

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Логиновой Юлии Дмитриевны
«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
1.4.3 (02.00.03) – Органическая химия и 1.4.4 (02.00.04) – Физическая химия

Диссертационное исследование Логиновой Ю.Д. посвящено изучению такого важного феномена, как стереоэлектронные эффекты и их роли в реакционной способности соединений. В частности, в работе детально рассмотрены функциональные группы, способные проявлять менее привычные свойства – донорность или акцепторность – при изменении строения молекулы, в частности, при изменении конформации и конфигурации — «стереоэлектронные хамелеоны». Работа содержит детальный 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 другие). Кроме того, в разделе, посвященном актуальному методу синтеза N-гетероциклов – радикального присоединения к арилизонитрилам – приводится объяснение механизма реакции и взаимного влияния радикала и изонитрила, а также объяснена способность изонитрильной группы выступать в роли как донора, так и акцептора электронной плотности.

Работа посвящена анализу влияния стереоэлектронных факторов и взаимодействий на кинетические закономерности протекания реакций, устойчивость соединений, реакционную способность и межмолекулярное связывание конформационно нежестких соединений; расширению применения понятия «стереоэлектронный хамелеон»; изучению механизма реакции радикального присоединения к арилизонитрилам; а также исследованию влияния природы радикала на скорость данной реакции.

Фундаментальные задачи, решаемые в работе, несомненно, *актуальны* для многих направлений органической, физической, медицинской химии и других областей науки. В частности, анализ реакций радикального присоединения к арилизонитрилам открывает

новые возможности в достижении селективности процесса, а объяснение свойств функциональных групп с привлечением понятия «стереоэлектронные хамелеоны» может применяться при дизайне новых реакций или создании соединений с заданными свойствами, включая и биологически активные.

Диссертационная работа изложена на 117 страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов и заключения, а также списка цитируемых источников. Работа содержит 96 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 241 наименование.

Во введении автор излагает актуальность темы, ее практическую значимость, научную новизну и степень разработанности, формулирует цели и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, методы исследования, а также приводит информацию об апробации работы и публикациях по теме исследования.

В обзоре литературы приведены основополагающие сведения о роли компьютерных методов в органической химии, стереоэлектронных эффектах и их влиянию на реакционную способность. Также автор описывает роль изонитрилов в органическом синтезе в свете современных тенденций развития органической химии.

Следующая глава посвящена обсуждению результатов, в первой части данной главы на основании проведенных расчетных экспериментов подробно описан механизм реакции радикального присоединения к арилизонитрилов и показаны различия в реакциях присоединения к алкинам по сравнению с изонитрилами. Далее автор проводит анализ влияния природы радикала на реакционную способность и детально рассматривает функциональные зависимости для радикалов разной природы. Такое подробное и разностороннее рассмотрение позволяет сделать выводы о природе взаимодействий между радикалами и изонитрилами, возможности арилизонитрилов выступать в роли донора или акцептора, а также предложить практические рекомендации для контроля реакционной способности арилизонитрилов на практике. Второй раздел посвящен рассмотрению внутримолекулярных стереоэлектронных эффектов и их влиянию на проявляемые электронные эффекты атомов и функциональных групп. Здесь детально рассмотрены разные варианты варьирования электронных эффектов либо при изменении конформации – «конформационные хамелеоны», либо при изменении локализации исследуемой группы

относительно реакционного центра («трансляционные хамелеоны»). В качестве объектов исследования автором были выбраны широко известные функциональные группы и органические соединения, такие как амиды, карбены, метокси-группа и атомы галогенов.

В экспериментальной части автор приводит условия проведения физико-химических измерений, содержащих ключевые показатели для воспроизведения экспериментов.

В заключительной части автор формулирует выводы по проделанной работе, которые свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении поставленных задач.

Представленное исследование несомненно отличается высокой **научной новизной**. Так, автором проведено систематическое исследование широкого ряда функциональных групп, потенциально проявляющих свойства «стереоэлектронных хамелеонов», что позволяет по новому взглянуть на аномалии в реакционной способности широко известных превращений. Теоретические исследования автора уточняют и объясняют многие закономерности взаимодействия радикалов с нитрилами, что открывает новые перспективы для их использования в органическом синтезе.

Немаловажным является исследование взаимодействия изонитрилов с гетерорадикальными системами. Особенности электронного и пространственного строения таких молекул определяют и закономерности взаимодействия присоединения гетерорадикальных частиц.

Особого внимания заслуживает и рассмотрение широкого ряда соединений, где проявляются стереоэлектронные эффекты. Данный, во многом, нетипичный взгляд на проблематику реакционной способности позволяет существенно продвинуться в глубоком понимании процессов и явлений, и, определенно, заслуживает дальнейшей трансляции в образовании и науке.

Практическая значимость работы заключается в нахождении новых закономерностей трансформаций широкого ряда органических субстратов. Полученные автором результаты являются крайне востребованными в разработке новых синтетических методов и, в общем смысле, открытии новых реакций. В этой связи практическую значимость работы сложно переоценить.

Достоверность представленных в работе результатов и обоснованность выводов не вызывает сомнений. Исследование выполнено на высоком методическом уровне с использованием общепринятых расчетных методов и подходов, представляющих собой «золотой стандарт» в области квантово-химических расчетов. Результаты обсуждены и представлены в открытой печати в рецензируемых журналах и конференциях различного уровня, что свидетельствует о высокой оценке и с точки зрения международного экспертного сообщества.

Результаты исследования будут широко **востребованы** в научных и образовательных организациях. Определенно, основные заключения и выводы должны лечь в основу образовательных курсов по органической химии и физической органической химии. В свою очередь, с практической точки зрения, найденные закономерности будут востребованы в научных изысканиях ИОХ им. Зелинского РАН, НИОХ СО РАН, СПбГУ, МГУ им Ломоносова и других.

В целом, работа производит крайне благоприятное впечатление как с точки зрения содержания проведенных исследований, так и с точки зрения стилистики. Автор в наиболее доступной форме излагает материал, даже в самых запутанных случаях анализа электронного строения молекул, содержащих «стереоэлектронные хамелеоны».

Вместе с тем, по диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Формулировки научной новизны и практической значимости приведены в виде «сплошного текста». На взгляд автора исследования, какие именно пункты могут быть описаны как «практическая значимость» проведенных исследований?
2. Как незначительное замечание, можно отметить некоторую затянутость введения в основной раздел диссертации. Однако, стоит отметить, что обсуждение вопросов, поднятых в работе, требует детального погружения читателя в проблематику исследования.
3. Предпринимались ли попытки расчета энтропии при присоединении радикала к изонитрилам?

4. На стр. 49 приведены рассуждения о структурных предпочтениях и их связи с углом атаки радикала. Тем не менее, являются ли значительными изменения угла атаки лишь в несколько градусов для сформулированных выводов?

5. Раздел 2.2.1.7 озаглавлен как «селективность реакций радикального присоединения», однако во всем разделе слово «селективность» не встречается. Так в чем же заключается «селективность» в данном конкретном примере?

6. Автор использует не всегда удачные выражения с точки зрения стилистики, например:

Стр. 89, подпись к рисунку 84: «Стерически затрудненные амиды высокореакционноспособны»

Стр. 52, предложения «Степень снижения барьера может быть оценена [123, 124]. Применение этого анализа предполагает, что, если бы энергии были равны, все реакции радикального присоединения алкильных радикалов были бы быстрее.». Из текста не становится понятным, какой «этот» анализ имеется в виду; и так далее.

7. В работе имеется значительное количество опечаток, например: стр. 19, рисунок 8, Льюса вместо Льюиса; стр. 32, подпись к рисунку 27 – Тани и Штольц написаны с строчной буквы, и так далее.

Тем не менее, приведённые замечания не снижают теоретическую и практическую ценность рецензируемой диссертации и не ставят под сомнение как качество проведенных исследований, так и их высокий научный уровень.

Заключение.

Диссертация Логиновой Ю.Д. Диссертация написана грамотным языком, характерным для технических работ. Автореферат и опубликованные научные работы в полной мере отражают содержание диссертации. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспортам специальностей 02.00.03 Органическая химия (по пункту 10 «Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений») и 02.00.04 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 арилизонитрилам 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,
доцент исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий
Томского политехнического университета,
к.х.н.

_____ Постников П.С.

Подпись доцента ИШХБМТ ТПУ, к.х.н. Постникова П.С. заверяю.

Ученый секретарь ТПУ



_____ Кулинич Е.А.

Постников Павел Сергеевич

Специальность ученой степени:

02.00.03 — Органическая химия

634050, г. Томска, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

Email: postnikov@tpu.ru