

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 ClSiC_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 (~1-2 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.



Белоголова Виктора Ивановича
Зинурова
ГЕОХИ РАН