

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Архипова Сергея Григорьевича “Получение сокристаллов и солей аминокислот с органическими кислотами и сравнение их структуры и свойств со структурами и свойствами исходных компонентов”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела»

Актуальность темы. Работа направлена на решение научной фундаментальной проблемы – создание физико-химических основ направленного синтеза новых органических соединений – смешанных кристаллов малеатов аминокислот с заданным дизайном и прогнозируемыми физическими свойствами. Многие смешанные кристаллы на основе аминокислот обладают нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими и другими полезными свойствами и соответственно перспективны в качестве новых оптических и пьезоэлектрических и др. материалов. Актуальность работы несомненна ввиду важности этого класса соединений с точки зрения их использования в разнообразных сферах современных технологий. В связи, с чем поставленные в работе **цели исследования** – получение смешанных кристаллов аминокислот и сравнение их структуры и свойств со структурами и свойствами исходных компонентов – представляется обоснованным, а их решение вносит фундаментальный вклад в развитие структурной химии органических соединений в условиях переменных термодинамических параметров (Т и р).

Цель в значительной степени достигнута автором, благодаря квалифицированно организованным фундаментальным исследованиям, начиная от разработки нового подхода к синтезу новых смешанных молекулярных фаз, их характеристики методами порошковой рентгеновской дифракции, термического анализа, рамановской и ИК-спектроскопии вплоть до определения кристаллической структуры и исследования по монокристалльным данным структурного и фазового поведения этих смешанных кристаллов при изменении термодинамических условий – температуры и давления. То есть работа направлена на изучение реакции структуры в условиях переменных параметров и выявление закономерностей «состав – структура – свойство (термическое расширение, сжимаемость)», определяющих зависимость свойств кристаллов от их состава, молекулярного строения и условий синтеза с целью создания материалов, характеризующихся оптимальными функциональными параметрами.

Новизна и достоверность полученных результатов и выводов работы. Диссертация посвящена разработке подхода к получению новых смешанных кристаллов аминокислот, их характеристики и исследованию свойств в сопоставлении со структурой и свойствами исходных компонентов. Автором разработан новый подход к получению смешанных кристаллов аминокислот; в результате автором получено 14 новых фаз, для восьми из них выращены монокристаллы и определены кристаллические структуры, несколько фаз структурно изучено в функции от температуры и давления. Изучены и сопоставлены структурные мотивы в полученных структурах с мотивами в структурах исходных компонентов при нормальных условиях и при варьировании температуры и давления, измерены нелинейно-оптические и механические свойства некоторых кристаллов.

К основным результатам, характеризующим новизну данного исследования, необходимо отнести следующее:

1. Разработанный новый подход к получению смешанных кристаллов включает в себя два метода кристаллизации: совместное растирание исходных компонентов и получение монокристаллов методом медленного испарения растворителя с применением некоторых модификаций. На первом этапе в неравновесных условиях могут образовываться метастабильные смешанные кристаллы, а при медленном испарении образуются термодинамически стабильные смешанные кристаллы. Использование данной комбинации методов кристаллизации применено для системы "L-норвалин - малеиновая кислота", в которой при разных условиях кристаллизации образуются разные продукты.
2. Впервые на воздухе выращены хорошо ограненные кристаллы L-серина с L-аскорбиновой кислотой. В структуре L-норвалиния L-норвалина, расшифрованной автором, впервые обнаружен димерный катион. На основе анализа расшифрованных структур и литературных данных выявлен мотив $C^2_2(12)$, характерный для малеатов аминокислот. Обнаружена устойчивость данного структурного мотива при изменении температуры и давления. Методами РСА и КР при низких температурах детально исследованы кислый малеат L-сериния и смешанный кристалл L-сериния с L-аскорбиновой кислотой.
3. При высоком давлении обнаружены и исследованы новые полиморфные модификации кислого малеата L-сериния и L-сериния с L-аскорбиновой кислотой.
4. Для ряда полученных в работе соединений выявлен эффект генерации второй гармоника, обнаружено резкое различие пластических свойств кислого малеата L-лейциния и кислого малеата L-изолейциния гидрата.

Основные достижения работы. Помимо одного из основных достижений, о котором уже говорилось выше – разработки нового подхода к получению смешанных кристаллов аминокислот – отметим также, что как указано в заключении, статья с описанием этого подхода была скачана с сайта более 1700 раз, что, несомненно, говорит, по-видимому, о практическом интересе к разработанному подходу – хотелось бы подчеркнуть еще некоторые структурные достижения работы:

1. Базируясь на оригинальном материале по расшифровке структур и литературных данных смешанных кристаллов малеатов аминокислот, в данной работе впервые обобщены структурные данные и выделены общие закономерности их строения – в частности, наличие мотива $C^2_2(12)$, характерного для малеатов аминокислот, и его сохранение при фазовом переходе под воздействием давления.
2. Для динамической кристаллохимии фундаментальным является ювелирное исследование одних и тех структур в экстремальных условиях – под воздействием и температуры и давления. Автор вывел структурный механизм анизотропии термического расширения вплоть до сжатия по отдельным направлениям, обусловленный анизотропным расширением сохраняющихся водородных связей. Особенно важно выявление структурного механизма и генетической преемственности фаз в процессе фазового перехода под давлением, обусловленного разворотом группы, что привело к разрыву двух водородных связей и образованию двух новых – механизм переключения связей – структурно очень продуманная и красивая интерпретация.
3. Удивительным представляется результат по исследованию пластических свойств кислого малеата L-лейциния и кислого малеата L-изолейциния гидрата. Обнаружено резкое различие в свойствах: монокристалл кислого малеата L-лейциния обладает аномально высокой пластической деформацией, он способен выдержать изгиб практически на 180° , в то время как кристаллы кислого малеата L-изолейциния гидрата являются хрупкими.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Основные результаты, представленные в диссертации, обеспечиваются использованием в качестве объектов исследования полученных малеатов аминокислот и комплексом взаимодополняющих методов исследования, выполненных на современном оборудовании (рентгенофазовый, рентгеноструктурный при низких температурах и давлениях, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния при комнатной и низких температурах и др.). Особо хочется отметить высокий уровень рентгеноструктурных исследований в экстремальных условиях и корректную интерпретацию этих результатов. На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают. Выводы работы адекватно отражают ее содержание, в целом, обоснованы надежными экспериментальными результатами. Новый подход к получению смешанных кристаллов аминокислот может быть рекомендован для получения других органических соединений, в частности в ИВС РАН, ИХС РАН, в Институте химии СПбГУ и др. организациях.

Практическая значимость полученных автором результатов. Предложенный автором подход к получению смешанных кристаллов аминокислот в виде монокристаллов может быть использован для получения монокристаллов других органических соединений. Реализация описанных методик возможна посредством ресурсов имеющихся практически в любой лаборатории, поэтому их использование перспективно даже для тех групп исследователей, в которых основным направлением исследований не является получение монокристаллов. Практически важны структурные данные, депонированные в международные базы данных, такие как Кембриджская база структурных данных. Хотелось бы добавить, что данные, полученные в ходе выполнения диссертации, дополняют базы данных коэффициентов сжимаемости, коэффициентов термического расширения и базу данных нелинейно-оптических материалов.

Содержание диссертации. Диссертация С.Г. Архипова состоит из введения, шести глав, заключения и выводов. Работа хорошо структурирована, логично построена. После обзора литературы и методов получения и исследований (гл. 2) последовательно излагаются результаты исследований. Шестая глава посвящена исследованию свойств – генерации второй гармоники и пластической деформации.

Диссертация изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 48 рисунков. Библиографический список насчитывает 184 наименования.

Вопросы, пожелания, замечания. Однако, несмотря на имеющиеся многочисленные достоинства работы, при прочтении диссертации возникают некоторые вопросы, имеются также пожелания и замечания, возможно благодаря интересу ко многим результатам работы.

1. Терминология. Хотелось бы обсудить термин «сжимаемость», обозначающий относительное изменение длины – величина dl/l , %, судя по обозначению оси ординат. Автор использует этот термин при исследовании структуры и под воздействием давлений (глава 5), и под воздействием температур (глава 4), не делая различий, что нельзя считать удачным решением для описания этих воздействий, тем более что оси рисунков 35 и 40 противоречат этому (см. ниже). Заметим также, что во введении и заключении появляется термин «термическое расширение».

Традиционно принято использовать при исследовании структурных изменений под воздействием давления и температуры, производные от изменения длины по переменному параметру (dp , dt) – коэффициент сжимаемости обозначается $\beta_l = 1/l \times dl/dp$, где l – любой

структурный параметр (параметр решетки, длина и угол связи и т.д.), изменение же структурных параметров под воздействием температуры называется коэффициентом термического расширения и обозначается $\alpha_l = 1/l \times dl/dt$.

Надо сказать, что, несмотря на антиподобие воздействия температуры (подразумевается нагревание) и давления на кристаллическую структуру, природа их различна. Заметим, что это и наблюдается, если сравнить графики для $1_L\text{-SerH}^+_M^-$ под воздействием температуры (рисунке 35, интервал 100–300 К) и давления (рисунок 40, 0–5 ГПа): при нагревании структура расширяется вдоль осей тензора 22 и 33 (вдоль b) и сжимается – отрицательное расширение вдоль оси тензора 11, близкой к оси a $1_L\text{-SerH}^+_M^-$ (рисунок 37); под давлением структура сжимается вдоль всех осей тензора.

2. Выводы. Формулировка второго вывода, в отличие от третьего, представляется не очень удачной из-за излишней общности – именно гетеромолекулярные мотивы следует ожидать в смешанных кристаллах. Это скорее предположение, учитывая, что структуры не всех новых фаз расшифрованы.

3. Глава 3, п. 3.1, рис. 4 и текст к нему. Приведены дифракционные картины и кривые ДСК для образцов L-Cys_{мал} H₂O_{растирание} и Dl-Cys_{мал} H₂O_{растирание}. В тексте сказано и видно на рисунке 4, что образец L-Cys_{мал} H₂O_{растирание} содержит незначительные но отчетливые пики примеси (L-цистеина и малеиновой кислоты) в отличие от однофазного образца Dl-Cys_{мал} H₂O_{растирание}, однако различие в фазовом составе этих образцов не проявляется на кривых ДСК – они совпадают. Относительно экзоэффекта на обеих кривых ДСК – автор предполагает, что экзоэффект на кривых этих образцов может быть обусловлен наличием аморфной фазы в образцах, которая и кристаллизуется. Однако в приложении 1, рис. 6, на дифрактограмме L-Nle_{мал} H₂O_{растирание} обнаруживается рентгеноаморфное гало, а на кривой ДСК экзоэффект отсутствует. Как автор это интерпретирует? И как это согласуется с предыдущими рассуждениями?

4. Глава 4, стр. 107. Сказано «были проведены с 295 К до 100 К с шагом 25 К» – как это было возможно, если с таким шагом указанный интервал пройти полностью нельзя. Та же глава, стр. 108 – автор говорит, что сбор данных при разных температурах проводился от разных кристаллов. Понятно, что молекулярные кристаллы разлагаются под действием рентгеновского излучения, однако, возникает вопрос, как автор гарантирует надежность своих данных, и оправданы ли в таком случае построения температурных зависимостей разных структурных параметров? Проводился ли контроль или калибровка?

5. Глава 4, таблица 19. Почему не приведены ошибки определения длин и углов связей?

6. Глава 5, рисунок 40а. Представляется, что количества точек (4 точки) недостаточно для аппроксимации квадратичной зависимостью – необходимо уточнить три коэффициента.

7. Оформление работы. В целом диссертационная работа оформлена хорошо, однако, к сожалению, диссертация содержит большое количество опечаток, что несколько портит общее впечатление от работы. Нумерация рисунков, начиная с 32, не совпадает со ссылками на них – в тексте пропущен рисунок 32. В приложениях 1, 2, 3 неудачны подписи к рисункам, что затрудняет восприятие.

Впрочем, отмеченные недостатки не снижают высокого качества исследования, они не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации, описанные выше, и на общее благоприятное впечатление от работы, выполненной на высоком научном

уровне известной Новосибирской кристаллохимической школы современных методов синтеза и структурных исследований под давлением.


Резюме. Подводя общий итог, необходимо сказать, что изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования с перспективно поставленной и решенной задачей. Хотелось бы отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных описанию структур малеатов аминокислот, обобщение структурных данных и выявление закономерностей сделано именно в данной работе. Новые научные результаты, полученные диссертантом, оригинальны, обладают научной новизной и практически значимы, демонстрируют существенный вклад в структурную химию молекулярных соединений, кристаллохимию переменных температур и давлений и химию твердого тела. Все это характеризует соискателя как сложившегося исследователя, умеющего самостоятельно ставить и решать сложные задачи.

Автореферат отражает основное содержание диссертации, содержит обоснованные выводы и рекомендации, отвечает требованиям ВАК РФ. Диссертация написана хорошим литературным языком, в целом аккуратно оформлена, С.Г. Архиповым опубликовано 4 статьи по теме диссертации в рецензируемых журналах, входящих в список рекомендованных ВАК изданий, результаты апробированы на международных и всероссийских научных конференциях с опубликованием тезисов докладов.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости диссертация соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (ред. от 30.07.2014), а ее автор, Архипов Сергей Григорьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,
Заведующая лаб. структурной химии оксидов,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт
химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской
академии наук (ИХС РАН)

 /Р.С. Бубнова/

Бубнова Римма Сергеевна
199034, наб. Макарова, 2, ИХС РАН
e-mail: rimma_bubnova@mail.ru
Факс: (812) 328-22-41
Раб. телефон (812)328-85-72
Моб. телефон 8 (981)181-32-62

