

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. проректора по научной работе

и исследовательской деятельности

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

доктор химических наук

старший научный сотрудник

А.В. Метелица

«19» сентября 2018 г.

Отзыв

ведущей организации – федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» - на диссертационную работу **Белоголовой Елены Федоровны «ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЯ С ДАТИВНЫМИ СВЯЗЯМИ $Si \leftarrow N$ И $Si \leftarrow O$: НОВЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ**», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, 389 с., г. Иркутск.

Диссертационная работа Белоголовой Е.Ф. посвящена развитию теории строения гиперкоординированных структур с нечётным (и четным) числом электронов на примере различных внутримолекулярных комплексов кремния (ВКК), а также принципов формирования ВКК в системах с несколькими донорными и акцепторными центрами. Интерес к таким системам вызван тем, что такие системы открывают новые перспективы для катализа и могут быть основой для получения наноразмерных систем с необычными физико-химическими характеристиками.

Таким образом, развитие теории строения ВКК с использованием современных квантово-химических методов расчета и подходов (AIM анализ Бейдера, SCR модели и др.) для получения новых данных и разрешения

накопившихся противоречий в объяснении поведения систем с ВКК **является актуальной и важной задачей**. Заявленная цель рецензируемой работы подробно отражена во введении диссертации.

Структура диссертации представляет собой стандартный набор глав. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов (главы 2-8), экспериментальной части (глава 9), выводов, списка цитируемой литературы (541 наименование) и приложения. Работа изложена на 389 страницах машинописного текста, содержит 85 рисунков и 95 таблиц.

Обзор литературы (Глава 1) посвященный системам ВКК содержит порядка 200 литературных ссылок. Глава 2 посвящена теоретическому изучению соединений пентакоординированного кремния с «мягким» координационным узлом XSiC_3O . В главе 3 показана взаимосвязь газофазных, жидкофазных и твердофазных геометрических и ЯМР параметров дативных связей в силатранах. Глава 4 посвящена анализу фотоэлектронных спектров силатранов. В главе 5 показаны результаты теоретического изучения окисления силатранов и структуры их катион-радикалов. В главе 6 рассмотрено строение первых представителей валентно- и дипольно-связанных анион-радикалов силатранов. Глава 7 посвящена изучению парамагнитных комплексов силатранов с CuCl_2 . Глава 8 посвящена молекулярному конструированию новых типов внутримолекулярных комплексов кремния.

Научная новизна и теоретическая значимость полученных автором результатов заключается в том, что:

- 1) Впервые современными квантово-химическими методами продемонстрирована высокая чувствительность координационного узла (O-Si) хелатных и цвиттер-ионных комплексов кремния к воздействию среды;
- 2) Подтверждена независимость от заместителя X при кремнии и эффектов среды связи между длиной Si-N контакта и химическим сдвигом азота в силатранах;
- 3) Впервые проведено четкое отнесение проблемных фотоэлектронных спектров ряда 1-замещённых силатранов;
- 4) на примере широкого ряда силатранов впервые проведены расчёты потенциалов электроокисления гипервалентных соединений кремния и выявлена «изомерия растяжения» дативной связи N-Si в катион-радикалах;

- 5) Впервые, с высокой точностью изучено строение и распределение спиновой плотности в первых представителях валентно-связанных анион-радикалов ВКК;
- 6) Впервые предсказаны и экспериментально обнаружены представители дипольно-связанных анионов внутримолекулярных комплексов;
- 7) Впервые квантово-химическими методами высокого уровня изучено строение и динамическое поведение ряда Si,Si'-замещённых N,N'-бис(силилметил)пропиленмочевин;
- 8) На примере 1,1-бис[N-(диметиламино)ацетимидато] силена доказана возможность существования стабилизированных двумя внутримолекулярными координационными связями Si-N;

Практическая ценность работы заключается в получении четких закономерностей между строением, энергетической устойчивостью и физико-химическими характеристиками молекул с ВКК в зависимости от природы молекулы с ВКК и от свойств среды.

Научные положения, выводы и рекомендации, сделанные диссертантом непротиворечивы и хорошо обоснованы. Автор демонстрирует блестящее владение всеми использованными теоретическими и экспериментальными методами, что обеспечивает высокую достоверность проведенного исследования.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Часть объектов исследования не являются новыми как для диссертанта, так и для коллектива в котором он работает. Например, силатраны плодотворно исследуется в данном коллективе на протяжении многих лет, что с излишней подробностью изложено в главах диссертации. При этом, большое количество данных полуэмпирических расчетов и расчетов с использованием малых, минимальных и средних базисов на уровне HF сильно размывает результаты исследования.
2. Автор злоупотребляет методом получения информации где метод точечного расчета характеристик не совпадает с методом использованным для изучения структуры молекулы. Например, если с некоторыми результатами исследования можно смириться, например, данные MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-311G(d,p) расчетов на странице 111, то делать выводы об относительных величинах разных

форм на основании данных точечных MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3PW91/6-31+G(d,p) расчетов (стр. 235) представляется ошибочным.

3. Неточности в тексте. Например, 71 страница диссертации содержит выражение «модели SCRF и PCM», а на 9 странице автореферата поставлена запятая между SCRF и PCM. Исходя из терминологии программы Gaussian эти ключевые слова может связывать только знак равенства SCRF=PCM.

4. При всем изобилии подходов и методов не удастся обнаружить один, который бы использовался при исследовании всех систем. Поэтому, сравнить результаты из разных глав можно с определенной осторожностью.

В целом же замечания не носят принципиального характера, а диссертационная работа Е.Ф. Белоголовой выполнена на очень **высоком научном уровне**. Автору удалось блестяще справиться с поставленными задачами. В диссертационной работе не только получены новые результаты и закономерности необходимые для развития теории ВКК, но и заложены основы для формирования общей теории гиперкоординированных структур различной природы в различных условиях и средах.

Полученные данные представляют огромный интерес и могут быть использованы как в практических исследованиях, так и теоретических курсах ведущих университетов и научных центров России (Московского государственного университета им. Ломоносова М.В., Санкт-Петербургского государственного университета, федеральных и национальных исследовательских университетов, профильных НИИ системы РАН).

Автореферат и имеющиеся публикации соответствуют содержанию диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 20 статьях в рецензируемых журналах входящих как в базы Scopus и WoS, так и в актуальный список ВАК для опубликования результатов исследований в рамках докторских диссертаций, а также представлялись на целом ряде конференций различного уровня. Полученные в работе результаты полностью соответствуют паспорту специальности 02.00.08–Химия элементоорганических соединений.

Таким образом, диссертационная работа Белоголовой Елены Федоровны по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости соответствует всем основным требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пп. 9-14

Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 –Химия элементоорганических соединений.

Отзыв подготовлен доктором химических наук (по специальности физическая химия, 02.00.04), профессором, заведующим лабораторией квантовой химии НИИФОХ ЮФУ Миняевым Русланом Михайловичем, обсужден и утвержден на заседании лаборатории квантовой химии НИИФОХ ЮФУ (Россия, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2, e-mail: minyaev@ipoc.sfedu.ru) 5 сентября 2018г., протокол № 9.

Заведующий лабораторией квантовой химии

НИИФОХ ЮФУ

профессор, д.х.н.

Руслан Михайлович Миняев

Дата: 18 сентября 2018 г.

