

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки

Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
д.х.н.



Иванов А.В.

"27" апреля 2022 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН  
о диссертации Стерховой Ирины Владимировны,  
представленной на соискание учёной степени доктора химических наук  
по специальности 1.4.3 – органическая химия

Диссертация "Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметилкарбоксамидов) и силатранах" выполнена в лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Стерхова Ирина Владимировна работала в должности старшего научного сотрудника в лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В 2003 г. окончила факультет Машиностроительных технологий и материалов Иркутского государственного технического университета по специальности "Материаловедение и технология новых материалов".

В 2006 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему: "Исследование молекулярной и надмолекулярной структуры трифторметансульфонамидов" в Совете по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 003.052.01 при Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

### ВЫПИСКА

из протокола № 182 от 31 марта 2022 г. заседания специализированной секции "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" с

участием членов секции "Физическая химия" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 33 члена (д.х.н. – 10, к.х.н. – 23) специализированной секции "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе к.х.н., с.н.с. Стерховой Ирины Владимировны "Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметилкарбоксаминов) и силатранах".

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ: д.х.н., профессор Кривдин Л.Б., д.х.н., профессор Афонин А.В., д.х.н., профессор Шаинян Б.А.; д.х.н., доцент Розенцвейг И.Б., д.х.н. Беляева К.В.; к.х.н. Кондрашов Е.В., к.х.н. Поздняков А.С., к.х.н. Кузьмин А.В.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: д.х.н., профессор Афонин Андрей Валерьевич, (лаборатория неопределённых гетероатомных соединений, ФГБУН ИриХ СО РАН) и д.х.н., профессор Ниндакова Лидия Очировна (кафедра радиоэлектроники и телекоммуникационных систем Иркутского Национального Исследовательского Технического университета).

Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

Д.х.н., профессор Кривдин Л.Б.: Для всех водородосвязанных мотивов была проведена BSSE коррекция? Насколько учёт суперпозиционной ошибки понижает энергию водородосвязанного комплекса (самоассоциата), образованного мономерными молекулами амидов? В некоторых соединениях у вас содержится йод, а это как известно очень тяжёлый элемент. Для расчёта использовали базис DGDZVP. Почему для расчёта самоассоциатов йодсодержащих амидов и сульфонамидов был выбран именно этот базис? Слайд 26. Почему вы использовали базис V3LYP для расчёта самоассоциатов амидов и сульфонамидов, не содержащих атом йода? Слайд 43. Была получена экспоненциальная зависимость энергии координационной связи от её длины. Можете ли вы объяснить, что такое коэффициент корреляции?

Д.х.н., профессор Афонин А.В.: В общей сложности у вас в работе изучено 61 соединение. Почему не для всех соединений был выполнен РСА?

Д.х.н., доцент Розенцвейг И.Б.: Можно ли сделать выводы о специфическом, особом влиянии трифторметильной группы на прочность и структуру образуемых самоассоциатов в производных трифламида и трифторацетида? Как отличается кислотность изученных вами амидов и сульфонамидов, содержащих трифторметильную группу, от кислотности

других органических соединений? Слайд 25. Почему конформер с N-(1-циклогексил-2-иодэтил)трифторацетамида наименее стабильный? Изучали ли вы методами ИК спектроскопии, РСА и квантовой химии хорошо известный бис(трифторметан)сульфонимид?

Д.х.н. Беляева К.В.: Целью работы является применение и развитие комплексного подхода и изучению водородных и координационных связей. Применялся ли ранее такой подход и что именно сделано вами в этом направлении?

К.х.н. Кондрашов Е.В.: В Вашей работе показано, какие самоассоциаты образуются в инертных средах. Будут ли образовываться подобные самоассоциаты в водных растворах (биомиметических средах)? Можно ли выявить взаимосвязь между способностью к образованию самоассоциатов или внутримолекулярных водородных связей и биологической активностью соединений? Может быть стоит изучать самоассоциацию в водных растворах? Слайд 11. Почему расчетные значения энергии водородной связи в Н-комплексах фтор- и кремнийсодержащих амидах и сульфонамидах выше экспериментальных? Использовали ли Вы другие расчетные методы, кроме DFT?

К.х.н. Поздняков А.С.: В какой среде изучали биологическую активность? Почему в кристалле образуются цепочечные самоассоциаты изученных сульфонамидов, а в растворе, как правило, циклические? Измеряли ли вы размеры самоассоциатов? Можно ли димер, состоящий из двух мономерных молекул, отнести к надмолекулярной структуре соединения? Можно ли для сравнения биологической активности привести данные для других подобных структур?

К.х.н. Кузьмин А.В.: Какова природа водородной связи в изученных вами соединениях? Электростатическая или имеется ковалентная составляющая? Что говорят об этом данные AIM анализа?

В процессе обсуждения диссертации были высказаны следующие **ЗАМЕЧАНИЯ:**

Д.х.н., профессор Кривдин Л.Б.: Следует упростить названия химических соединений и заголовки слайдов.

Д.х.н., доцент Розенцвейг И.Б.: Следует привести на слайдах химические формулы соединений, так как шаро-стержневые модели не всегда понятны.

К.х.н. Кузьмин А.В.: На слайдах 27, 28, 30-32 значение  $\Delta E$  должно иметь знак «-».

По итогам обсуждения диссертации "Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметилкарбоксамидов) и силатранах" **принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

**Актуальность темы.** Невалентные взаимодействия — основа супрамолекулярной химии, изучающей так называемую надмолекулярную структуру вещества, то есть различные гомо- и гетероассоциаты молекул органических соединений, их разнообразные олигомерные образования и супермолекулы. В настоящее время выделяют несколько основных видов невалентных взаимодействий: водородная связь, галогенная связь,  $\pi$ -стэкинг взаимодействия, тетрельные и др.

Наиболее распространенными и хорошо изученными являются супрамолекулярные мотивы, образованные **водородными связями (ВС)**. Наличие в молекуле химического соединения протонодонорного центра (ОН- или NH-группы) обуславливает его способность к образованию как межмолекулярных самоассоциатов, так и водородосвязанных комплексов с другими соединениями. Одним из наиболее широко изученных с точки зрения развития синтетических подходов и изучения биологической активности классом соединений являются **амиды карбоновых и сульфоновых кислот**. Множество работ посвящено исследованию Н-связей в амидных структурах. Однако данные по исследованию процессов водородного связывания во фтор- и кремнийсодержащих амидах и сульфонамидах крайне ограничены. Поэтому исследование конформационного строения, кислотно-основных свойств, надмолекулярной структуры, процессов самоассоциации в кристалле, растворе, и газовой фазе фтор- и кремнийорганических амидов и сульфонамидов, а также соотнесение полученных экспериментальных данных с данными квантовохимических расчетов, представляется **важной и актуальной научной задачей**.

Донорно-акцепторный характер образования водородной связи близок другому виду межатомного взаимодействия — образованию **координационной связи**. Одними из наиболее интересных химических соединений современности, содержащих координационную связь, являются силатраны и (O-Si) хелатные N-силилметиламиды — соединения пентакоординированного атома кремния. Интерес к синтезу и изучению физико-химических свойств и биологической активности данного класса соединений не угасает, все еще остается много пробелов, касающихся изучения их структурных особенностей и особенно оценки энергии координационной связи  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$  в силатранах и  $\text{Si} \leftarrow \text{O}$  в (O-Si) хелатных N-силилметиламидах. Установление геометрических и энергетических характеристик соединений с внутримолекулярной координационной связью ( $\text{Si} \leftarrow \text{N}$  и  $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ ) является **актуальной задачей**.

В настоящей работе для изучения природы, типа и энергии различных внутри- и межмолекулярных невалентных взаимодействий в соединениях, способных к образованию водородных и координационных связей, успешно применен комплексный подход с привлечением данных рентгеноструктурного

анализа, ИК спектроскопии и квантовохимических расчетов, в том числе AIM анализа.

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с планами НИОКТР ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме: «Структурные исследования новых гетероатомных и элементоорганических соединений по данным современных методов спектроскопии и квантовой химии», номер государственной регистрации 121021000264-1. Часть исследований проводилась при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 14-03-31462, № 12-03-31295, № 16-33-00313, № 17-03-00213, № 18-33-00368, № 18-33-20131).

**Цель работы:** Развитие и применение системного экспериментально-теоретического подхода к изучению водородных связей во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, а также координационных связей в соединениях пентакоординированного кремния, в оценке их структурных, спектральных и энергетических характеристик.

**Научная новизна и практическая значимость работы.**

Впервые осуществлено систематическое рентгеноструктурное исследование широкого ряда производных трифторметансульфонамида и трифторацетамида, а также кремнийсодержащих амидов (в том числе образующих координационную связь  $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ ) и силатранов.

Впервые проведено изучение особенностей формирования водородных связей, образованных изучаемыми амидами в кристалле, растворах и газовой фазе. Дана оценка энергии этих межмолекулярных взаимодействий.

Впервые изучены структурные особенности ряда новых силатранов, а также амидов с координационной связью  $\text{Si} \leftarrow \text{O}$ . С помощью анализа методом AIM выполнена оценка энергии координационной связи.

Продемонстрирована универсальность применяемого подхода: комплексное использование экспериментальных и теоретических данных для изучения водородных и координационных связей в изучаемых объектах.

Практическая значимость работы заключается в том, что примененный комплексный подход к изучению водородных и координационных связей в органических соединениях характеризуется универсальностью, простотой использования и позволяет прогнозировать основные свойства соединений, в том числе и энергию связи, основываясь на экспериментальных данных по геометрии молекулярной структуры. Все изучаемые в данной работе соединения являются потенциально фармакофорными субстанциями и могут быть рекомендованы для дальнейшего практического изучения их биологической активности, поэтому предлагаемый подход может быть полезен при использовании даже неспециалистами при проведении молекулярного докинга.

**Личный вклад автора.** Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

**Степень достоверности.** Полученные Стерховой И.В. экспериментальные данные достоверны, выводы объективны и научно обоснованы. Диссертация выполнена на высоком научном уровне с привлечением современных физико-химических методов исследования: ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, квантовохимических расчётов.

**Апробация работы.** По теме диссертации опубликованы 37 статей и тезисы 12 докладов.

Полученные данные представлялись на российских и международных конференциях, в том числе: «17<sup>th</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry», Шанхай, Китай, 2005; 7-ой Всероссийской Конференции «Химия фтора», Москва, 2006; IX Научной школе-конференции по органической химии, Москва, 2006; «17<sup>th</sup> International Symposium on Silicon Chemistry», Берлин, Германия, 2014; «European Symposium on Organic Reactivity», Киль, Германия, 2015; Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016», С.-Петербург, 2016; «V Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» и «Байкальские чтения – 2017», Иркутск, 2017; «Кинетика и механизм кристаллизации», Суздаль, 2018; «14<sup>th</sup> Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging», Бари, Италия, 2018; Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019», Москва, 2019; «VI Научные Чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского», Иркутск, 2020.

Материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в работах, опубликованных соискателем.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

Диссертация отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертация Стерховой И.В., представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, **соответствует специальности 1.4.3 – органическая химия, химические науки**. Она является научно-квалификационной работой, в которой развито новое научное направление в химии фтор- и кремнийорганических амидов и сульфонамидов, а также соединений с внутримолекулярной координационной связью, включающее комплексный подход к изучению невалентных взаимодействий в изученных структурах. Реализованный подход, заключающийся в одновременном применении экспериментальных (рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия) и теоретических (квантовохимические расчеты) методов

анализа, вносит существенный вклад в решение задачи установления закономерности «структура-свойство» для новых химических соединений: производных трифламида и трифторацетамида, кремнийсодержащих амидов, а также соединений с дативной связью  $\text{Si} \leftarrow \text{O}$  и  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ .

Диссертация "Невалентные взаимодействия во фтор- и кремнийсодержащих амидах карбоновых и сульфоновых кислот, в (O-Si) хелатах N-(силилметилкарбоксамидов) и силатранах" Стерховой Ирины Владимировны рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия в диссертационном совете 24.1.165.01 (Д 003.052.01) при ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Заключение принято на заседании специализированной секции "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" Ученого совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

На заседании присутствовали 33 члена специализированной секции.

**Результаты голосования:** "за" – 33, "против" – нет, "воздержалось" – нет.  
(протокол № 182 от 31 марта 2022 г.)

Заместитель председателя специализированной секции  
"Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений"  
Учёного совета Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского  
СО РАН д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории  
непредельных гетероатомных соединений  
ФГБУН ИрИХ СО РАН

Беляева К.В.

Секретарь специализированной секции  
"Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений"  
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории  
непредельных гетероатомных соединений  
ФГБУН ИрИХ СО РАН

Никитина Л.П.