

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
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 учёной степени доктора химических наук
по специальности 1.4.3 – органическая химия

Актуальность рассматриваемой работы обусловлена, прежде всего, недостаточной изученностью координационного или водородного связывания в обозначенных в названии диссертации соединений. Невалентные взаимодействия внутри- и межмолекулярного проявления играют первостепенную роль в ассоциации и комплексообразовании различных классов соединений, в том числе биологически важных.

В связи с этим, автором диссертационной работы была поставлена **цель** исследования, заключающаяся в развитии и применении именно системного подхода к изучению характера невалентных взаимодействий, а также структурных, спектральных и энергетических характеристик, заключающегося в комбинации экспериментальных и теоретических методов. Для достижения цели был поставлен и успешно решен целый ряд задач.

Научная новизна работы бесспорна, поскольку впервые проведено систематическое исследование методом РСА целого ряда производных трифторметансульфонамида и трифторацетамида, а также кремнийсодержащих амидов, в том числе образующих координационную связь Si←O, и силатранов; впервые выполнен сравнительный анализ формирования водородных и координационных связей в кристаллической и газовой фазах, а также в растворах различной полярности. Синтезирован и исследован ряд новых соединений.

Универсальность и доступность предложенного диссертантом подхода позволяет прогнозировать ряд важных свойств органических и элементоорганических соединений, которые имеют перспективы их применения как биологически активных веществ, что определяет **теоретическую и практическую значимость** работы.

Полученные в работе данные **достоверны**, а сделанные на их основе выводы объективны и научно обоснованны благодаря привлечению современных экспериментальных (РСА и ИК спектроскопия) и теоретических (квантово-

химические, АИМ) методов, тщательности и полноты анализа первичных результатов.

Следует отметить **вклад** соискателя во всех этапах, от постановки темы, непосредственном выполнении экспериментов и теоретических расчетов до анализа результатов, их опубликования и формулировки выводов работы.

Данные доведены до широкой аудитории, будучи **апробированными** на более чем десяти научных конференциях, а также **опубликованы** в 37 статьях.

Работа изложена на 351 странице машинописного текста, сопровождается достаточным объемом табулированной и иллюстративной информации - содержит 96 таблиц и 92 рисунка.

Диссертация состоит из шести разделов, в том числе литературного обзора, экспериментальной части и четырех глав, посвященных обсуждению собственных результатов. Список цитированной литературы внушительен, включает 563 ссылки, и это свидетельствует совсем не о недостаточности новизны, а, наоборот, о тщательном подходе соискателя к научным исследованиям и объективности.

В литературном обзоре (**Глава 1**) рассмотрены водородные и координационные связи и подходы к их изучению. Проанализировано сегодняшнее состояние дел и достижения по обозначенной в диссертации тематике.

В **Главе 2** «Методы и подходы» приведены структуры более 60 соединений, изученных в диссертационной работе. Указаны типы и модификации примененного экспериментального оборудования, а также расчетные методы и программные пакеты для их реализации, программы для обработки и визуализации данных. Для практически всех соединений автором выполнено исследование методом РСА, и кристаллографические данные включены в Кембриджскую базу.

Комплексный экспериментально-теоретический подход применен для изучения молекулярной, надмолекулярной и кристаллической структуры трифторметансульфонамида и его производных (**Глава 3**), особенностей формирования внутри- и межмолекулярных водородных связей в новых производных трифторацетамида (**Глава 4**), влияния триметилсилильного заместителя на спектральные и энергетические характеристики водородной связи в силилированных сульфонамидах и ацетамидах (**Глава 5**), соединений гипервалентного кремния с координационной связью Si←O и Si←N (**Глава 6**). Каждая глава завершается развернутым заключением.

Приведен список сокращений и приложение (в последнем табулированы кристаллографические данные изученных соединений).

В работе приведен ряд интересных наблюдений, например в соединениях **18-25** двойная связь C=N длиннее формально простой связи N-C, чему автором дается логичное объяснение. Положительным моментом является использование т.н. коррекции ошибки суперпозиции базисных наборов (англ. аббревиатура BSSE) при расчете энергии межмолекулярной водородной связи, что позволяет избежать серьезных ошибок в оценке энергетических характеристик связей.

Следует отметить, что после ознакомления с диссертацией у оппонента даже возник интерес *экспериментально*, методом газовой электронографии, исследовать структуру некоторых представленных соединений (например, содержащих в своем составе трифламидные группы), но в свободном состоянии, т.е. в газовой фазе, что может послужить источником полезной информации (а) для понимания «исходной» структуры, т.е. структуры молекул, не искаженных коллективными взаимодействиями, (б) при сопоставлении с данными РСА для кристаллов и (в) анализе применимости тех или иных квантово-химических приближений для расчета свойств индивидуальных молекул.

Вопросы и замечания:

1. На стр. 45 диссертации приведено уравнение $\Delta H = -RT \ln K_{acc}$, для определения энтальпии образования сольватных комплексов N-метилтрифламида. Получается, что «энтропиусодержащее» слагаемое принималось равным нулю? Почему энтальпия рассчитывалась не через тангенс угла наклона зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры?
2. Стр. 37 диссертации Схема 2.1 и стр. 7 автореферата Схема 1: в структуре соединения 14 ошибка в формуле заместителя, присоединенного к эндоциклическому атому азота: F₃O₂S.
3. Табл.3 (автореферат, стр. 19). Какой температуре отвечают представленные величины ΔG ?
4. Несколько непривычным выглядит использование термина «шкалирование» вместо общепринятого «масштабирование» при обсуждении теоретически найденных частот колебаний, например в табл.4.1.4 на стр. 148.
5. Стр. 246. В таблице 6.5.1 для метилсилатрана ошибочно дана ссылка [524] вместо правильной ссылки [533]. Кроме того, на стр. 249 (предпоследняя строчка) приведено неверное значение расстояния Si←N, равное 2.174 Å со ссылкой на работу [537], которое на самом деле в той работе 2.160 Å.
6. Там же. Не указаны погрешности в приведенных экспериментальных геометрических параметрах.
7. Стр. 248, последний абзац. Дана ссылка на несуществующий рисунок 7.2.1.

8. Замечания, касающиеся выбора комбинаций «метод/базисный набор» для квантово-химических расчетов изученных соединений.

- a. Для различных соединений используются различные квантово-химические приближения, прежде всего различные комбинации базисных наборов, применяемых с V3LYP функционалом метода DFT: 6-31G*, 6-311G**, 6-311G++**, DGDZVP,... Чем-то обусловлена такая селективность? Кроме того, в тексте диссертации нередко приводятся также и данные, полученные с использованием подходов M062X и MP2, тогда как, в автореферате автор ограничивается данными лишь одного приближения.
- b. Для квантово-химических расчетов ассоциатов автором, в ряде случаев, фиксировались геометрии мономеров, заимствованные из данных РСА. Трудно сказать, насколько такие постулирования объективны, поскольку данные для кристаллической фазы получены не совсем для изолированных ассоциатов (димеров, тримеров и т.д.), но отражают коллективные последних с более дальним окружением.
- c. Из литературных данных хорошо известно, что длины контактов Si←N, полученные в результате расчетов, в значительной степени зависят от выбранных метода/базиса. Различие может достигать нескольких десятых долей ангстрема, например, серия работ проф. Митцеля и др. (DOI: 10.1002/chem.200801273 и др.), проф. Сидоркина и др. [dx.doi.org/10.1021/jp4035216](https://doi.org/10.1021/jp4035216) и др.). Использованные в защищаемой диссертационной работе комбинации «метод/базис» не в каждом случае могут гарантировать достаточную точность именно для указанного геометрического параметра. При этом, возвращаясь к п. (b), отличие, даже экспериментальных данных, для кристалла и газа также достигает нескольких десятых ангстрема, что обусловлено наличием/отсутствием коллективных взаимодействий.

Отмечу, что сделанные замечания никоим образом не умаляют ценности диссертационной работы, достоверности и обоснованности выводов.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам специальности 1.4.3 – органическая химия: п.4. Развитие теории химического строения органических соединений; п.7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и п.10. Исследование стереохимических закономерностей ... органических соединений.

Диссертация Стерховой И.В. «Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметил)карбоксамидов и силатранах» является законченной научно-квалификационной работой, в которой достигнут значительный прогресс в развитии представлений о невалентных взаимодействиях в нескольких классах органических и элементарорганических соединений, и совокупность разработанных положений можно квалифицировать как научное достижение в области органической химии, что соответствует критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,
заведующий кафедрой физической и коллоидной химии
факультета Неорганической химии и технологии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"
ШЛЫКОВ Сергей Александрович

07.09.2022

Согласен на включение персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Контактные данные:

тел.: +7 (4932)327397, e-mail: shlykov@isuct.ru, sergey_shlykov@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

153000, Российская Федерация, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 10,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ФГБОУ ВО ИГХТУ), контакты администрации ИГХТУ – тел.: +7 (4932) 329241; Факс: +7 (4932) 41-79-95, e-mail: rector@isuct.ru

Подпись Шлыкова С.А. удостоверяю.
Ученый секретарь ФГБОУ ВО ИГХТУ