

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Белоголовой Елены Фёдоровны «Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями Si←N и Si←O: новые аспекты теории строения», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук (специальность 02.00.08 - химия элементоорганических соединений)

Актуальность темы диссертации. В последние годы появление мощных квантово-химических программ и вычислительной техники привели к резкому возрастанию возможностей компьютерной химии, с помощью которой сейчас можно рассчитывать практически любые соединения, а точность предсказаний вполне может конкурировать с экспериментальными данными. Поэтому диссертационная работа Белоголовой Елены Фёдоровны, посвященная квантово-химическому исследованию соединений кремния с нестандартными координационными числами, необычными химическим поведением структурой и спектральными свойствами, лежит в актуальном направлении прикладной теоретической и компьютерной химии.

Научная новизна полученных автором результатов заключается: (1) в развитии теоретических подходов для интерпретации спектральной и структурной информации о свойствах соединений пентакоординированного кремния; (2) в дизайне внутримолекулярных комплексов кремния нового типа, содержащих несколько донорных и/или акцепторных центров; (3) в получении первой информации о строении, спиновом распределении и энергетике образования ион-радикалов внутримолекулярных комплексов кремния.

Практическая значимость работы, прежде всего, состоит в предсказании структуры, стабильности и свойств первых представителей дипольно-связанных анионов внутримолекулярных комплексов кремния, в установлении и объяснении закономерностей электрохимического окисления силатранов, а также в выявлении новых потенциальных возможностей применения внутримолекулярных комплексов кремния.

Структура диссертация стандартная. Она состоит из введения, 9 глав основного текста, выводов, списка литературных источников и приложения.

Первая глава традиционно представляет собой обзор литературных данных по строению и свойствам внутримолекулярных комплексов кремния с закрытыми и открытыми оболочками, содержит обоснование целей диссертационной работы.

Изложение оригинальных результатов начинается во **второй главе** с расчетов строения (O-Si)хелатных и цвиттер-ионных комплексов кремния, для которых диссертантом продемонстрированы эффекты геометрической перестройки координационного узла атома кремния при переходе соединений из газовой фазы в раствор и кристаллическое состояние. Этими эффектами автор объясняет индуцированные влиянием среды резкие изменения спектров ИК и ЯМР комплексов тригонально-бипирамидального кремния с относительно слабыми дативными связями. Отдельный раздел этой главы посвящен моделированию и качественной трактовке реакции S_N2 у соединений кремния с точки зрения геометрии кристаллических структур с координационным узлом $ClSiC_3O$.

В **третьей главе** диссертации изучена связь между длиной дативной связи $Si\leftarrow N$, химическим сдвигом азота в молекулах силатранов, природой аксиального заместителя и эффектами среды, а также уточняет газофазную структуру (длины связи $Si\leftarrow N$) в 1-метилсилатране, полученную ранее в электронно-дифракционном эксперименте.

Цель **четвёртой главы** - расчеты фотоэлектронных спектров силатранов. Здесь диссертантом с привлечением оптимизации геометрии и формализма линейного вибронного связывания для моделирования колебательной ширины линии дана трактовка природы первой полосы спектров в четырёх силатранах, а также обнаружена линейная связь между первой энергией ионизации и длиной дативной связи $Si\leftarrow N$ в ряду силатранов с различными аксиальными заместителями X у атома кремния, которая, как установлено, контролируется преимущественно орбитальными, а не зарядовыми характеристиками взаимодействия $Si\leftarrow N$.

В **пятой главе** с использованием предложенной автором вертикальной модели адиабатической ионизации Е.Ф. Белоголова переходит к изучению строения, фотоэлектронных спектров и констант сверхтонкого взаимодействия восемнадцати катион-радикалов силатранов с различными аксиальными заместителями. Установление изомерии растяжения дативной связи $Si\leftarrow N$ в катион-радикалах силатранов является важным результатом, полученным в этой главе.

В **шестой главе** диссертант переходит к описанию более сложных систем – к валентно-связанным анион-радикалам внутримолекулярных комплексов кремния. Здесь даётся трактовка спектров ЭПР, устанавливается распределение спиновой плотности в анион-радикалах 1-фенил- и трёх изомерах 1-нитрофеноксисилатрана, а

также оценивается стабильность дипольно-связанных анион-радикалов 1-гидро- и 1-фторсилатрана, независимо зарегистрированных экспериментально.

В **седьмой главе** изучено электронно-пространственное строение и устойчивость парамагнитных комплексов 1-(*N*-гетерилметил)силатранов с CuCl_2 . Установлено вовлечение атома углерода π -системы аксиального заместителя молекул силатранов в комплексообразование с атомом меди; отмечено, что спиновая плотность в этих парамагнитных комплексах не локализуется полностью на молекуле CuCl_2 , а частично переносится на силатрановый лиганд.

Восьмая глава посвящена молекулярному дизайну двух новых классов внутримолекулярных комплексов кремния на основе $\text{Si}, \text{Si}^{\text{II}}$ -замещённых $\text{N}, \text{N}^{\text{II}}$ -бис(силилметил)пропиленмочевин и 1,1-бис[*N*-(диметиламино)ацетимидато]силена. Е.Ф. Белоголовой продемонстрирована возможность существования некоторых пропиленмочевин в устойчивой бисхелатной форме с новым типом связывания (донорно-акцепторным взаимодействием карбонильного кислорода с двумя атомами кремния).

Девятая глава неожиданным образом оказывается литературным обзором. Здесь дано описание использованных квантовохимических расчётов и программного обеспечения.

Общая оценка работы

Изложенные в диссертации научные положения и выводы обоснованы. Привлечение современных теоретических методов, а также хорошее согласие результатов расчётов с имеющимися экспериментальными данными гарантируют достоверность и надёжность полученных результатов.

Содержание автореферата полностью соответствует положениям и выводам диссертации.

При общей положительной оценке работы можно высказать отдельные замечания по её содержанию и оформлению:

1. В работе Белоголовой Еленой Фёдоровной используются достаточно надежные, но только стандартные методы вычислительной и квантовой химии. Однако в докторской диссертации по теоретической и квантовой химии хотелось бы видеть не только умелое использование известных расчетных методик, но и дальнейшее развитие этих методов.

2. Содержание девятой главы было бы более уместно поместить в первую главу (литературный обзор) в виде самостоятельного раздела или оформить в виде Приложения.

Отмеченные недостатки ни в коей мере не носят принципиального характера и не снижают высокого профессионального уровня выполненной работы.

Ознакомление с диссертационной работой Белоголовой Елены Фёдоровны "Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями Si←N и Si←O: новые аспекты теории строения" позволяет заключить, что по уровню научной новизны, практической значимости и актуальности, степени решения важной научной проблемы представленная работа полностью соответствует критериям (п. 9. Положение о порядке присуждения ученых степеней. Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а её автор Белоголова Елена Фёдоровна заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент д.х.н., профессор

Дьячков Павел Николаевич,

главный научный сотрудник

лаборатории квантовой химии

ФГБУН Институт общей и

неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН

(Ленинский просп., 31,

Москва, 119991)

Тел. +7903 201 1976

E-mail: p_dyachkov@rambler.ru)

Дата: 01.10.2018 г.



Подпись д.х.н. П.Н. Дьяčkова заверяю:

