

«УТВЕРЖДАЮ»



директор ФГБУН Новосибирского
института органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
д.ф.-м.н., профессор РАН
Багрянская Е.Г.

« 6 сентября 2022 г. »

О Т З Ы В

Ведущей организации – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) на диссертационную работу Стерховой Ирины Владимировны «Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силілметил)карбоксамидов и силатранах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Актуальность. Расположение молекул в кристаллах органических соединений определяется преимущественно межмолекулярными взаимодействиями, однако, надежное предсказание кристаллических упаковок продолжает оставаться нерешенной задачей. При этом особенно важно идентифицировать наиболее типичные супрамолекулярные синтоны и мотивы для последующего их применения в целенаправленном синтезе кристаллических твердых форм с заранее заданной структурой и свойствами. Наиболее распространенными являются супрамолекулярные мотивы, образованные водородными связями.

Использование молекул, способных к формированию водородных связей является самым распространенным методом дизайна органических кристаллов необходимой структурной архитектуры. Множество работ посвящено исследованию Н-связей в амидных структурах. Однако данных по исследованию водородных связей, как внутримолекулярных так и межмолекулярных, во фторированных и силилированных амидах и сульфонидами крайне мало. Таким образом не вызывает сомнения **актуальность** проведения диссертантом исследований конформационного строения, супрамолекулярной структуры, процессов самосборки в кристалле и в растворе фтор- и кремнийорганических амидов и сульфонидами, а также сравнение полученных экспериментальных

данных с данными квантовохимических расчетов.

Научная новизна диссертационной работы Стерховой Ирины Владимировны заключается в применении комплексного подхода, а именно, рентгеноструктурного анализа (РСА), инфракрасной спектроскопии, квантовохимических расчетов, к изучению молекулярных и супрамолекулярных структур, образуемых в различных средах многочисленными производными трифламида и трифторацетамида, а также их нефторированными и кремнийсодержащими структурными аналогами.

Практическая значимость диссертационной работы Ирины Владимировны заключается в изучении и анализе невалентных взаимодействий для более чем 60 новых соединений. Для 45 из них был сделан РСА и данные для этих структур были депонированы в Кембриджскую базу структурных данных. Таким образом, был сделан очередной кристаллохимический шаг на пути понимания факторов, определяющих формирование кристаллической структуры производных трифламида, трифторацетамида, кремнийсодержащих амидов, а также соединений с дативной связью $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ и $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Продолжение данной работы может привести к решению фундаментальной задачи корреляции «структура – свойства».

Объем и структура диссертации.

Первая глава представляет собой довольно обширный литературный по водородным и координационным связям и по физическим методам, которые на данном этапе доступны для их изучения.

Во **второй главе** подробно описаны методы и подходы, примененные Ириной Владимировной для изучения новых соединений, такие как РСА, ИК-спектроскопия, квантовохимические расчеты, в том числе топологический анализ электронной плотности по Бейдеру.

В **третьей главе** Ирина Владимировна проводит изучение и анализ молекулярного и супрамолекулярного строения для вышеназванных новых соединений, используя методы, описанные во второй главе.

Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

Диссертация написана ясным языком, с использованием принятой терминологии, оформление диссертации замечаний не вызывает.

Содержание диссертации в достаточной степени отражено в публикациях автора, по теме работы диссертант имеет 37 опубликованных работ в высокорейтинговых международных журналах и 12 тезисов докладов.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

После прочтения диссертации имеются следующие пожелания и предложения.

По литературному обзору.

1. В литературном обзоре не достаёт части, посвященной системе используемых в диссертации Ван-дер-ваальсовых радиусов. На данный момент широко распространены 4 системы Ван-дер-ваальсовых радиусов: по Бонди, по Полингу, по Роланд-Тейлору и по Зефинову-Зоркому, где значения Ван-дер-ваальсовых радиусов, используемых для оценки нормальных или сокращенных контактов, различаются. Например, в диссертации межмолекулярные расстояния F...F, равные 2.9-3.3 Å на стр. 92, 3.185Å (на стр.109) и 3.336Å (на стр.154), автор приводит как сокращенные, а Роланд и Тейлор в своей работе (J.Phys.Chem, 1996, p.7390) дают значение 2.91Å для нормального (несокращенного) Ван-дер-ваальсового взаимодействия между атомами фтора. На стр. 70 расстояние N...O, равное 3.27 Å названо сокращенным, однако, Роланд и Тейлор дают сумму Ван-дер-ваальсовых радиусов N и O 3.22 Å.

По экспериментальной части.

1. Не указано, как рассчитывались и уточнялись позиции атомов водорода, особенно для NH- и OH-групп (тем более, что для небольшой части структур, как выясняется при прочтении работы, позиции атомов Н были локализованы из разностных синтезов). Это особенно важно для данной работы, так как Н-связи обсуждаются по всему тексту диссертации.

2. В таблицах экспериментальных данных по рентгеноструктурному анализу (РСА) не хватает некоторых важных параметров эксперимента, таких как: до какого угла по 2θ делались эксперименты, параметра полноты сбора данных, R_{int} -фактора усреднения эквивалентных отражений. Вызывает удивление, что R-фактор для наблюдаемых отражений дается в процентах, а весовой R_w -фактор приводится в долях.

3. На русском языке элементарная ячейка называется «ромбическая», а не «орторомбическая» (во всех таблицах по РСА).

4. Несмотря на то, что cif-файлы структур депонированы в КБСД, хорошо было бы создать электронное приложение к диссертации с cif- и res-файлами. Было бы неплохо иметь возможность одним кликом получить объемную картинку структуры в большом формате и иметь возможность ее поворачивать.

5. Нигде не указано была ли сделана перенормировка позиций атомов водорода, когда для расчета электронной плотности в критических точках КТ (3,-1) по программе AIM использовались координаты из рентгеновских экспериментов. Известно, что координаты атомов Н в РСА определяются с большой ошибкой (исключение составляют прецизионные эксперименты). А в модели «наездника» они вообще рассчитываются геометрически. Учитывая важность позиций атомов водорода в расчетах энергии димеров, эта перенормировка является неотъемлемой частью параметризации и, поэтому, обязательна.

6. Хорошо бы было расшифровать термин «BSSE коррекция».

По содержанию диссертации имеются следующие замечания.

1. Автор диссертации очень легко и неоднозначно относится к использованию терминов «взаимодействие» и «контакт». Создается впечатление, что для автора работы в большинстве случаев это является синонимами. Например, на стр. 25 указано «сильные межмолекулярные контакты», на стр.199 и стр.246 «слабые контакты», но сильными или слабыми могут быть только взаимодействия, а контакты или нормальные, или сокращенные (по сравнению с суммой Ван-дер-ваальсовых радиусов).

2. На стр. 51 в таблице параметров водородных связей для структуры 1 допущены серьезные ошибки: погрешности в определении длин связей и углов указаны не верно (погрешности в длинах связей Акцептор-Н и Донор-Акцептор даются в третьем знаке после точки). Если открыть cif-файл, то видно, что на самом деле погрешности в 10 раз выше (т.е. во втором знаке после точки), тоже самое касается и угла водородной связи. Для структуры К2 эти погрешности еще больше, а для К1 позиции атомов Н, вообще, рассчитывались геометрически. Принимая во внимание, что позиции атомов Н в рутинных РСА экспериментах определяются с большими погрешностями, а для проведения сравнительного анализа надо брать, как правило, 2 или 3 σ , то весь сравнительный анализ расстояний N-N и углов N-N-N на стр. 49 – 53 не вызывает доверия. Тоже самое

касается и амида **3** на стр.70. Из депонированного файла для амида **3** видно, что позиции атомов Н были рассчитаны геометрически. Откуда берутся тогда экспериментальные погрешности в таблице 3.3.2?

3. По всему тексту диссертации при сравнительных анализах в большинстве случаев не указываются погрешности, а значения приводятся с точностью до 4 знака после точки, что мало вероятно при рутинном РСА эксперименте, например, на стр. 196 для С=О связи.

4. На стр.79 показан фрагмент упаковки структуры **5**, а не **4**.

5. Почему для структур **33**, **34**, **35** (разделы 4.4 и 4.5) не приводятся таблицы параметров водородных связей?

6. На стр. 259 при анализе кристаллической упаковки соединения **61** указано, что «...находится 8 молекул, соединенных короткими контактами $H \cdots H$ длиной 2.294 и 2.385 Å...». Сокращенных контактов Н...Н в кристаллах органических соединений обычно много, так как органическое вещество представляет собой ёжика с иглками из атомов Н. Несколько десятилетий назад считалось, что стабилизирующих взаимодействий Н...Н не может быть, а сокращенные расстояния Н...Н – вынужденные. Поэтому надо внимательно смотреть, не являются ли сокращенные расстояния между атомами водорода, особенно внутри молекул, вынужденными. Критические точки по Бейдеру для сокращенных контактов Н...Н, на мой взгляд, следует обсуждать только в том случае, когда анализ электронной плотности основан на экспериментальных значениях, а именно, прецизионных экспериментах.

7. На стр.268 скорее всего опечатка: вместо «галогенсилилами́дов» написано «N-галоленсилилами́дов».

По выводам.

1. В первом выводе указано «...установлены закономерности «структура-свойство...». К сожалению, в данной работе свойства полученных соединений не изучались, а только делались предположения, что они могут обладать биологической активностью. По тексту диссертации какие-либо закономерности «структура-свойство» автором не обсуждаются.

Всё вышесказанное не умаляет значимости данной работы. Приведенные

замечания в целом не меняют общего положительного впечатления о выполненной диссертационной работе, которая выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой.

Диссертационная работа "Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметил)карбоксамидов и силатранах" соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее автор, **Стерхова Ирина Владимировна**, заслуживает **присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.**

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и утвержден на семинаре Центра спектральных исследований НИОХ СО РАН "5" сентября 2022 г., протокол № 6.

Багрянская Ирина Юрьевна
доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
ведущий научный сотрудник, руководитель группы
Рентгеноструктурного анализа Центра спектральных Исследований
Федерального государственного бюджетного
Учреждения науки Новосибирского института
органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
630090, Россия, г.Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9
Тел. 8(383) 330 78 64,
Электронная почта: bagryan@nioch.nsc.ru

6 сентября 2022 г.

Багрянская И.Ю.

Подпись д.х.н, в.н.с. И.Ю. Багрянской удостоверяю
Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного Учреждения науки Новосибирского
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 9
Тел.: (383) 330-88-50, факс: (383) 330-97-52
E-mail: benzol@nioch.nsc.ru
Сайт: <http://www.nioch.nsc.ru>

6 сентября 2022 г..



Бредихин Р.А.