

ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ

диссертационной работы Логиновой Юлии Дмитриевны «Квантово-химические расчеты реакций радикального присоединения к арилизонитрилам и изучение стереоэлектронных взаимодействий в стереохимически нежестких системах», представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность диссертационной работы Логиновой Ю.Д. связана с изучением причин двойственной реакционной способности некоторых типов молекулярных систем и дихотомии электронных эффектов функциональных групп на примере реакций радикального присоединения к арилизонитрилам. Для прогнозирования тенденций в изменениях характеристик реакционной способности соединений автором предлагается определение закономерностей в характере и эффективности орбитальных взаимодействий при изменении геометрии молекулы и электронных свойств заместителей с помощью квантово-химических расчетов.

Диссертация представляет собой теоретическое исследование, посвященное изучению механизмов протекания реакции радикального присоединения к арилизонитрилам с использованием методов квантово-химического моделирования. Проанализировано влияние стереоэлектронных факторов и взаимодействий на кинетику, устойчивость, реакционную способность и межмолекулярное связывание конформационно нежестких соединений, содержащих такие фрагменты, как метокси-группа, галогены, амидные и аминокенильные заместители.

Научная новизна, теоретическая и научно-практическая значимость исследования не вызывает сомнений. Проведенный детальный анализ стереоэлектронных внутри- и межмолекулярных взаимодействий позволил автору сделать выводы об их влиянии на строение молекул и их поведение в ходе химических превращений. Описаны новые примеры «стереоэлектронных хамелеонов» – атомов и функциональных групп, у которых проявляемые электронные эффекты зависят от пространственного расположения молекулы и реагента или взаимного расположения разных фрагментов внутри одной молекулы. Автором была продемонстрирована определяющая роль ряда электронных взаимодействий на протекание реакции изонитрилов с радикалами. А именно - показан механизм взаимного влияния радикала и изонитрила; объяснена способность

изонитрильной группы выступать в роли как донора, так и акцептора электронной плотности, что позволяет ей легко реагировать как с электрофильными, так и с нуклеофильными радикалами. В работе показана специфика взаимодействия изонитрилов, как типичных амбифильных молекул, с гетероатомными радикалами типа $(Me)_3E$, где $E = C, Si, Sn, Ge$. Впервые найдено, что полярность группы X_3CO- ($X = H, F$) существенным образом зависит не только от природы X , но и от конформации фрагмента X_3CO-Ag . Автором представлены примеры проявления свойств «стереоэлектронных хамелеонов» для амидных групп, енаминов, атомов фтора. В представленном исследовании систематизированы методы изменения фундаментального свойства амидов – планарности, вызванной сопряжением неподеленной пары атома азота с карбонильной группой – с целью придания этим функциональным группам несвойственной им реакционной способности. Автором продемонстрировано, что в рамках понятия «стереоэлектронных хамелеонов» удастся описывать, объяснять и в ряде случаев предсказывать устойчивость и реакционную способность широкого круга органических и элементоорганических соединений.

Степень достоверности результатов исследования подтверждается использованием современных квантово-химических методов расчета сложных систем с использованием теории функционала плотности с различными функционалами. Анализ расчета частот был проведен для всех структур, чтобы подтвердить, что они являются минимумом или переходным состоянием.

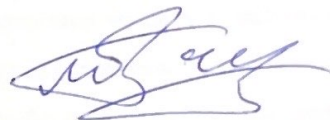
Приведенный в автореферате список публикаций содержит 10 работ: 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК, и входящих в международные базы цитирования, 7 тезисов докладов на конференциях различного уровня, что свидетельствует о достаточном уровне апробации результатов исследования и подтверждает его высокий научно-практический уровень.

Диссертационная работа Логиновой Юлии Дмитриевны «Квантово-химические расчеты реакций радикального присоединения к арилизонитрилам и изучение стереоэлектронных взаимодействий в стереохимически нежестких системах» является завершенной 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.

21.03.2022

Баев Дмитрий Сергеевич, к.б.н. (14.03.06 – Фармакология, клиническая фармакология), старший научный сотрудник лаборатории фармакологических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.
630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, e-mail: benzol@nioch.nsc.ru, тел.: (383) 330 8850, <http://web.nioch.nsc.ru>.



Подпись Баев Д.С. заверяю,
ученый секретарь НИОХ СО РАН
к.х.н. Бредихин Р.А.



21.03.2022

