

ОТЗЫВ

На автореферат диссертационной работы Логиновой Юлии Дмитриевны, выполненной на тему «**Квантово-химические расчеты реакций радикального присоединения к арилизонитрилам и изучение стереоэлектронных взаимодействий в стереохимически нежестких системах**» и представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационное исследование Логиновой Ю.Д. посвящено весьма интересной теме – выявлению причин двойственной реакционной способности некоторых типов молекулярных систем и дихотомии электронных эффектов многих функциональных групп. Эффективным способом решения таких задач является анализ стереоэлектронных эффектов в молекулах, т.е. определение закономерностей в характере и эффективности орбитальных взаимодействий при изменении геометрии. Исследование стереоэлектронных эффектов такого рода в гетероатомных соединениях является важной задачей современной органической химии, что подчеркивает **актуальность** настоящей работы.

Автором сформулирована **цель** исследования – изучить механизмы протекания реакции радикального присоединения к арилизонитрилам с использованием методов квантово-химического моделирования, провести анализ влияния стереоэлектронных факторов на направление и кинетику этого процесса; рассмотреть влияние стереоэлектронных взаимодействий на устойчивость, реакционную способность и межмолекулярное связывание конформационно нежестких соединений, содержащих такие группы и атомы, как метоксильная группа, аминоалкенильные и амидные группы, галогены. Диссертационная работа изложена на 117 страницах, содержит 96 рисунков и 7 таблиц, библиографический список включает 241 наименование.

Научная новизна диссертации раскрывается при изложении основных результатов, полученных Логиновой Ю.Д. Исследование состоит из трех основных глав. В первой главе проведен обзор методов компьютерной химии, применяемых в данной работе. Представлено определение стереоэлектронных эффектов и примеры их проявления. Проанализированы проблемные ситуации, которые требуют новых подходов для корректного описания и объяснения, например: проявление акцепторных свойств метокси-группы; искажения планарности амидов, приводящие в проявлению необычных свойств, и проч. Во второй главе представлено обсуждение полученных результатов. Глава состоит из трех разделов, посвященных изучению внутри- и межмолекулярных стереоэлектронных взаимодействий. Первый и второй разделы посвящены моделированию межмолекулярных взаимодействий на примере присоединения радикалов к изонитрилам и связывания биспидиновых молекул с сериновыми протеазами. Третий раздел посвящен стереоэлектронному анализу внутримолекулярных взаимодействий на примере конформационных переходов, а также изучению влияния положения атома или функциональной группы в молекуле на их реакционную способность и устойчивость. В третьей главе приведены методики расчетов.

Из результатов, полученных Логиновой Ю.Д., можно сделать основной вывод о том, что электронные эффекты заместителей в молекулах и реакционная способность молекул могут кардинально меняться вследствие перестроек геометрии, вызванных стерическими взаимодействиями структурных фрагментов внутри молекулы или в ходе

изменения геометрии при химической реакции. Эти явления обусловлены изменениями орбитальных взаимодействий, приводящих к перераспределению электронной плотности в системе. Поэтому некоторые заместители внутри молекулы или молекулы в целом могут проявлять себя как стереоэлектронные хамелеоны, выступая в одних процессах как электронодоноры, а в других – как электроноакцепторы. В работе развиты методы анализа, позволяющие выявить и описать такие явления. На основании анализа литературы и проведенных нами расчетов расширена библиотека примеров таких функциональных групп и заместителей.

Автореферат оформлен аккуратно и сопровождается достаточным количеством пояснительного графического материала. Можно высказать следующие замечания:

- 1) Автор недостаточно четко сформулировал принцип выбора тех или иных объектов для расчетов.
- 2) В автореферате не нашли соответствующего отражения исследования, заявленные как в описании содержания Главы 2 (связывание биспидиновых молекул с сериновыми протеазами), так и в выводах (вывод 2б, вывод 3).
- 3) В работе встречается ряд неудачных выражений.

Указанные замечания не снижают в целом положительного впечатления от работы.

Таким образом, диссертационная работа Логиновой Юлии Дмитриевны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. №426), а ее автор – Логинова Юлия Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

доктор химических наук по специальности 02.00.03 (1.4.3.) – Органическая химия,
ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Аверин Алексей Дмитриевич

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
химический факультет (МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет)

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: averin@org.chem.msu.ru

25.03.2022

Личную подг
ЗАВЕРЯЮ
Нач. отдел
химическ

