

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Стерховой Ирины Владимировны «НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВО ФТОР- И КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АМИДАХ КАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ, В (O-Si) ХЕЛАТАХ N-(СИЛИЛМЕТИЛ)КАРБОКСАМИДОВ И СИЛАТРАНАХ» представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Стерховой И.В. посвящена систематическому исследованию нековалентных взаимодействий амидов кислот и силатранов со связью Si←N. Нековалентные взаимодействия в настоящее время признаются одним из основных направлений развития химии XXI века, в том числе и органической, что определяет **актуальность** данной работы. Поскольку нековалентные взаимодействия, в частности водородные связи, определяют структуру молекул, в исследовании Стерховой И.В. применялся комплексный подход к изучению структуры в различных средах (кристалл, раствор, газовая фаза) широким набором методов – прежде всего это рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия и квантово химические расчеты. Объектами исследования являются амиды карбоновых и сульфоновых кислот, широко применяемые в медицине, что предъявляет особые требования к анализу их способности к нековалентным взаимодействиям, как основой биологической активности. Также уделено внимание амидам модифицированным триметилсилильной группой, для изучения влияния этой группы на структуру и внутри- и межмолекулярные водородные связи этих соединений. Исследованные соединения пентакоординированного кремния с координационными связями Si←N и Si←O, являются представителями комплексов с нековалентными тетрельными связями. Принципиально природа тетрельных связей аналогична таковой водородной связи, поэтому рассмотрение двух типов нековалентных взаимодействий в рамках одной работы представляет интерес с точки зрения получения **фундаментальных знаний**.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания методов и подходов 4х глав обсуждения результатов. Она изложена на 351 странице, содержит 96 таблиц, 92 рисунка, 563 литературных источника и 23 приложения с кристаллографическими данными.

Во введении автором обосновывается актуальность проблематики диссертационной работы, формулируются цели и задачи исследования, его научная и практическая значимость,

личный вклад соискателя, степень достоверности полученных данных, а также приводится информация об апробации работы и публикации результатов.

Обзор литературы содержит общие характеристики нековалентно связанных комплексов, образуемых исследуемыми классами соединений, разделенные на подразделы, посвященные амидам трифторуксусной и трифторсульфоновой кислот, их силилированным аналогам и гипервалентным соединениям кремния. Обзор показывает сходство водородной и тетрельной связи (трехцентровая четырехэлектронная связь) и необходимость использования комплексного подхода к изучению этих комплексов.

В экспериментальной части указаны все исследованные соединения, описаны методики рентгеноструктурных и ИК спектральных исследований, протоколы квантово химических расчётов и определения энергии связей.

Обсуждение результатов построено по принципу от простого к сложному. Например, в главе 3 автор начинает с простейшего представителя ряда – трифламида, в дальнейшем описывая все более сложные его производные. Для всех соединений тщательно описывается геометрия в кристаллическом состоянии и делаются выводы о присутствующих нековалентных взаимодействиях и вызванных этими взаимодействиями изменениях в структуре молекулы. Вполне естественным образом результаты квантово химических расчётов изолированных молекул в газовой фазе порой значительно отличаются от рентгеноструктурных данных, но за счет разного рода приближений – расчет кластеров молекул, применение моделей поляризованного континуума, автор четко связывает эту разницу с водородными связями образуемыми исследуемыми молекулами. Результаты РСА исследований и квантово химических расчетов дополняются исследованиями в растворе, методом ИК спектроскопии, который является мощнейшим инструментом для идентификации водородных связей, самоассоциатов и межмолекулярных комплексов за счет варьирования растворителя, температуры и концентрации. При этом оказывается, что некоторые молекулы сохраняют в растворе структурные особенности и нековалентные взаимодействия характерные для твердого состояния, в то время как некоторые ассоциаты имеют совершенно другое строение. При этом анализируется конкуренция между цепочечными и циклическим димерами и зависимость этой конкуренции от полярности среды. **Это наиболее важная часть работы** поскольку в принципе различия между нековалентными взаимодействиями в разных агрегатных состояниях анализируются редко. В конце каждого раздела приведены удобные таблицы суммирующие характеристики водородных связей в обсуждаемых соединениях. В результате проведенных исследований установлены особенности формирования нековалентно



связанных структур в различных средах и определены энергии этих взаимодействий. Широкий круг объектов – 62 индивидуальных соединения, а также их гомо- и гетеро- ассоциаты позволяет делать глобальные выводы о взаимосвязи структура-свойство.

Выводы полностью соответствуют проведённому исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

Диссертационная работа вызвала несколько вопросов и замечаний:

- 1) На стр 43 приведено утверждение что SCRF модель меняет значения частот на  $\pm 2\text{см}^{-1}$ , обычно для валентных колебаний ХН это всё-таки существенно больше.
- 2) При определении энтальпии самоассоциатов по температурной зависимости не учитывается изменение коэффициента молярного поглощения от температуры.
- 3) Формула для константы равновесия (Касс) на стр 44 валидна только для избытков одного из компонентов.
- 4) Изменение пирамидальности атома азота в ассоциате k1 связывается с малым углом ННН, однако причины малого угла не рассматриваются.
- 5) В работе часто сравниваются циклические и цепочечные димеры. В таких димерах велика роль энтропии, однако она не рассматривается.
- 6) В принципе расчёт (оптимизация и термодимический анализ) в средах разной полярности дает различную предпочтительность изомеров с разным дипольным моментом. Было бы интересно увидеть такой анализ в работе.
- 7) Как правило не указан источник электронной плотности для AIM анализа (исключение раздел 3.8). При этом расчет волновой функции для строго рентгеновской геометрии будет страдать от некорректных длин ХН связей. Насколько последующий анализ межмолекулярных взаимодействий будет корректен с учетом этого явления?
- 8) В таблице 3.1.8 параметр  $\pi^*$  -1.10 для паров это характеристика универсальная для газовой фазы, или индивидуальный параметр конкретного соединения?
- 9) Выведенное аппроксимационное уравнение 3.2.6 - такие закономерности давно известны и показано что они неплохо работают, по крайней мере для линейных водородных связей. Есть ли какое-то преимущество у предложенной формулы по сравнению, например, с валидной для широчайшего круга систем формулой Иогансена  $\Delta H = 18 \cdot \Delta v / (720 + \Delta v)$ ?
- 10) Разделы 3.6-3.7 – данные по рКа связываются только со свойствами исходной НН кислоты, в то время как есть существенный вклад структуры соответствующего аниона.

- 11) Сравнение цис и транс форм соединения 12 проводилось для исходного соединения, при этом постулируется что протонированное соединение сохранит транс конфигурацию, что, строго говоря, следовало проверить.
- 12) Несмотря на широкое представление ИК-спектральных данных, в достаточно интересной части по определению центра протонирования соединения 12 (раздел 3.8.) спектры не приведены.
- 13) В работе часто упоминается F...F взаимодействие. Есть ли при этом СН...F контакты – обычно во фторорганических соединениях они есть. При этом короткими называются контакты F...F существенно длиннее 3 Å, при ван дер Ваальсовом радиусе фтора 1.47 Å.
- 14) Из таблицы 3.13.5. следует что димер Д23а самый выгодный, в отличие от мономера (22а)- выводов из этого не сделано.
- 15) В некоторых частях работы анализ данных явно может быть расширен - например в разделе 4.1. конформером с наиболее низкой частотой валентного колебания NH является 26б, 27а и 28в соответственно, что отличается от ряда энергий.
- 16) Ротационная конформерия исследована в явном виде только для одной серии соединений (да и то только по одной связи). Проводился ли поиск возможных дополнительных конформеров для других соединений? Это особенно важно в свете планов соискателя распространять свои знания о структуре молекул на область молекулярного докинга.
- 17) Несмотря на широкое применение NBO анализа не удалось найти характеристик донорно акцепторных взаимодействий для водородных и тетрельных связей.
- 18) В результате прочтения работы осталось неясно какая из формул Эпинозы (1.15 или 1.16) дает лучшие значения энергий, при том что эти значения должна отличаться в 1.6 раз.
- 19) Содержание таблицы 5.2.4. и сопровождающий текст соответствуют друг другу с точностью до наоборот.
- 20) Не всегда понятно по каким параметрам отбирались обсуждаемые энергии E2 полученные по методу NBO.
- 21) На рисунках 6.10.1-6.10.2 представлены линейная и квадратичная зависимость энергии связи от длины в отличии от ранее применявшейся (и более традиционной) экспоненциальной. Связано ли это с достаточно ограниченным рядом соединений, с небольшим разбросом длин связей? Кроме того, диапазон длин связей в 6.10.1 и 6.10.2 существенно различается для, казалось бы, одной серии соединений.

Также в работе есть некоторое количество терминологических и методических ошибок и опечаток, например:

Использование термина «энергия образования» для полной электронной энергии молекулы

Параллельное использование разных единиц e, Å и ат.ед. для AIM параметров, иногда даже в одной таблице (5.2.5.).

Запись типа 41/41<sup>-</sup> для депротонированных форм некорректна, следовало бы применить 41-H/41<sup>-</sup>.

На рисунке 6.3.2 в подписи и описании упоминается π-стэкинг а изображены СН-π взаимодействия.

Схемы с характеристиками критических точек (например, 3.1.4) мало информативны и перегружены.

На рисунке 3.2.1 отсутствуют подписи к спектрам 1-2-3.

В таблице 3.3.2 для связи 2.16 А дан угол 127.7, в тексте отнесение другое, да и вообще неясно к чему вторая водородная связь относится.

Подпись и сам рисунок 3.7.3 находятся на разных страницах.

На рисунке 3.8.1. неясно количество добавленной кислоты.

Под осью симметрии молекулы 13 вероятно подразумевалась ось C<sub>2</sub>.

Для достаточно точной формулы ΔE=Едимер-2\*Емономер называть результат ее применения «оценка энергии» не корректно.

базис V3LYP на уровне 6-311+G\*\* (стр.180)

Значение E<sub>НСМО</sub> для 39б (табл 5.2.6.) выглядит ошибочным.

Высказанные замечания и пожелания не затрагивают существа полученных соискателем ученой степени основных результатов и выводов, которые представляются достоверными и значимыми, основанными на большом исследовании с использованием адекватных расчётных и экспериментальных методов. Интерпретация полученных результатов проводится на высоком теоретическом уровне. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Полученные результаты соответствуют пунктам 4. Развитие теории химического строения органических соединений. 6. Развитие систем описания индивидуальных веществ. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и 8. Моделирование структур и свойств биологически активных веществ паспорта специальности 1.4.3 «Органическая химия».



По теме диссертации опубликовано 37 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science (Tetrahedron, J.Mol.Struct, ЖОХ, ЖОрХ, ЖСХ, J. Organomet. Chem. и др) что подтверждает высокий уровень полученных результатов.

Результаты, полученные в данном диссертационном исследовании, представляют научный интерес и могут быть рекомендованы для использования в исследовательской деятельности ряда научных центров России: Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, Института химии растворов им. Г.А. Крестова, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова и других ведущих научных коллективов, занимающихся нековалентными взаимодействиями.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук, полностью соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.3 - органическая химия, а ее автор, Стерхова Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия.

Филиппов Олег Андреевич, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник Лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Филиппов О.А.

07.09.2022

Почтовый адрес организации: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1. Телефон: +7-499-135-64-48. Электронная почта: H-Bond@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н. Филиппова О.А. заверяю  
Ученый секретарь ИНЭОС РАН  
кандидат химических наук



Гулакова Е.Н.