

ОТЗЫВ

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

Число химических соединений и реакций непрерывно растет. Новые данные требуют совершенствования подходов к их интерпретации. Подход в терминах корреляционного анализа для обобщения экспериментальных данных неоднократно показывал свою результативность, поскольку позволяет разделить суммарный эффект заместителей на отдельные составляющие и количественно оценить вклад каждой из них в общее изменение свойств под влиянием заместителей. Диссертационная работа О.В. Кузнецовой представляет собой обобщение проблемы поляризационного эффекта, систематическую разработку которой проводил автор совместно с профессором А.Н. Егорочкиным с целью интерпретации накопленных в литературе обширных экспериментальных данных, которые безуспешно пытались объяснить в рамках представлений об индуктивном эффекте и сопряжении. Сформулированные научные обобщения можно рассматривать как результат развития общей теории внутримолекулярного электронного взаимодействия для заряженных (электронноизбыточных и электронодефицитных) «неклассических» систем.

В диссертационной работе О.В. Кузнецовой получен ряд важных научных результатов:

1. Разработана научная концепция о 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.
2. Доказано, что ион-радикалы, межмолекулярные и внутримолекулярные металлоорганические и координационные комплексы донорно-акцепторного типа, а также комплексы переходных металлов представляют собой «неклассические» системы. Впервые показано, что физические и химические свойства этих систем, изученные с помощью физико-химических методов и методов квантовой химии, описываются с помощью трех эффектов заместителей: индуктивного, резонансного и поляризационного.
3. Впервые выполнена количественная оценка индуктивного, резонансного и поляризационного вкладов в общее изменение физических и химических свойств R под влиянием заместителей X . Выяснено, что в отдельных случаях вклад поляризационного эффекта превышает 50%, преобладая над другими внутримолекулярными взаимодействиями.
4. Установлено, что в изученных «неклассических» системах общего вида XBR_c^q и XR_c^q поляризационный эффект возрастает с увеличением поляризуемости заместителей X и заряда q на реакционном (индикаторном) центре R_c , и резко уменьшается с увеличением расстояния B между X и R_c .

Особо следует подчеркнуть, что обобщенные в работе представления о поляризационном эффекте имеют важное значение при анализе реакционной способности элементоорганических соединений и решения ряда актуальных проблем физической органической химии. Например, анализ влияния заместителей на энергии стабилизации углерод- и кремний-центрированных катионов, которые представляют собой типичные «неклассические» электронодефицитные системы. Если игнорировать указанный эффект,

невозможно адекватно описать влияние заместителей на свойства таких объектов. То же относится и к проблеме сверхсопряжения в заряженных «неклассических» элементоорганических системах, при рассмотрении основных тенденций которого важно учитывать поляризационный эффект.

Таким образом, диссертационная работа О.В. Кузнецовой является научным исследованием, результаты которого можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии органических, элементоорганических и координационных соединений, а именно: установление связи реакционной способности реагентов с их строением. Работа 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 Кузнецова Ольга Владимировна заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Заслуженный деятель науки РФ,
профессор



(Валерий Фёдорович Травень)

Почтовый адрес составителя: 125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл., д. 9

8-(499)-978-94-07

Телефон:

Адрес электронной почты:

valerii.traven@gmail.com

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Должность:

Руководитель ВХК РАН, д.х.н., профессор

Подпись В. Ф. Травеня заверяю:

Ученый секретарь Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева



Нина Константиновна Калинина

04.04.18