

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.165.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 27 сентября 2022 г. № 15

О присуждении **Стерховой Ирине Владимировне**, гражданке РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметил)карбоксамидов и силатранах» по специальности 1.4.3 – органическая химия принята к защите 22 июня 2022 г., протокол № 3 диссертационным советом 24.1.165.01 (Д 003.052.01) на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Стерхова Ирина Владимировна, 1981 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук "Молекулярная и надмолекулярная структура трифторметансульфонамидов" защитила в 2006 году в диссертационном совете 24.1.165.01 (Д 003.052.01), созданном на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; работает в должности старшего научного сотрудника в лаборатории структурных исследований в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории структурных исследований в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Филиппов Олег Андреевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), лаборатория гидридов металлов, ведущий научный сотрудник;
2. Фукин Георгий Константинович, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), сектор рентгенодифракционных исследований, руководитель сектора, ведущий научный сотрудник;
3. Шлыков Сергей Александрович, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (г. Иваново), кафедра физической и коллоидной химии, заведующий кафедрой, дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном Багрянской Ириной Юрьевной, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником, руководителем группы рентгеноструктурного анализа, отметила, что диссертационная работа

Стерховой И.В. посвящена развитию супрамолекулярной химии на примере исследования различных невалентных взаимодействий, а именно водородных связей во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, и координационных связей в (O-Si) хелатах N-(силилметил)карбоксамидов и силатранах, принципов их формирования, установлению геометрических и энергетических характеристик. Такие исследования актуальны, поскольку они открывают новые перспективы комплексного экспериментально-теоретического изучения невалентных взаимодействий и могут быть основой для молекулярного докинга соединений с фармакофорными группами. Практическая ценность работы заключается в установлении четких закономерностей между строением, энергетикой и физико-химическими характеристиками межмолекулярных и внутримолекулярных невалентных взаимодействий в соединениях, способных к образованию водородных и координационных связей.

Замечания по работе касаются некоторых технических деталей проведения рентгеноструктурных исследований, а также выбора расчётных методов, обзора данных по Ван-дер-ваальсовым радиусам, перенормировки позиций атомов водорода для расчета электронной плотности в критических точках КТ (3,-1) по программе AIM, учета влияния температуры на экстинкцию при экспериментальном определении энергии водородной связи, анализа прочих взаимодействий в кристалле, помимо водородных и координационных связей. Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет.

Диссертационная работа выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой и 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).

Соискатель имеет 130 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 49 работ; **37 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (8 статей в журнале «Journal of Molecular Structure», по 5-13 стр.; 5 статей в журнале «Journal of Organometallic Chemistry», по 5-12 стр.; 2 статьи в журнале «Tetrahedron», 5 стр. и 9 стр.; 1 статья в журнале «Tetrahedron Letters», 3 стр.; 1 статья в журнале «Polyhedron», 4 стр.; 1 статья в журнале «Journal of Physical Organic Chemistry», 5 стр.; 1 статья в журнале «Mendeleev Communications», 3 стр.; 12 статей в журнале «Журнал общей химии», по 4-11 стр.; 5 статей в журнале «Журнал органической химии», по 4-7 стр.; 1 статья в журнале «Журнал структурной химии», 4 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в анализе известных данных, планировании и выполнении рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов, получении данных ИК спектроскопии, интерпретации результатов, подготовке и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены оценке чувствительности надмолекулярных амидных структур к воздействию среды; отнесению полос поглощения в

инфракрасных спектрах амидов; изучению пространственного строения как отдельных молекул, так и водородосвязанных комплексов методами рентгеноструктурного анализа и квантовой химии; изучению молекулярного строения и оценке энергии координационных связей во внутримолекулярных комплексах кремния. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Sterkhova I. V. Trifluoromethanesulfonamide: X-ray single-crystal determination and quantum-chemical calculations / I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // *J. Phys. Org. Chem.* – 2015 – V. 28 – P. 485-489.
2. Sterkhova I. V. 1-(Methylaminomethyl)silatrane: Synthesis, characterization and reactivity / I. V. Sterkhova, I. M. Lazarev, V. I. Smirnov, N. F. Lazareva // *J. Organomet. Chem.* – 2015 – V. 775 – P. 27–32.
3. Sterkhova I. V. X-ray, FTIR and DFT study of new iodine-containing derivatives of trifluoroacetamide / I. V. Sterkhova, V. V. Astakhova, B. A. Shainyan // *J. Mol. Struct.* – 2017 – V. 1141 – P. 351-356.
4. Sterkhova I. V. Synthesis, structural and spectroscopic features of 2,2,2-trichloro-N-[(trimethylsilyl)methyl]acetamide and 2,2,2-trimethyl-N-[(trimethylsilyl)methyl]acetamide / I. V. Sterkhova, I. M. Lazarev, N. F. Lazareva // *J. Mol. Struct.* – 2019 – V. 1184 – P. 200-206.
5. Sterkhova I. V. Supramolecular Structure of the Product of Unusual $[2_{C=C} + 2_{C=N}]$ Cycloaddition of Dicyclohexylcarbodiimide to N-(3-Methylbut-2-en-1-ylidene)triflamide / I. V. Sterkhova, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, L. L. Tolstikova, B. A. Shainyan // *J. Mol. Struct.* – 2022 – V. 1250 – № 131676.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. РАН Негребецкого В. В. (РНИМУ); д.ф.-м.н., проф. Бабкова Л. М. (СНИГУ); д.х.н. Трушкова И. В. (ИОХ им. Н. Д. Зелинского); д.х.н. Головнева Н. Н. (ВПО СФУ); д.х.н. Сигалова М. В. (Университет Бен-Гуриона, Израиль); д.х.н. Гиричева Г. В. (ИГХТУ), к.х.н. Молокеева М. С. (ФИЦ КНЦ ИФ СО РАН); к.х.н. Хуцишвили С. С. (ТГУ им. И. Джавахишвили, Грузия); к. г.-м. н. Каневой Е. В. (ИГХ СО РАН).

В отзывах отмечается, что представленная работа выполнена на хорошем экспериментально-теоретическом уровне с использованием самых современных методов исследования. Автором проведено масштабное комплексное исследование в области невалентных взаимодействий во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметил)карбоксамидов и силатранах, охватывающее очень широкий спектр задач, включающих систематическое изучение природы водородных связей $NH \cdots O=S$, $NH \cdots O=C$ и координационных связей $Si \leftarrow O$ и $Si \leftarrow N$, их взаимосвязи с геометрическими параметрами, спектральными свойствами и энергетическими характеристиками. Все сделанные автором выводы и заключения достоверны, научно обоснованы и хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие супрамолекулярной химии амидов,

содержащих трифторметильную и триметилсилильную группы, соединений гиперкоординированного кремния.

Замечания по автореферату носят характер пожеланий, касающихся учета дальнего действия и дисперсионного взаимодействия при квантово-химическом описании структуры и энергетики ассоциатов, в том числе и образованных за счет водородных связей; недостаточной представленности данных ИК спектроскопии в автореферате; характеристики цепочных супрамолекулярных мотивов, образуемых водородными связями в соединениях, согласно классификации Этер; выбора расчетных методов; топологического анализа водородных связей при помощи программы ToposPro.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области супрамолекулярной и квантовой химии, рентгеноструктурных методов исследования, изучения водородных связей и других невалентных взаимодействий, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области структурной химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- получена новая общая фундаментальная информация в области супрамолекулярной химии, изучающей невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметил)карбоксамидов и силатранах;
- показано, что особенности формирования надмолекулярных структур, образуемых фторированными и кремнийсодержащими амидами и сульфонидами посредством внутри- и межмолекулярных водородных связей, определяются средой (кристалл, раствор, газовая фаза);
- получена фундаментальная информация о влиянии введения атомов фтора и кремния в молекулы амидов на их кислотно-основные свойства, в том числе на протондонорные свойства, спектральные свойства и NH-кислотность;
- установлены геометрические и энергетические характеристики межмолекулярных водородных связей в производных трифламида, трифторацетамида и силиламидами, показано, что учёт суперпозиционной ошибки базисного набора приближает значения расчетной энергии H-комплексов к экспериментальным;
- показано существенное влияние трифлильного фрагмента в амидах и норборненах на геометрические параметры молекул, обусловленное очень сильным электроноакцепторным эффектом трифлильной группы;
- установлены зависимости энергии координационной связи Si←O в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах и Si←N в силатранах, оцененной методом AIM-анализа, от ее длины.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- установлены факторы, определяющие формирование кристаллической структуры производных трифламида, трифторацетамида, кремнийсодержащих амидов, а также соединений с дативной связью Si←O и Si←N;

- впервые установлено, что природа водородных связей в самоассоциатах изученных фтор- и кремнийсодержащих амидов и сульфонамидов носит характер электростатического взаимодействия и относится к типу «закрытых оболочек», в то время как координационное взаимодействие Si←O и Si←N в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах и силатранах, помимо электростатического, имеет характер частичного ковалентного связывания и относится к «промежуточному» типу.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- на основе сопоставления данных рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии и квантовой химии установлены особенности формирования надмолекулярных структур фтор- и кремнийсодержащих амидов карбоновых и сульфоновых кислот в различных средах (кристалл, раствор, газовая фаза);

- получены данные о значительном увеличении NH-кислотности у трифламидных и трифторацетамидных производных по сравнению с нефторированными аналогами, незначительном увеличении NH-кислотности в амидах, содержащих атом кремния у атома азота в кремнийсодержащих амидах, отсутствии влияния триметилсилильной группы в геминальном фрагменте Si-C-N на NH-кислотность амидов;

- показана принципиальная возможность использования полученных результатов для дальнейшего проведения молекулярного докинга амидных структур.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований невалентных взаимодействий в практически полезных амидных структурах, в том числе, фтор- и кремнийсодержащих, в соединениях пентакоординированного кремния;

- для доказательства надмолекулярных структур и исследования строения изученных соединений использованы современные методы: ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, методы квантовой химии, в том числе DFT расчеты и AIM-анализ.

Личный вклад соискателя состоит в определении направления исследований, непосредственном выполнении экспериментальных работ, участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных и рентгеноструктурных данных, а также данных квантовохимических расчетов, подготовке публикаций и формулировке выводов.

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия: 4. Развитие теории строения органических соединений; 7. Выявление закономерностей типа «структура - свойство».

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: формула, примененная для оценки энергии водородной связи больше подходит для оценки энергии образования водородсвязанного комплекса; несмотря на внушительный объем проделанной соискателем работы научная новизна исследований в большей степени обусловлена новизной объектов; соискателю следовало исследовать природу водородных и координационных связей также другими методами помимо AIM анализа.

Соискатель Стерхова И. В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, согласилась с критическими замечаниями.

На заседании 27 сентября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Стерховой И.В. ученую степень доктора химических наук по итогам защиты диссертационной работы, при выполнении которой были решены задачи по систематическому изучению невалентных взаимодействий в многочисленных производных трифторметансульфонамида, трифторацентамида, а также их кремнийсодержащих структурных аналогов и соединений пентакоординированного кремния ((O-Si) хелатов N-(силлилметил)карбоксамидов и силатранов), что вносит существенный вклад в развитие супрамолекулярной химии.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 12 докторов наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из 26 человек, входящего в состав совета, проголосовали: за - 19, против - 1, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., доц.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.



Розенцвейг Игорь Борисович

Арбузова Светлана Николаевна

29.09.2022 г.