

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Е.Ф. Белоголовой «Внутримолекулярные комплексы кремния с дативными связями Si—N и Si—O: новые аспекты теории строения» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Диссертация Е.Ф. Белоголовой посвящена разрешению многолетних противоречий в интерпретации спектральных свойств и структурных закономерностей внутримолекулярных комплексов кремния и развитию теории строения гиперкоординированных соединений кремния с открытой оболочкой. Тема диссертации представляется весьма актуальной, поскольку она касается исследования объектов с очень необычными и интересными физико-химическими свойствами, имеющими большое практическое значение.

Теоретический анализ проводился на основе расчетов молекулярных свойств современными, наиболее эффективными квантовохимическими методами и подходами (CCSD, CCSD(T), широкий ряд DFT функционалов, квантовотопологические подходы AIM и ELF). Выбор методов вполне адекватен сформулированным целям исследования и рассматриваемым классам соединений и обеспечил получение надежных количественных данных для широкого спектра молекулярных характеристик, необходимых для решения поставленных в диссертации задач. Это иллюстрируется прекрасным согласием рассчитанных спектральных свойств изученных соединений (ЯМР химических сдвигов ^{15}N , потенциалов ионизации и потенциалов окисления силатранов, констант сверхтонкого взаимодействия их ион-радикалов) с экспериментальными.

В диссертации получено большое количество интересных в научном плане результатов, среди которых, можно выделить следующие.

Убедительно продемонстрирована геометрическая причина аномальной чувствительности спектральных характеристик внутримолекулярных комплексов кремния с координационными узлами CISiC_3O и XSiO_3N к воздействию среды. Выяснено влияние примесей на формирование фотоэлектронных спектров силатранов. Это позволило получить надёжные зависимости первого потенциала ионизации этих молекул от свойств дативной связи Si—N и, тем, самым, установить её природу. Нужно подчеркнуть, что анализ ФЭС проводился с учётом трудоёмкой процедуры (формализм линейного вибронного связывания) оценки колебательной ширины индивидуальных полос. Важной частью работы является теоретическое предсказание и экспериментальное подтверждение существования дипольно-связанных анионов внутримолекулярных комплексов кремния. О высоком уровне проведённых расчётов свидетельствует количественное согласие вычисленных и экспериментально полученных энергий отщепления электрона ($\sim 1\text{-}2$ ккал/моль).

В целом, результаты исследования существенно расширяют имеющиеся представления об электронном и пространственном строении внутримолекулярных комплексов атомов кремния с замкнутой и открытой оболочкой, о влиянии внешних и внутренних факторов на их структуру.

Принципиальных замечаний к существу выполненной работы у меня нет.

Диссертационная работа, выполненная Е.Ф. Белоголовой, по своей новизне и значимости полученных результатов заслуживает высокой оценки, удовлетворяет требованиям к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Баранов Виктор Иванович

Доктор физико-математических наук

Профессор

Главный научный сотрудник (заведующий лабораторией)

Лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена

Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и

аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
(ГЕОХИ РАН)

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19

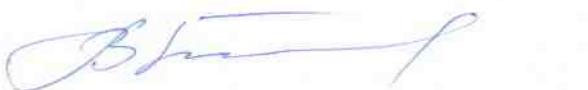
<http://intranet.geokhi.ru/>

baranov@geokhi.ru

(495)9395223

Я, Баранов Виктор Иванович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

«27» сентября 2018 г.



Подпись Баранова Виктора Ивановича
Сивушова