

ОТЗЫВ

официального оппонента Кобычева Владимира Борисовича
на диссертационную работу БЕЛОГОЛОВОЙ Елены Федоровны
**«Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями
Si←N и Si←O: новые аспекты теории строения»**,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Начатые М. Г. Воронковым с сотрудниками ещё в 1963 г. систематические и всесторонние исследования внутрикмолекулярных соединений пентакоординированного кремния, продолжают привлекать внимание вследствие как необычности кристаллической и стереоэлектронной структуры, так и высокой биологической активности. К настоящему времени сформировалась общая теория, описывающая образование дативной связи в соединениях кремния с закрытой оболочкой и необычным координационным числом. Несмотря на очевидные успехи в объяснении и прогнозировании важных физико-химических свойств, существующие качественные и полуколичественные теории сталкиваются с известными трудностями, в частности, при интерпретации фотоэлектронных спектров и закономерностей изменения структурных характеристик соединений пентакоординированного кремния.

Современное развитие вычислительной техники и совершенствование квантово-химических подходов позволяют перейти от качественных описаний электронного строения гипервалентных соединений кремния к количественной оценке закономерностей в пространственном и электронном строении такого рода соединений, характеристике чувствительности их структуры к действию внутренних и внешних факторов, более детальному анализу природы дативных связей, образуемых кремния с атомами азота и кислорода. Использование прецизионных подходов современной квантовой химии сделало возможной надежную интерпретацию сложных и зачастую неоднозначных экспериментальных данных о структуре и спектральных свойствах этих соединений.

Развитие исследований внутримолекулярных комплексов кремния (ВКК) потребовало и дальнейшего развития теории их строения, в частности, расширения ее на системы с удаленным или присоединенным электроном. Несомненный интерес представляет и поиск новых классов, например, с мостиковыми связями Si–O–Si или бисхелатных производных силена.

Все вышесказанное указывает на высокую актуальность диссертационного исследования Белоголовой Е.Ф.

Диссертация состоит из введения, 9 глав, выводов и списка использованных литературных источников. Работа изложена на 389 страницах, содержит 85 рисунков и 95 таблиц. Список цитируемой литературы включает 541 наименование.

В первой главе дан обзор литературы по строению внутримолекулярных комплексов кремния и их катион-радикалов. Этот обзор завершается хорошей формулировкой проблем, указывающей на актуальность исследований автора. Жаль, что этому абзацу не нашлось места в автореферате.

Глава 2 посвящена теоретическому изучению соединений пентакоординированного кремния с координационным узлом XSiC_3O , а также содержит сравнительный анализ соединений кремния, германия и олова, содержащих связи $\text{M}\leftarrow\text{O}$. Для ряда (O-Si) хелатных и цвиттер-ионных внутримолекулярных комплексов с координационным центром ClSiC_3O были обнаружены значительные различия между экспериментальной твёрдофазной геометрией и геометриями, рассчитанными для газовой фазы и раствора.

В этой же главе приводятся результаты использования метода структурных корреляций для изучения ВКК. Предложен критерий для оценки качества расчета геометрии родственных соединений в изолированном состоянии и в растворах. В рамках этого критерия проанализированы рассчитанные методами MP2 и DFT (B3LYP, BP86, B3PW91, M05-2X) газо- и жидкофазные (SCRF, PCM, SM) значения длин аксиальных связей Cl-Si и Si-O ряда комплексов с единым координационным узлом ClSiC_3O .

В главе 3 устанавливается взаимосвязь газофазных, жидкофазных и твердофазных геометрических и ЯМР параметров дативных связей в силатранах. Применение широкого спектра *ab initio* (CCSD, MP2) и DFT (B3PW91, PBE0, M06-2X) методов для нахождения равновесной геометрии 1-гидро-, 1-метил- и 1-фторсилатрана в газовой фазе и в ряде растворителей позволило с уверенностью утверждать, что экспериментальное значение длины координационного контакта $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в 1-метилсилатране существенно недооценено.

В рамках теоретических методов подтверждена гипотеза о том, что между величиной химического сдвига ЯМР ^{15}N и расстоянием N-Si в силатрановых структурах $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, вне зависимости от заместителя X и эффектов окружения, существует линейная взаимосвязь. Это дает прочную основу для экспериментального исследования прочности связи N-Si силатранов на основании данных ЯМР-спектроскопии.

Глава 4 посвящена теоретическому анализу фотоэлектронных спектров силатранов. Интерпретация ФЭС силатранов осложняется тем, что известные способы их синтеза не всегда позволяют получить чистые соединения. Вследствие этого отнесение первой полосы, например, 1-метил- и 1-фторсилатрана к

ионизации силатрана ставится под сомнение, вплоть до утверждения, что эта полоса обусловлена примесями и не имеет отношения к изучаемому веществу.

Теоретические спектры, полученные путем комбинации вертикальных энергий ионизации с колебательными ширинами индивидуальных переходов, качественно согласуются с экспериментальными результатами и позволяют провести надежные отнесения наблюдаемых спектров. В частности, полоса с наименьшей энергией, которая проявляется в виде отдельного широкого максимума в Me-силатране и плеча в H-силатране, была однозначно отнесена к ионизационному переходу с $2p$ НЭП атома азота. Формы теоретических фотоионизационных огибающих 1-фтор- и 1-этоксисилатрана подтверждают, что полоса в окрестности ~ 9.8 эВ в спектре образца первого соединения и полоса в области ~ 9.2 эВ в спектре второго являются, соответственно, подлинными полосами F- и EtO-силатрана.

В главе 5 сообщается о результатах теоретического изучения окисления силатранов и структуры их катион-радикалов. Предложен критерий, позволяющий предсказывать вероятное направление адиабатической ионизации с удалением электрона от атома азота или от заместителя. Для обоих случаев представлены примеры успешного расчета констант ИСТВ и g -факторов; их близость к экспериментально наблюдаемым величинам свидетельствует об адекватности используемых вычислительных подходов. Рассмотрены тенденции изменения потенциалов электрохимического окисления под влиянием геометрических, электронных, энергетических и орбитальных характеристик координации $Si \leftarrow N$.

Строение первых представителей валентно- и дипольно-связанных анион-радикалов силатранов рассматривается в главе 6. На примере молекул 1-фенил- и 1-нитрофеноксисилатранов было показано, что переход силатранов в валентно-связанное анион-радикальное состояние, в зависимости от природы заместителя, может сопровождаться сохранением дативного контакта $Si \leftarrow N$, его существенным ослаблением или даже изменением природы координационного центра.

Одним из блестящих результатов диссертационной работы Белоголовой Е.Ф. является теоретическое предсказание обнаруженных впоследствии экспериментально дипольно-связанных анионов внутримолекулярных комплексов. Продемонстрировано беспрецедентное различие в геометрии нейтральных молекул и их дипольно-связанных анион-радикалов. Отметим, что теоретическое изучение такого рода объектов потребовало привлечения высокоуровневых методов расчетов и использования специально построенных базисных наборов с включением большого числа диффузных функций.

Глава 7 посвящена теоретическому изучению парамагнитных комплексов силатранов с $CuCl_2$. В качестве лигандов в комплексообразовании с $CuCl_2$ использовались 1-(N-пирролилметил)-, 1-(N-индолилметил)- и 1-(N-карбазолил-

метил)силатраны. Анализ рассчитанных структурных характеристик и распределения электронной плотности свидетельствует, что в изученных комплексах 1-(N-гетерилметил)силатранов с хлоридом меди(II) атом Cu взаимодействует не только с атомом кислорода силатранильной группы, но и с π -системой гетероциклалиганда. Образование комплексов силатранов с CuCl_2 сопровождается сокращением связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ и переносом спиновой плотности с CuCl_2 на π -систему аксиального заместителя у атома кремния.

Глава 8 посвящена молекулярному конструированию новых типов внутримолекулярных комплексов кремния, в том числе исследованию возможности стабилизации двойной связи $\text{Si}=\text{C}$ в бисхелатных силенах.

Показано, что молекулы Si,Si -замещённых N,N' -бис(силилметил)пропиленмочевины существуют исключительно в моно- или бисхелатной форме. Последняя может представлять собой как устойчивую структуру (в случае электроотрицательных аксиальных и небольших по размеру экваториальных лигандов), так и переходное состояние (при увеличении размера экваториальных заместителей) между двумя монохелатными структурами.

Результаты расчётов методами B3LYP, MP2 и MP4 позволяют предположить, что внутримолекулярной N-донорной стабилизации может быть достаточно для наблюдения 1,1-бис[N-(диметиламино)ацетимидато]силена в относительно мягких условиях. Различие в энергиях моно- и бисхелатной форм позволяет оценить энергию взаимодействия N–Si величиной ~ 10 ккал/моль.

В главе 9 приведено описание использованных методов и подходов.

Полученные Белоголовой Е.Ф. результаты принципиально расширяют и дополняют знания о природе химической связи в гиперкоординированных соединениях кремния и родственных им углерод-, германий- и оловосодержащих соединениях, что определяет новизну представленного диссертационного исследования.

Несомненным достоинством диссертационной работы Белоголовой Е.Ф. является тщательность методической проработки, анализ надежности данных, предоставляемых различными методами, влияния базисных наборов, способов учета влияния среды и т.д. Отмечено, что для исследуемых соединений неэмпирические методы CCSD и MP2 и методы функционала плотности зачастую существенно расходятся в своих предсказаниях структурных и энергетических характеристик, и в этих случаях решающим может оказаться расчет других свойств, сопоставимых с данными эксперимента. В то же время, иногда разнообразие методов/базисов представляется чрезмерным и затрудняет качественное сравнение результатов. Например, не совсем понятно одновременное использование близких моделей сольватации (C-PCM и COSMO) при описании

парамагнитных комплексов силатранов с CuCl_2 ; не всегда очевиден выбор того или иного расчетного подхода, в особенности выбор конкретного функционала, для решения тех или иных задач. В главе 2 детально обсуждается устойчивость схем D-PCM, а в главе 3 вдруг появляется C-PCM без указания того, с чем связана необходимость изменения расчетной схемы.

К другим замечаниям можно отнести следующее:

1. Представляется не вполне удачной формулировка цели исследования – «Развитие теории строения гиперкоординированных соединений кремния с открытой оболочкой». Под эту формулировку подходит содержание глав 4–6 и отчасти 7, но не менее интересные в теоретическом отношении и полезные в методическом плане результаты связаны и с соединениями, имеющими закрытую оболочку.
2. Различия в виде связевых путей для HF/6-31G* и B3LYP/6-31G* (стр. 56, рис. 2.2) обсуждаются в контексте важности учета корреляции. Известно, однако, что метод АИМ очень требователен к качеству базиса, и обнаруженное различие может исчезнуть с расширением базисного набора.
3. «Значительное различие в результативности метода MP2 в базисах 6-311G(2d,p) и в корреляционно согласованном ss-pVTZ является неожиданным», – утверждает автор на стр. 105. Отчего же неожиданным? Известно, что базис 6-311G изначально оптимизирован на уровне MP2, тогда как корреляционно-согласованные базисы семейства ss-pVNZ строились на основании совсем других принципов.
4. При обсуждении сольватных комплексов силатранов с хлороформом (стр. 111) неясно, как выбиралась ориентация молекулы растворителя к силатрановому остову. Например, возможна ли ориентация протона одновременно к двум связанным с кремнием атомам кислорода?
5. Интересна обнаруженная в AP *o*-нитрофенилсилатрана возможность смены координации $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ на $\text{Si} \leftarrow \text{O}$. Странно, однако, сопоставление существенно разных подходов к оценке взаимной устойчивости двух форм (стр. 210). Остается неясным, что является причиной расхождения: уровень теории или континуальная модель?

Вообще, обсуждение в некотором роде спорно. С одной стороны, на стр. 213–215 на основании сопоставления экспериментальных и рассчитанных констант ИСТВ с ядром азота и фенильными протонами автор приходит к заключению о неудовлетворительном качестве геометрии, предоставляемой методом MP2. С другой стороны, оценка сравнительной устойчивости Si-N и Si-O форм делается на основании расчета MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-31+G(d,p). Насколько оправдана такая оценка для заведомо нестационарных (с точки зрения MP2) точек?

б. Остальные замечания связаны, главным образом, с недостатками оформления и точностью формулировок:

- Автор в целом придерживается ГОСТ 2.105-95 Общие требования к текстовым документам, однако не соблюдает правил нумерации разделов. Имеются рисунки и схемы, в том числе содержащие подписи, но не оформленные по ГОСТ. Не все ссылки в списке цитируемой литературы оформлены в соответствии с ГОСТ 7.1-2003.
- В примечании к табл. 2.6 фигурируют ван-дер-ваальсовы радиусы *молекул*. Вообще-то ван-дерваальсовы радиусы (такое написание предлагает новый орфографический словарь) определены для *атомов*, поэтому способ определения размеров онзагеровой сферы не совсем понятен.
- В русскоязычном написании (в отличие от англоязычного) имена прилагательные, образованные от имён собственных с помощью суффикса *ск, овск//евск* (франк-кондоновский, малликеновские) пишутся со строчной буквы.
- Базис 6-311G(2d,d) (стр. 41) – скорее всего, опечатка.
- Табл. 5.7 ссылается на уравнения 11.3 и 11.4 (вместо 9.3 и 9.4)
- «Малополярный» и «высокополярный» (раствор) пишутся слитно (стр. 125)
- Характерные для последнего времени грамматические ошибки со слитным и раздельным написанием «также» (например, на стр. 53, 77, 205).

Эти замечания не влияют на высокую оценку рецензируемой работы.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11, 13 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление от 24.09.2013 № 842) выполнены. По теме диссертации опубликованы 20 статей и тезисы 16 докладов.

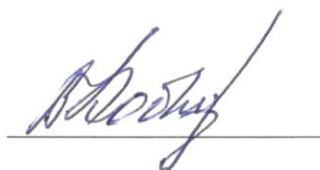
Автореферат отражает содержание диссертации.

В целом представленная диссертационная работа представляет собой целостное исследование в области теории химического строения, в частности, соединений кремния с нестандартным координационным числом. Ее содержание соответствует профилю специальности 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений» (химические науки) и, согласно паспорту специальности, выполнена в области исследований по п. 4 – Развитие теории химического строения элементоорганических соединений, п. 5 – Разработка новых экспериментальных и теоретических методов изучения строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений, п. 6 – Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Считаю, что диссертационная работа Белоголовой Е.Ф. «Внутри-молекулярные комплексы кремния с дативными связями Si←N и Si←O: новая глава в теории строения» по актуальности и объему выполненных исследований, новизне полученных результатов и важности сформулированных выводов

соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции Постановления Правительства РФ от 28 августа 2017 г.), так как в ней на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Её автор, Белоголова Елена Федоровна, бесспорно, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «ИГУ»,
д.х.н., проф.



В.Б. Кобычев

664003 г. Иркутск, К. Маркса, 1
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»
Химический факультет
Кафедра физической и коллоидной химии
Телефон +7-3952-52-12-11
e-mail: gimli@cc.isu.ru



Подпись В.Б. Кобычева заверяю