ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Логиновой Юлии Дмитриевны на тему «Квантово-химические расчеты реакций радикального присоединения к арилизонитрилам и изучение стереоэлектронных взаимодействий в стереохимически нежестких системах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.3. Органическая химия

Диссертационное исследование Логиновой Ю.Д. посвящено изучению роли стереоэлектронных эффектов в реакционной способности органических соединений. Функциональные группы химических соединений могут проявлять свойства как доноров, так и акцепторов электронной плотности в зависимости от пространственного расположением фрагментов молекулы относительно основной ее части или взаиморасположения взаимодействующих молекул. Проявляемые электронные эффекты функциональных групп оказывают значимое воздействие на строение, реакционную способность и свойства органических и элементоорганических соединений. Концепция «стереоэлектронных хамелеонов» может быть использована для планирования путей синтеза соединений с заранее определенными свойствами, что определяет высокую практическую значимость темы диссертационного исследования. Актуальность и своевременность исследования обусловлены необходимостью разработки общих принципов анализа стереоэлектронных эффектов, которые на настоящий момент недостаточно развиты, в том числе из-за предельно малого числа изученных примеров.

В исследовании Юлии Дмитриевны с использованием методов квантово-химического моделирования изучены механизмы протекания реакции радикального присоединения к арилизонитрилам и влияние природы взаимодействующего радикала на скорость реакции. На основании полученных данных объяснена способность изонитрильной группы реагировать с электрофильными и нуклеофильными радикалами, выступая соответственно в роли донора или акцептора электронной плотности; дано стереоэлектронное объяснение различий в реакциях присоединения радикалов к алкинам и изонитрилам. В разделе, посвященном стереоэлектронному анализу внутримолекулярных взаимодействий, рассмотрены примеры функциональных групп (метокси/трифторметоксигруппа, амидные и карбеновые фрагменты и др.), обладающие свойствами «стереоэлектронных хамелеонов». Описаны примеры влияния конформации («конформационные хамелеоны») и взаимного расположения заместителя и реакционного центра («трансляционные хамелеоны») на химические свойства.

Результаты работы опубликованы в высокорейтинговых научных журналах и апробированы автором в ходе выступлений с докладами на общенациональных и международных научных конференциях. Автореферат написан хорошим научным языком, обладает внутренним единством, четкой последовательностью изложения и читается с большим интересом. При прочтении автореферата возникло несколько вопросов и замечаний; отмечу, что приведенные вопросы носят сугубо уточняющий характер, а замечания – технический:

1. На рис. 1 автореферата и в тексте диссертации отмечено, что «на картах электростатического потенциала для изонитрила на С конце видна σ-дырка». Геометрически положение «σ-дырки» совпадает с положением неподеленной пары электронов – может ли диссертант прокомментировать кажущееся разногласие? Нуклеофильные свойства концевого атома углерода изонитрилов подтверждаются хорошими лигандными свойствами этих соединений, а также способностью участвовать в нековалентных взаимодействиях в роле нуклеофильного партнера – известны ли экспериментальные наблюдения, подтверждающие наличие «σ-дырки»?

2. Хотелось бы увидеть в автореферате результаты анализа взаимодействия различных групп радикалов с изонитрилами, а также трактовку наблюдаемых закономерностей.

3. Понимание отдельных предложений автореферата страдает от не совсем удачных формулировок. Например, стр. 13 автореферата «Поиск по Кембриджской базе данных ароматических соединений с OCF_3 выдает всего 103 соединения с торсионными углами, близкими к 90°, что свидетельствует о том, что такая конформация является весьма распространенной» – слова «всего» и «весьма распространенной» противоречат друг другу.

Анализ материала диссертации, представленного в автореферате, позволяет с уверенностью заключить, что диссертационная работа Логиновой Юлии Дмитриевны представляет собой завершенное исследование. Оно выполнено на высоком современном теоретическом уровне и вносит серьезный вклад в развитие органической и физической химии. В целом, по объему, актуальности, научной новизне и обоснованности выводов диссертационная работа «Квантово-химические расчеты реакций радикального присоединения к арнлизенитрилам и изучение стереоэлектронных взаимодействий в стереохимически нежестких системах» является завершенной научно-квалификационной работой и полностью отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Логинова Юлия Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 Органическая химия и 1.4.4 – Физическая химия.

29.03.2022

Кинжалов Михаил Андреевич
к. х. н., доцент Кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26
E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Личную подпись
М.А. Кинжалова
заверяю
И.О. начальника отдела кадров МФ
И.И. Константинова
29.03.2022

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
http://spbu.ru/science/expert.html