



Claudine KATAN
Tél : +33(0)2 23 23 56 82
Claudine.katan@univ-rennes1.fr

Rennes, October 4th 2018

Report on Doctoral qualification work of Elena BELOGOLOVA
"Intramolecular complexes of silicon with dative bonds N→Si and O→Si. New aspects of structural theory", specialty 02.00.08, chemistry of organometallic compounds

The doctoral work of Elena BELOGOLOVA presents several important aspects of intramolecular complexes of silicon with N→Si and O→Si dative bonds through a theoretical approach mainly based on computations using quantum chemistry softwares. Underlying the theoretical consideration throughout this work, the author develops the concept of polyelectronic hyperbonds, stressing out the importance of the orbital components in the N...Si coordination as a core element of the 3c-4e and higher polyelectron-polycenter bonding models using state-of-the-art theoretical methods (various DFT exchange-correlation kernels, M05-2X, MP2, CCSD, CCSD(T), OVGF, TPSSh/IGLOIII) with account of solvent effects (PCM, COSMO) and concepts (ELF, AIM, etc...) for the analysis. One of the most important results of this work appears to be the strict demonstration of the independence (retention) of the total bond order of the axial bonds in the trigonal bipyramid coordination unit X-SiC₃O on the physical state of the compound.

Careful consideration of the dependency of ionization energies on the fundamental parameters (geometry, energetics, electronic and orbital characteristics) of the N→Si coordination using modern methods of quantum chemistry (SAC-CI and EOM-IP-CC methods, electron propagator theory, many-body methods as well as linear vibronic coupling model) allowed the author to demonstrate a general linear relationship between the ionization energy of the axial n(N) orbital of the 3c-4e hyperbond and the orbital length of the intramolecular dative contact N→Si of the N→Si--X axial unit in silatranes. This finding might afford a fair and simple guideline for predicting ionization paths in other reaction series, including beyond the Group 14. The results are reliable and consistent; the whole discussion is well grounded, logical and clearly written.

Among the new and indisputably promising developments of this work is the study of first dipole-bound anion radicals of the intramolecular complexes of Si, which is akin to the problem of solvated electrons in liquid ammonia and other polar media. Unprecedented alteration of the structure in the pair {neutral complex/dipole-bound anion} that cannot be described within the standard model, is certainly opening a new direction for the experimental studies of such species.

For all these reasons, this work represents a genuine and original progress, from a theoretical physical-chemistry perspective, of hyperbonded and hypercoordinated organometallic systems. Undeniably, it corresponds to the high standards of doctoral qualification works and the author, Elena BELOGOLOVA fully deserves the Doctoral degree sought for.

With kind regards

Dr Claudine KATAN
UMR6226 ISCR, Group of Theoretical Inorganic Chemistry

Dr Viatcheslav JOUIKOV
UMR6226 ISCR, Group of Organic Chemistry and Interfaces

**Отзыв на Докторскую квалификационную работу Елены БЕЛОГОЛОВОЙ
"Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями Si←N и Si←O:
новые аспекты теории строения",
специальность 02.00.08, химия элементоорганических соединений
(перевод с английского и французского языка: Белоголова Е.Ф.)**

В докторской работе Елены БЕЛОГОЛОВОЙ представлены некоторые важные аспекты внутримолекулярных комплексов кремния с дативными связями N→Si и O→Si, рассмотренные с использованием теоретического подхода, основанного главным образом на расчётах квантовохимическими программами. Основываясь на теоретическом рассмотрении в рамках этой работы, автор развивает концепцию многоэлектронных гиперсвязей, подчеркивая важность орбитальных составляющих в координации N...Si как центрального элемента 3с-4е модели и моделей многоэлектронных-многоцентровых связей более высокого порядка. Для этого он использует современные теоретические методы (различные обменно-корреляционные функционалы DFT, M05-2X, MP2, CCSD, CCSD(T), OVGf, TPSSH/IGLOIII) с учетом влияния растворителя (PCM, COSMO) и концепций (ELF, AIM и т. д.) для анализа. Одним из наиболее важных результатов этой работы представляется строгая демонстрация независимости (сохранения) полного порядка аксиальных связей в тригонально-бипирамидальном координационном центре X-SiC₃O от физического состояния соединения.

Тщательное рассмотрение зависимости энергий ионизации от основных параметров (геометрия, энергетика, электронные и орбитальные характеристики) координации N→Si с использованием современных методов квантовой химии (методы SAC-CI и EOM-IP-CC, теория электронного пропагатора, многочастичные методы, а также модель линейного вибронного связывания) позволили автору продемонстрировать общую линейную взаимосвязь между энергией ионизации аксиальной n(N) орбитали 3с-4е гиперсвязи и длиной внутримолекулярного дативного контакта N→Si аксиального фрагмента N→Si-X в силатранах. Этот результат может дать ясный и простой принцип для прогнозирования путей ионизации в других реакционных сериях, в том числе за пределами 14 группы. Результаты являются надежными и согласованными; всё обсуждение хорошо обосновано, логично и четко написано.

Среди новых и бесспорно перспективных результатов данной работы является изучение первых дипольно-связанных анион-радикалов внутримолекулярных комплексов Si, что близко к проблеме сольватированных электронов в жидком аммиаке и других полярных средах. Беспрецедентное изменение структуры в паре (нейтральный комплекс/ дипольно-связанный анион), которое нельзя описать в рамках стандартной модели, безусловно, открывает новое направление для экспериментальных исследований таких структур.

На основании всех этих причин данная работа представляет собой подлинное и оригинальное достижение в области теоретической физической химии гиперсвязанных и гиперкоординированных металлоорганических систем. Несомненно, она соответствует

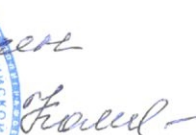
высоким стандартам докторских квалификационных работ, и автор, Елена БЕЛОГОЛОВА, полностью заслуживает искомую Докторскую степень.

С наилучшими пожеланиями,

Доктор Клодин КАТАН
UMR6226 ISCR, Группа Теоретической Неорганической Химии

Доктор Вячеслав ЖУЙКОВ
UMR6226 ISCR, Группа Органической Химии и Интерфейсов

Институт химических наук Ренна CNRS UMR6226
Кампус Болью, Здание 10В – Корпус 1009
CS 74205 – 35042 Ренн, Франция
<http://www.chimie.univ-rennes1.fr/>

Учёный секретарь ИриХ СО РАН  Комарова Татьяна Николаевна

Личную подпись Т.Н. Комаровой заверяю



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Начальник КПО ИриХ СО РАН

