

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию

Белоголовой Елены Федоровны

«Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями Si←N и Si←O: новые аспекты теории строения»,

представленную на соискание степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

В диссертационной работе обобщены результаты научных исследований, проведенных Е.Ф. Белоголовой в течение последних 20 лет по ряду вопросов, касающихся геометрии и спектроскопических параметров как свободных, так и сольватированных молекул ряда кремнийорганических соединений. Все изученные молекулы содержат формально пентакоординированный атом кремния и для их обозначения применяются такие названия как «соединения гипервалентного кремния», «соединения гиперкоординированного кремния» и др. Особое место в работе занимает исследование силатранов – одного из первых классов таких соединений, которым была посвящена отдельная монография, где были описаны в том числе и отдельные аспекты их практического применения. Другим классом соединений, который также был довольно подробно изучен, являются O-Si-хелатные комплексы. Стоит упомянуть, что силатраны и O-Si-хелатные комплексы были объектами всестороннего изучения в ИРИХ СО РАН и именно учеными этого института был получен огромный массив спектроскопических данных по этим соединениям. Большинство соединений упомянутых классов образуют монокристаллы, поэтому строение их молекул в твердом теле было охарактеризовано, более того, для трех силатранов изучена структура свободных молекул (к сожалению, для 1-метилсилатрана погрешности определения межатомных расстояний очень высокие). В основном весь огромный массив спектроскопических и структурных данных по силатранам и O-Si-хелатным комплексам был накоплен уже к середине 90х годов прошлого века, примерно к тому времени, когда были написаны первые статьи, положенные в основу данной диссертационной работы. Основные принципы, определяющие строение объектов диссертационного исследования и взаимосвязь между геометрией их молекул с соответствующими спектроскопическими параметрами, несомненно, нуждались в осмыслении. Это сделало *актуальной* рассматриваемую диссертационную работу. По сути, единственным методом, позволяющим наиболее полно раскрыть взаимосвязь структуры и свойств, в случае малых молекул являлись квантовохимические расчеты, возможности которых в последние два десятилетия

многократно выросли. Более того, эти методы позволяют сделать прогноз строения и спектроскопических параметров гипотетических катион- и анион-радикалов ранее известных соединений, а также молекул, которые еще не были синтезированы, и этому автор работы посвятила две последние главы своей работы.

Силатраны были объектом квантовохимических исследований с 70-х годов прошлого века (например, даже в одноименной монографии уже были приведены первые расчетные данные). Более того, само развитие квантовохимических методов можно проследить на примере квантовохимических расчетов силатранов (от первых расчетов методом CNDO в 70-х годах прошлого века до метода связанных кластеров в первой декаде нынешнего века). Полуэмпирические методы и метод Хартри-Фока принципиально не позволяли воспроизвести геометрию силатранов в газовой фазе, и только появление доступных методов теории функционала плотности позволило улучшить соответствие между экспериментом и расчетом с приемлемыми затратами вычислительных ресурсов. Для спектроскопических параметров, особенно в случае молекул с открытыми оболочками, необходимо уже привлечение постхартрифовских методов. В литературе опубликовано довольно много примеров квантовохимических исследований геометрии простейших силатранов. Большинство из них систематического характера не носило и не ставило своей целью найти оптимальное теоретическое приближение для наиболее точного воспроизведения геометрии молекул силатранов в газовой фазе. Такая задача была поставлена и решена автором данной работы. Более сложной задачей является прогнозирование структуры соединений гиперкоординированного кремния в растворе, причем таким образом, что полученные данные сочетались бы с данными ЯМР в растворах. В целом, эта задача также была решена. Еще более сложным оказалось применение квантовохимических расчетов для интерпретации данных фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и спектроскопии ЭПР. И в этом случае автору удалось получить непротиворечивое объяснение данных ФЭС и ЭПР. Таким образом, оценка эффективности различных расчетных методов для воспроизведения экспериментальных структурных и спектроскопических данных силатранов (в том числе их анион-радикалов), O-Si-хелатных комплексов и их производных, прогнозирование структуры и свойств еще не синтезированных соединений гипер- и гипокординированного кремния составило *научную новизну* данной работы.

Во введении автором были обозначены цели работы и поставлен ряд задач, описанию решения которых посвящены главы 2-8.

Первой главой диссертации является литературный обзор, который, несмотря на его небольшой объем, в целом дает информацию об общем состоянии науки в тех областях, которые касаются поставленных в диссертации задач. Особое внимание уделено описанию

моделей химической связи в силатранах и родственных соединениях и тому, как данные экспериментальных или расчетных методов согласуются с этими моделями.

Описание собственных результатов автор диссертационной работы начала с обсуждения особенностей строения O-Si-хелатных комплексов. Отсутствие трициклической структуры как у силатранов обусловило куда большую вариацию межатомных расстояний O-Si, по сравнению с Si-N. Некоторые соединения этого класса (для которых экзоциклический заместитель $X = \text{OSO}_2\text{CF}_3$, Br, I и, в некоторых случаях, Cl) могут быть названы цвиттерионными, потому что расстояние Si...X значительно больше, чем длина соответствующих ковалентных связей. Эти данные были установлены методом монокристаллической рентгеновской дифракции в 80х-90х годах. К сожалению, надежные спектроскопические данные были получены только для соединений с $X = \text{F}$ или Cl; в случае других заместителей у кремния либо не образуется хелатная форма, либо вещества подвергаются быстрому гидролизу. Соответственно, сложно сказать, спектры каких соединений измеряются, целевых или продуктов их гидролиза (некоторые из продуктов гидролиза тоже относятся к соединениям гиперкоординированного кремния). Поэтому использование квантовохимических расчетов принципиально важно и позволяет восполнить ряд пробелов, касающихся как возможных структур O-Si-хелатных комплексов в растворах, так и данных ЯМР и ИК. В диссертации показано, что хелатная форма для диметил(N-ацетамидометил)силанов в случае $X = \text{Cl}$ будет устойчивой в газовой фазе и растворе. Для серии соединений с пентакоординированным атомом кремния и пяти- или шестичленным хелатным циклом спрогнозирована геометрия их молекул в растворах различных растворителей.

Главу 3 автор посвятила взаимосвязям структурных и спектральных характеристик трех силатранов. Указано, что эта глава посвящена снятию противоречий между данными разных физико-химических методов. Об этом противоречии написано и в литературном обзоре (в частности, на стр. 21 есть такая фраза: «Однако при объяснении гиперчувствительности ЯМР химического сдвига ^{15}N молекул силатранов к эффектам среды только геометрическим фактором возникает противоречие в данных структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР ^{15}N экспериментов»). По мнению оппонента, автор преувеличивает масштаб этого противоречия из-за того, что объективное сравнение данных, полученных для разных сред, затруднено. Это не противоречия, а, скорее, недостаток экспериментальных данных (например, мало данных о твердотельных спектрах на ядрах азота, можно еще упомянуть, что для кристаллов тоже можно провести их расчеты). Данная глава является своего рода справочным руководством по квантовохимическим расчетам изолированных и сольватированных модельных силатранов (1-гидро, 1-фтор и 1-метилсилатрана). Оптимизация геометрии, вычисление

параметров спектров ^{15}N выполнен с использованием большого числа приближений. Все преимущества и недостатки этих приближений грамотно объяснены автором.

Исследование фотоэлектронных спектров силатранов потенциально может позволить сделать выбор в пользу той или иной модели, описывающей химическую связь в этих соединениях. Для интерпретации спектров ФЭС силатранов ранее использовались почти все квантовохимические методы (от MNDO до DFT). В главе 4 автор диссертационной работы опирается на современное приближение связанных кластеров и внешневалетной функции Грина, позволяющих описывать как основные, так и возбужденные состояния с большой точностью. Результаты квантовохимических расчетов, приведенные в данной главе, свидетельствуют о высокой степени вовлечения неподеленной электронной пары атома азота в связывание с атомом кремния, что в свою очередь говорит в пользу предположения о частично ковалентном характере связи Si-N.

В главах 5 и 6 приведено всестороннее описание геометрии и различных характеристик катион- и анион-радикалов силатранов. Показано, что связь Si-N в катион- и анион-радикалах силатранов заметно ослаблена по отношению к нейтральной молекуле в основном состоянии. Единственным исключением являются анионы силатранов с дипольно связанным внешним зарядом, где данная связь, наоборот, заметно короче, чем в нейтральной молекуле. При этом, одним только анализом геометрии автор не ограничилась – широко используются методы, основанные на анализе электронной плотности (теория «Атомы в молекулах», ELF, заряды NBO). Это позволило количественно охарактеризовать степень ослабления или усиления связи Si-N.

Относительно недавно был получен ряд примеров комплексов, в которых атом кислорода силатрана координирует атом переходного металла. В главе 7 описаны квантовохимические исследования комплексов меди с различными силатрансодержащими лигандами. Одним из интересных результатов является отсутствие переноса спиновой плотности от атома меди в область силатранового фрагмента, при этом межматомное расстояние Si-N уменьшается.

В главе 8 описаны комплексы производных мочевины, имеющие в своем составе атом кремния. Показано, что в целом эти молекулы подчиняются тем же закономерностям, что и большинство монохелатных соединений пентакоординированного кремния: в зависимости от природы заместителей при атоме Si они могут существовать в циклической (моно- или бисхелатной) или ациклической (нехелатной) формах, хотя последнее и маловероятно. Автором подробно охарактеризована конформационная подвижность этих соединений и относительная устойчивость хелатных и нехелатных форм, а также их электронное строение. Интересными результатами являются установление возможности существования устойчивой

многоцентровой связи X-Si-O-Si-X. Для соединений sp^2 -гибридизованного кремния было показано, что они также способны образовывать внутренние комплексы, при этом π -связь Si-C принимает заметное участие в связывании с электронной парой атома азота.

В целом работа характеризуется весьма значительным объемом вследствие подробного описания решения намеченных задач и большого числа табличных данных. При этом, иллюстративного материала в работе относительно мало, и он выполнен, как правило, в черно-белом представлении.

К диссертации выдвинуты следующие замечания и вопросы:

1. Терминологические сложности. В работе есть несколько неоднозначно воспринимаемых понятий, в данном пункте остановлюсь на самом ярком из них. Непонятен смысл и точное значение термина «дативный контакт». Для обозначения координационных связей Si-N и Si-O используется целый ряд терминов «координационная связь», «дативный контакт», «координационный контакт», «дативная связь», «координационное связывание» и просто «связь». Такое разнообразие вызывает смущение. Чаще под этими терминами понимается собственно химическая связь Si-N в силатранах, но иногда и межатомное расстояние, ее характеризующее. Считаю употребление терминов, включающих слово «контакт», излишним, по следующим причинам. Во-первых, это выглядит как «жонглирование терминологией», то есть бессистемным употреблением терминов, которые в целом неэквивалентны. Во-вторых, слово «контакт» чаще принято употреблять для того, чтобы охарактеризовать межатомное расстояние, исходя из знаний о ковалентных, ионных или ван-дер-ваальсовых радиусах (например, так делают в кристаллохимии) и в результате судить о наличии ван-дер-ваальсового или же какого-либо специфического межатомного взаимодействия (водородной связи, галогеновой связи и т.д.). Термин «химическая связь» во всех известных оппоненту определениях предполагает перенос электронной плотности от одних атомов к другим или обобществление электронов между двумя или большим числом атомов (т.е. это всегда взаимодействие между заряженными частицами). Конечно, химическая связь между атомами предполагает контакт между ними, но не всякий контакт — химическая связь. Сомнений в том, что в силатране есть не просто контакт атомов кремния и азота, а химическая связь между ними, ни у кого не возникало, хотя существуют споры о механизме образования этой связи.
2. В названии работы сказано, что связи $Si \leftarrow N$ и $Si \leftarrow O$ являются дативными. В литературе, в частности в статье Гордона (ссылка 43 по списку литературы), дативное связывание отождествляется с взаимодействием $3s-2e$ ($n \rightarrow \sigma^*$). В главе 8 для

производных мочевины и различных силенов утверждается, что атомы кремния участвуют в образовании либо 3с-4е либо 5с-6е связи. Будут ли эти связи дативными или же это иной тип связи?

3. Формулировка цели. Сформулирована не одна цель, а несколько. С одной стороны, у оппонента нет возражений против этого, но с другой стороны, такая формулировка может создать впечатление об отсутствии связи отдельных частей работы между собой.
4. Стр. 107. Рассуждения о точности расчетных и экспериментальных методов выглядят странно. По мнению оппонента, который хоть и не является специалистом в области газовой электронной дифракции, но имеет опыт сотрудничества с группами, занимающимися ей, как специалиста в рентгеноструктурном анализе, данные для 1-метилсилатрана характеризуются высокой величиной погрешности межатомных расстояний вследствие неправильно подобранных условий эксперимента (разложение) или же загрязненности образца (о наличии примесей в силатранах в главах 5 и 6 пишет и сама автор). Корректировать такие данные с помощью квантовохимических исследований вряд ли стоит. Например, потому что газовая фаза и изолированная молекула все-таки не одно и то же.
5. Как объяснить факт систематического завышения межатомного расстояния Si-O в 1-гидросилатране и 1-фторсилатране всеми расчетными методами, которые опробованы автором диссертационной работы?
6. Большое внимание уделено воспроизведению спектральных параметров ЯМР на ядрах азота, однако не менее интересны и спектры на ядрах ^{29}Si . Для силатранов существует довольно большой массив данных спектральных параметров, относящихся к ядрам ^{29}Si . Квантовохимическое исследование спектров ЯМР на ядрах ^{29}Si позволило бы дополнить полученные данные и сделать выводы более весомыми.
7. Комплексы меди в главе 7. Какое состояние молекул было рассчитано методами квантовой химии? Дублет или более высокоспиновое? Существуют ли для этих комплексов данные магнитохимических измерений или ЭПР-спектроскопии и как с ними соотносятся результаты расчетов?

В целом замечания носят локальный характер и не умаляют достоинства работы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 20 статьях в научных журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, 15 тезисах докладов научных конференций. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.08 – химия

элементоорганических соединений в пунктах: 4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; 5. Разработка новых экспериментальных и теоретических методов изучения строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство». По актуальности, новизне, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Е.Ф. Белоголовой отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор Белоголова Елена Федоровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник

Лаборатории рентгеноструктурных исследований

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук,

доктор химических наук по специальностям

02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,

профессор РАН

Корлюков Александр Александрович

119991, Москва, ул. Вавилова, 28

Тел.: 8 (499) 135-92-14; e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Корлюков А.А. 

«5» октября 2018 г.

Подпись А.А. Корлюкова заверяю.

