

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ольги Владимировны Кузнецовой  
**«Поляризационный эффект в современной концепции  
внутримолекулярных взаимодействий»**, представленной на соискание  
ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 –  
физическая химия (химические науки)

Представления об электронном и пространственном строении органических, элементоорганических и координационных соединений являются теоретическим фундаментом для изучения их физических свойств и реакционной способности. Диссертационная работа О.В. Кузнецовой посвящена исследованию характера взаимодействия заместителей с заряженным реакционным центром. Для установления влияния электронных эффектов заместителей и их количественной оценки предложен подход, основанный на корреляционном анализе разнообразных экспериментальных и квантово-химических литературных данных.

На примере более 450 реакционных серий ион-радикалов, катионов, межмолекулярных и внутримолекулярных металлоорганических и координационных комплексов донорно-акцепторного типа, комплексов переходных металлов диссертантом были установлены принципиальные различия во внутримолекулярных взаимодействиях в нейтральных молекулах вида  $XBR_c$  и в системах  $XBR_c^q$  с заряженным реакционным центром. В работе были получены убедительные доказательства того, что свойства заряженных систем  $XBR_c^q$ , наряду с индуктивным и резонансным эффектами, определяются также не учитываемым ранее поляризационным эффектом, вклад которого во многих случаях соизмерим с вкладами «традиционных» эффектов (индуктивного и резонансного).

В диссертационной работе в качестве источников информации диссертантом были использованы данные различных физико-химических методов: ИК и ЯМР спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и испускания, ЭПР и ЯКР, Мёссбауэровской спектроскопии, рентгеноэлектронной спектроскопии, результаты электрохимических и калориметрических экспериментов, а также методов квантовой химии.

Научная новизна и ценность представленного О.В. Кузнецовой исследования состоят в следующем:

– разработана научная концепция взаимосвязи поляризационного эффекта заместителей с физическими и химическими свойствами ион-радикалов, межмолекулярных и внутримолекулярных металлоорганических и координационных комплексов донорно-акцепторного типа, а также комплексов переходных металлов, которая необходима для правильного понимания особенностей электронного строения органических, элементоорганических и координационных соединений, прогнозирования физико-химических параметров, пригодная также для оценки достоверности литературных данных;

– показано, что ион-радикалы, межмолекулярные и внутримолекулярные металлоорганические и координационные комплексы донорно-акцепторного типа, а также комплексы переходных металлов, представляют собой «неклассические» системы, физические и химические свойства которых, изученные с помощью физико-химических и квантово-химических методов, описываются с помощью трех эффектов заместителей - индуктивного, резонансного и поляризационного. В ряде случаев свойства комплексов зависят от четырех эффектов - индуктивного, резонансного, поляризационного и стерического. Наличие или отсутствие какого-либо из вышеперечисленных эффектов определяется типом серии комплексов;

– впервые выполнена количественная оценка индуктивного, резонансного и поляризационного вкладов в общее изменение физических и химических свойств Р под влиянием заместителей Х. Выяснено, что в отдельных случаях вклад поляризационного эффекта превышает 50%, преобладая над другими внутримолекулярными взаимодействиями. Поэтому необходимым условием адекватного объяснения влияния заместителей на свойства Р является учет поляризационного эффекта;

– установлено, что в изученных «неклассических» системах общего вида  $XBR_c^q$  и  $XR_c^q$  поляризационный эффект возрастает с увеличением поляризуемости заместителей Х и заряда q на реакционном (индикаторном) центре  $R_c$ , и резко уменьшается с увеличением расстояния В между Х и  $R_c$ .

Развитые новые представления о поляризационном эффекте вносят значительный научный вклад в теоретические основы физической органической химии и химии элементоорганических соединений, поскольку именно представления о влиянии заместителей в процессе химических реакций остаются главным «инструментом», позволяющим объяснить и в ряде случаев предсказать направление протекания реакции.

Не имеющие принципиального значения замечания связаны с некоторыми неточностями текста реферата. Так, в подстрочнике (расшифровке параметров) формул 1.2 -1.4 обозначен параметр  $P_{II}$ , которого ни в одном из уравнений нет; вероятно, подразумевается свойство незамещенного члена серии  $P_0$ . Некоторые

из используемых терминов труднопонимаемы: «узкие [реакционные] «серии» - это сколько? В таблице 1.1 приведены не слишком «широкие» подборки – 5-8. Не очень конкретно осуществлена дефиниция имеющего важное значение в контексте диссертации понятия «мостик малой длины» **В**.

Следует отметить, что работа О.В. Кузнецовой прекрасно апробирована: ею представлялись доклады на научных форумах высокого уровня, а основная часть полученных результатов опубликована в весьма рейтинговых изданиях.

В целом диссертационная работа Кузнецовой О.В. представляет собой законченное научное исследование, а по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор – Ольга Владимировна Кузнецова заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Заслуженный деятель науки РФ и РТ,  
профессор кафедры высокомолекулярных и  
элементоорганических соединений  
Казанского федерального университета  
профессор, доктор химических наук по специальности  
02.00.08-Химия элементоорганических соединений



Рафаэль Асхатович Черкасов  
20 марта 2018 г.

Контактные данные: 420008, г. Казань, Кремлевская 18.  
Казанский федеральный университет, химический институт им. А.М.  
Бутлерова.  
+7 (843) 2926925, +79172571480  
e-mail: rafael.cherkasov@kpfu.ru

Подлинность подписи Р.А. Черкасова заверяю

ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА  
Подпись Черкасова Р.А.  
Секретарь Абзалова

