вопросов, возникающих при анализе представленных материалов.

- 1) В диссертации есть повторяющиеся названия разделов (Заключение на с. 67 и на с. 98). Некоторые разделы Главы 2 диссертации изложены очень конспективно (например, 2.2.1.7, где приведены лишь 3 вывода, или 2.2.1.8). Это же относится к Заклчению на с. 100 дисс. Стоило ли приводить его как отдельный раздел, наряду с Выводами?
- 2) Не очень понятно, почему «изменение числа электронов может приводить к изменению перекрывания орбиталей» (с.24 дисс.). Эффекты, объясняемые «трехэлектронными двухцентровыми связями» в разделе 1.2.6. более наглядно интерпретируются в рамках модели МО.
- 3) Точность расчетных значений энергий в табл. 6 дисс. (0.01 ккал/моль) и зарядов в табл. 7 дисс. (0.001 e) представляется явно завышенной. Не совсем корректно говорить, что «суммарный перенос электронной плотности с радикала намного меньше в случае изонитрила по сравнению с алкином», когда речь идет об очень малых величинах (-0.006 и -0.014 e.соответственно). (с.63 дисс.).

4) Делались ли попытки улучшить корреляции на с. 58 дисс. с использованием множественной линейной регрессии? Учет нескольких факторов обычно приводит к заметному улучшению корреляционных параметров.

5) На с.62-62 диссертации автор пишет, что « α -NBO отражают донорные свойства радикала, а β -NBO – акцепторные». Такое утверждение требует дополнительных пояснений, поскольку в общем случае в матрице возмущений второго порядка можно найти примеры, когда занятые α - и β -NBO имеют одинаковые донорные свойства. Возможно, автор сравнивает свойства α -NBO с неспаренным электроном и вакантной β -NBO. Тогда приведенное утверждение может быть справедливым.

6) На с. 65 дисс. автор объясняет пониженные барьеры активации изонитрилов наличием «дополнительных эффектов, стабилизирующих переходные состояния, которых нет в алкинах». Необходимо хотя бы сделать предположения о природе таких эффектов.

7) Не очень корректно сопоставлять различия энергии конформеров с заместителями OCH_3 и OCF_3 , приведенные на рис. 63 (с.75 дисс) и рис.7 автореф., поскольку они рассчитаны разными методами. Результаты анализа данных Кембриджской кристаллографической базы для соединений с OCF_3 -группой сложно связать с разностью энергий конформеров (с.76-78 дисс., с. 13 автореф.) в силу ее очень малой величины (1.4 ккал/моль по данным MP2, 0.2 ккал/моль по данным DFT). Энергии межмолекулярных взаимодействий и эффектов кристаллической упаковки легко перекроют такую величину.

8) В тексте диссертации встречаются неудачные выражения: «изонитрилы представляют собой поляризованные алкины» (с.37 дисс.), «применение этого анализа предполагает, что, если бы энергии были равны, все реакции радикального присоединения алкильных радикалов были бы быстрее» (с.52), «необходимость в электронной плотности может спровоцировать изменения, приводящие к более выгодной делокализации» (с. 74 дисс.). Отрицательные заряды, приведенные на шкале абсцисс рис. 44 (справа), названы положительными. Из заглавия таблицы 7 (с. 63 дисс.) нельзя понять, какие системы рассматриваются.

Указанные замечания носят в основном технический характер и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Заключение

Диссертация Логиновой Ю.Д. представляет собой завершенное научное исследование, которое можно характеризовать как квалификационную работу, вносящую существенный вклад в решение проблемы поиска новых закономерностей, связывающих молекулярное и электронное строение важных органических соединений с их физико-химическими свойствами. Достоверность результатов работы обусловлена грамотным использованием надежных современных методов квантовой химии. Она подтверждается согласием с литературными данными и статьями автора, опубликованными в авторитетных международных журналах высокого ранга. Обоснованность выводов не вызывает сомнений.

Публикации и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспортам специальностей 02.00.03 (1.4.3) - Органическая химия (по пункту 10 «Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений») и 02.00.04 (1.4.4)- Физическая химия (по пункту 10: «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»). По актуальности, уровню исполнения, объёму, новизне полученных результатов диссертационная работа Логиновой Юлии Дмитриевны «Квантово-химические расчеты реакций радикального присоединения к арилзонитрилам и изучение стереоэлектронных взаимодействий в стереохимически нежестких системах» является завершённой научно-квалификационной работой и соответствует всем требованиям п. 2 «Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (утвержденном Приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 1523ст от 17.09.2021), а ее автор, Логинова Юлия Дмитриевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия и 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, доктор химических наук. Кетков

Кетков С.Ю.

Кетков Сергей Юлиевич

Специальность ученой степени:

02.00.04 (1.4.4) -Физическая химия

603950, г. Нижний Новгород,

ул. Тропинина, 49.

Рабочий телефон: +7 (831) 4627709

Email: sketkov@iomc.ras.ru,

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

кандидат химических наук

«21» марта 2022 г.

К.Г. Шальнова

