

## ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Стерховой Ирины Владимировны "Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силлилметил)карбоксамидов и силатранах", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.**

Супрамолекулярная химия изучает надмолекулярную структуру вещества, то есть различные гомо- и гетероассоциаты молекул соединения, разнообразные олигомерные образования и супермолекулы. Невалентные взаимодействия вносят определяющий вклад в образование супрамолекулярных комплексов, близких по строению к сложным биологическим системам. Образование ионных пар, водородное связывание, галогенная связь,  $\pi$ -стэкинг, катион- $\pi$  и анион- $\pi$  взаимодействия, гидрофобный эффект – все эти факторы не только приводят к образованию супрамолекулярных структур, но и влияют на реакционную способность образующих их молекул, на положение конформационных и таутомерных равновесий. Ключевую роль невалентные взаимодействия играют в процессах связывания малых молекул с белковыми макромолекулами. Данные механизмы лежат в основе действия высокоэффективных и сверхселективных биологических катализаторов – ферментов.

Работа И.В. Стерховой посвящена изучению таких невалентных взаимодействий, как водородные и координационные связи. Хорошо известно, как способность к водородному связыванию влияет на свойства химических соединений, например, значительно повышая их температуры кипения, а наличие в молекуле внутримолекулярной водородной связи может сделать его «инертным» для межмолекулярного связывания. Наличие в молекуле амидного (сульфонамидного) фрагмента подразумевает его способность к водородному связыванию, благодаря которому данный класс соединений и проявляет биологическую активность. Соединения гипервалентного кремния привлекают внимание многих исследователей во всем мире, благодаря необычным координационным свойствам, нетривиальному стереоэлектронному строению, специфической реакционной способности и широкому спектру высокой биологической активности. Способность атома кремния к пентакоординации в силатранах и силанах делает эти соединения более стабильными, что позволяет

создавать на их основе технически ценные материалы. Интерес к синтезу и изучению физико-химических свойств и биологической активности данного класса соединений не угасает, но все еще остается много пробелов, касающихся изучения их структурных особенностей и особенно оценки энергии координационной связи.

В работе Стерховой И.В. предложен и успешно апробирован комплексный подход к изучению как водородных, так и координационных связей, включающий данные рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и квантовой химии. Показана зависимость надмолекулярных структур, образуемых фтор- и кремнийсодержащими амидами и сульфонидами посредством внутри- и межмолекулярных водородных связей, от среды (кристалл, раствор, газовая фаза). Установлены особенности формирования этих структур, теоретически и экспериментально оценена энергия образования водородных связей. Показано, что учет суперпозиционной ошибки базисных наборов при проведении квантовохимических расчетов приближает значения расчетной энергии Н-комплексов к экспериментальным данным. Примененный комплексный подход позволяет понять особенности формирования надмолекулярной структуры изученных амидов и может быть полезен при исследовании их молекулярного докинга.

Автором были получены уравнения с высокими коэффициентами корреляции, связывающие энергию координационной связи с её длиной, полученной экспериментально. Природа водородных и координационных связей была изучена теоретически в рамках квантовой теории Байдера «Атомы в молекулах» (AIM-анализ). Показано, что природа водородных связей в самоассоциатах фтор- и кремнийсодержащих амидов и сульфонидами носит характер электростатического взаимодействия и относится к типу «закрытых оболочек», в то время как координационное взаимодействие  $\text{Si} \leftarrow \text{O}$  в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах и  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$  в силатранах, помимо электростатического, имеет характер частичного ковалентного связывания и относится к «промежуточному» типу.

Полученные Стерховой И.В. теоретические и экспериментальные данные о специфическом взаимодействии молекул, их энергетических и геометрических характеристиках вносят существенный вклад в интенсивно развивающуюся



супрамолекулярную химию. Актуальность и важность решаемых задач не вызывают сомнений.

Безусловно в работе имеются неудачные, по мнению рецензента, выражения, технические ошибки и опечатки, не искажающие, впрочем, общий смысл работы. Более серьезные моменты отражены в виде вопросов и комментариев диссертанту ниже:

1. Стр.8. Какие расчеты, в каком базисе, позволили диссертанту сделать следующее утверждение: «на основании анализа данных ИК спектроскопии и квантовохимических расчетов самоассоциатов амида **1** установлено, что в инертных растворителях он существует в виде равновесной смеси мономера и гомоассоциатов ...»?
2. Там же автор упоминает инертные и малополярные растворители, относя к последним  $C_2Cl_4$  и  $CCl_4$ . Возникает вопрос, какие растворители автор относит к инертным и с чем могут быть связаны существенные различия в строении (мономеры, гомоассоциаты, циклические тетра- и тримеры) в растворителях с различной полярностью?
3. В тексте автореферата не удалось найти обоснование выбранному для квантовохимических расчетов методу/базису (B3LYP/6-31G\*). Проводилось ли тестирование и сравнение с данными другого метода или базиса, имеются ли корреляции с данными РСА?
4. Говорить о том, что строение установлено в результате квантовохимических расчетов не стоило бы. Более убедительны в этом случае данные ИК экспериментов. К сожалению, в тексте автореферата приведены только выводы.
5. В выводах упоминается об установлении закономерности «структурасвойство» для более чем 60 новых соединений: производных трифламида, трифторацетамида, кремнийсодержащих амидов, а также соединений с дативной связью  $Si \leftarrow O$  и  $Si \leftarrow N$ . Однако упоминаний об этом в тексте найти не удалось.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер, не ставя под сомнения сделанные автором выводы.

По теме диссертации опубликовано 37 статей, из них 19 в зарубежных научных журналах, в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, в том числе в журналах, прошедших индексацию в международных научных базах данных Web of Science и Scopus. Полученные данные представлялись на российских и международных конференциях (12 тезисов научных докладов). Список работ, опубликованных по теме диссертации, соответствует требованиям, изложенным в п. 11, 13 «Положения о присуждении ученых степеней». Автореферат написан хорошим научным языком и показывает достаточно высокий научный уровень и квалификацию диссертанта. Считаю, что диссертационная работа полностью удовлетворяет положениям диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых к докторским диссертациям, а Стерхова И.В. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Негребецкий Вадим Витальевич

доктор химических наук

по специальности – 02.00.03, Органическая химия

профессор РАН, заведующий отделом медицинской химии и токсикологии НИИ трансляционной медицины, заведующий кафедрой химии лечебного факультета, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова" Министерства здравоохранения Российской Федерации

почтовый адрес организации: 117997, г. Москва, ул. Островитянова, дом 1

телефон: +7 (495) 434-14-22

e-mail организации: [rsmu@rsmu.ru](mailto:rsmu@rsmu.ru)

сайт организации: <https://rsmu.ru/>

Я, Негребецкий Вадим Витальевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Негребецкий В.В. \_\_\_\_\_

e-mail: [negrebetsky1@rsmu.ru](mailto:negrebetsky1@rsmu.ru)

Дата составления отзыва: 31 августа 2022г.

