

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01**  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 23 октября 2018 г. № 12

О присуждении **Белоголовой Елене Фёдоровне**, гражданке РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями  $Si \leftarrow N$  и  $Si \leftarrow O$ : новые аспекты теории строения» по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 05 июля 2018 г., протокол № 11 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Белоголова Елена Фёдоровна, 1970 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук "Квантовохимическое исследование структурных особенностей хелатных производных силана и силена" защитила в 2002 году в диссертационном совете Д 003.052.01, созданном на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; работает в должности старшего научного сотрудника в лаборатории структурных исследований в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории структурных исследований в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Корлюков Александр Александрович, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), лаборатория рентгено-структурных исследований, ведущий научный сотрудник;
  2. Кобычев Владимир Борисович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии, профессор;
  3. Дьячков Павел Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), лаборатория квантовой химии, главный научный сотрудник,
- дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГАОУ ВО Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону в своем положительном заключении, подписанном Русланом Михайловичем Миняевым, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией квантовой химии Научно-исследовательского института физической и органической химии ЮФУ, отметила, что диссертационная работа Белоголовой Е.Ф. посвящена развитию теории

строения гиперкоординированных структур с нечётным (и четным) числом электронов на примере различных внутримолекулярных комплексов кремния, а также принципов их формирования в системах с несколькими донорными и акцепторными центрами. Такие исследования актуальны, поскольку они открывают новые перспективы для катализа и могут быть основой для получения наноразмерных систем с необычными физико-химическими характеристиками. Практическая ценность работы заключается в установлении четких закономерностей между строением, энергетикой и физико-химическими характеристиками внутримолекулярных комплексов кремния в зависимости от природы их молекул и свойств среды.

Замечания по работе касаются некоторых технических деталей расчётов. Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет.

Полученные данные могут быть использованы как в практических исследованиях, так и теоретических курсах ведущих университетов и научных центров России (МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, федеральных и национальных исследовательских университетов, профильных НИИ системы РАН).

Диссертационная работа по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости соответствует всем основным требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней).

Соискатель имеет 54 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации 26 работ; **20 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в журнале «Journal of the American Chemical Society», 10 стр.; 1 статья в журнале «Journal of Physical Chemistry Letters», 6 стр.; 2 статьи в «Chemistry – A European Journal», по 11 и 10 стр.; 1 статья в журнале «Dalton Transactions», 6 стр.; 2 статьи в журнале «Organometallics», 7 и 8 стр.; 2 статьи в журнале «Physical Chemistry Chemical Physics», 12 и 13 стр.; 1 статья в журнале «The Journal of Physical Chemistry A», 12 стр.; 1 статья в «Mendeleev Communications», 2 стр.; 2 статьи в журнале «Journal of Organometallic Chemistry», по 8 стр.; 3 статьи в журнале «Journal of Molecular Structure: THEOCHEM» по 7 стр.; 3 статьи в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая», 5, 6 и 8 стр.; 1 статья в журнале «Журнал общей химии», 8 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в анализе известных данных, планировании и выполнении квантово-химических расчетов, интерперетации результатов, подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены оценке чувствительности комплексов кремния к воздействию среды; отнесению полос в фотоэлектронных спектрах силатранов; изучению электрохимического окисления силатранов и строения катион-радикалов и валентно- и дипольно-связанных анион-радикалов силатранов; молекулярному дизайну новых классов внутримолекулярных комплексов кремния. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Belogolova E.F., Gaoxiang L., Doronina E.P., Ciborowski S.M., Sidorkin V.F., Bowen K.H. Dipole-Bound Anions of Intramolecular Complexes // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1284-1289.
2. Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Wang Yu, Jouikov V., Doronina E.P. Electrochemical Oxidation and Radical Cations of Structurally Non-rigid Hypervalent Silatranes: Theoretical and Experimental Studies // *Chem. Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – P. 1910-1919.
3. Belogolova E.F., Vakul'skaya T.I., Sidorkin V.F. Radical anions of hypervalent silicon compounds: 1-substituted silatranes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 12735-12746.
4. Belogolova E.F., Sidorkin V.F. Correlation among the Gas-Phase, Solution, and Solid-Phase Geometrical and NMR Parameters of Dative Bonds in the Pentacoordinate Silicon Compounds. 1-Substituted Silatranes // *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 117. – No 25. – P. 5365–5376.
5. Trofimov A.B., Zakrzewski V.G., Dolgunicheva O., Ortiz J.V., Sidorkin V.F., Belogolova E.F., Belogolov M., Pestunovich V.A. Silicon-nitrogen bonding in silatranes: assignment of photoelectron spectra // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – No 3. – P. 986-995.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. РАН Негребецкого В.В. и д.х.н. Шипова А.Г. (РНИМУ); д.ф.-м.н. Баранова В.И. (ГЕОХИ РАН); д.х.н. Тандуры С.Н. (ИОХ РАН); к.х.н., доц. Ли В.Я. (университет г. Цукуба, Япония); д.х.н., проф. Кочиной Т.А. (ИХС РАН); д.х.н., проф. Егорочкина А.Н. (ИМХ РАН); д.ф.-м.н. Козловой С.Г. (ИНХ СО РАН); д.х.н., проф. Гиричева Г.В. (ИГХТУ); д.х.н., проф. Аминовой Р.М. (КФУ); д.х.н., проф. Багатурьянца А.А. (Центр фотохимии РАН); доктора наук Катан К. и д.х.н., проф. Жуйкова В. (Институт химических наук г. Ренн, Франция).

В отзывах отмечается, что представленная работа выполнена на очень высоком теоретическом уровне с использованием самых современных расчетных методов исследования. Автором проведено масштабное комплексное исследование в области внутримолекулярных комплексов кремния, охватывающее очень широкий спектр задач: от систематического изучения природы дативных связей кремний–азот/кислород и их взаимосвязи с ЯМР и электрохимическими параметрами и до исследования анион-радикалов и парамагнитных комплексов силатранов. Все сделанные автором выводы и заключения достоверны, научно обоснованны и хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Полученные результаты вносят существенный вклад в теорию строения соединений гиперкоординированных элементов 14 группы.

Замечания по автореферату носят характер пожеланий, касающихся проверки влияния дисперсионных взаимодействий на рассчитываемые структурные и энергетические характеристики, более подробного рассмотрения взаимосвязи между потенциалами окисления и электронными эффектами заместителей, обсуждения причины большей термодинамической стабильности

хелатных форм теоретически моделированного силена, рассмотрения катионов силатранов.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области теоретической химии и химии элементоорганических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области структурной химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

- выявлены причины высокой чувствительности спектральных характеристик внутримолекулярных комплексов кремния к влиянию среды;
- разрешены многолетние противоречия в отнесении первой полосы в фотоэлектронных спектрах 1-замещённых силатранов;
- предложена вертикальная модель адиабатической ионизации внутримолекулярных комплексов кремния, которая позволяет уверенно предсказывать, в полном согласии с электрохимическими данными, наиболее вероятные направления их окисления;
- определены условия и доказана возможность существования анкерных форм  $Si, Si'$ -замещённых  $N, N'$ -бис(силилметил)пропиленмочевин.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

- развиты теоретические подходы для интерпретации спектральной и структурной информации о свойствах соединений пентакоординированного кремния;
- получена первая информация о строении, спиновом распределении и энергетике образования анион-радикалов внутримолекулярных комплексов кремния;
- продемонстрировано наличие «изомерии растяжения» дативной связи  $Si \leftarrow N$  в катион-радикалах силатранов;
- проведено прогнозирование структуры и свойств еще не синтезированных соединений гипер- и гипокординированного кремния нового типа, содержащих несколько донорных и/или акцепторных центров;

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что:

- приведены в согласие данные структурного (РСА, ГЭ) и ЯМР  $^{15}N$  экспериментов для молекул силатранов относительно чувствительности их координационного контакта  $Si \leftarrow N$  к эффекту среды. Это позволяет уверенно использовать значение химического сдвига  $^{15}N$  силатранов, измеренное в растворах, для оценки прочности координационного связывания  $Si \leftarrow N$ , а значит и реакционной способности этих соединений;

- установлены и объяснены закономерности электрохимического окисления силатранов;

- на основе теоретических результатов были получены первые представители дипольно-связанных анионов внутримолекулярных комплексов кремния с предсказанными свойствами.

### Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для изучения соединений использованы современные теоретические методы исследования: MP2, CCSD, CCSD(T), широкий ряд функционалов теории функционала плотности, квантово-топологические подходы AIM и ELF;
- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;
- идея базируется на обобщении передового опыта исследований ведущих научных институтов многих стран мира, работа является продолжением систематических исследований в области экспериментально-теоретического изучения соединений кремния с нестандартной координацией;
- результаты расчётов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (ЯМР, ИК, ЭПР спектроскопия, ФЭС нейтральных молекул и анион-радикалов).

**Личный вклад соискателя** состоит в непосредственном участии в планировании и выполнении теоретических исследований; обработке и анализе полученных результатов; подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов работы.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Белоголовой Е.Ф. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как значительное научное достижение в области химии соединений кремния с нестандартной координацией. В работе достигнута основная цель, поставленная диссертантом - развитие теории строения внутримолекулярных комплексов кремния с открытой оболочкой.

На заседании 23 октября 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Белоголовой Е.Ф. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 человек, из них 9 докторов наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки), участвовавших в заседании, из 31 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за - 25, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета  
академик

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н.



Трофимов Борис Александрович

Арбузова Светлана Николаевна

25.10.2018