

О Т З Ы В

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", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00. 21 – химия твердого тела.

Современное общество ставит перед химией задачи по созданию новых материалов, обладающих теми или иными заданными свойствами, которые в дальнейшем могли бы найти практическое применение в самых разнообразных областях. Одним из перспективных направлений современного материаловедения является замена неорганических материалов органическими. Так, например, молекулярные кристаллы могут быть применены в нелинейной оптике, в качестве датчиков при создании элементов интегральной оптики, могут служить основой при конструировании молекулярных компьютеров и т.п. Однако переход от неорганических материалов к органическим не возможен без понимания взаимосвязи между строением органических молекул и строением формируемых на их основе кристаллов, без детального исследования свойств молекулярных кристаллов, их поведения при различных условиях.

Диссертационная работа Архипова Сергея Григорьевича ориентирована на получение смешанных кристаллов аминокислот и исследования их свойств. Эти соединения являются хорошими модельными объектами для изучения методик синтеза смешанных кристаллов и анализа структур, поскольку в молекулах могут присутствовать как гидрофильные, так и гидрофобные группы, наличие amino- и карбоксильной групп, а также других функциональных групп в боковых радикалах (-ОН, -SH) способствует образованию нескольких типов водородных связей, увеличивает вероятность образования смешанного кристалла и приводит к большому структурному разнообразию образующихся соединений.

Сокристаллизуя аминокислоты с органическими кислотами или основаниями, можно получить характерные для аминокислот мотивы водородных связей (например цепочки «голова к хвосту») в различных кристаллических окружениях, либо наоборот выявлять факторы, которые приводят к разрушению этих мотивов в результате формирования смешанного кристалла.

С другой стороны, многие из смешанных кристаллов аминокислот обладают важными физическими свойствами о которых говорилось выше, являются перспективными в качестве нелинейно-оптических или пьезоэлектрических материалов.

В связи с выше сказанным диссертационная работа Архипова Сергея Григорьевича, направленная на разработку методов кристаллизации молекулярных комплексов аминокислот и исследование их свойств, безусловно, является актуальной.

Диссертация изложена на 173 страницах и состоит из введения, шести глав, в которых автор делает анализ литературы, представляет и обсуждает полученные результаты и приводит экспериментальные данные, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 184 источника и приложения.

В первой главе автор приводит литературные данные, касающиеся, в основном, методов кристаллизации молекулярных комплексов, а также рассматривает основные методы исследования кристаллов молекулярных комплексов при внешних воздействиях. Выбор темы литературного обзора закономерен.

Глава 2 – экспериментальная часть, содержит достаточно подробное описание всех используемых автором методов, приборного оборудования и программного обеспечения. Единственным

замечанием к данной главе является отсутствие описания процедуры модификации стекла, на котором проводилась кристаллизация в капле. Данное описание необходимо, поскольку автор в дальнейшем в разделе 3.2 обращает внимание на важность этого параметра. Наличие описания процедуры модификации тем более необходимо, так как автор использует не вполне стандартизованные соединения, такие как свечной парафин и герметизирующую пленку Parafilm.

Главы 3-6 посвящены обсуждению полученных результатов.

В работе предложен алгоритм, комбинирующий ряд ранее известных приёмов кристаллизации, для воспроизводимого и устойчивого получения монокристаллов смешанных кристаллов девяти аминокислот. Описанный алгоритм состоит из процедуры скрининга возможности образования смешанного кристалла с последующей кристаллизацией методом медленного испарения (использование капли на модифицированной поверхности) с разделением стадии зарождения и роста кристаллов.

С использованием предложенного подхода автору удалось получить 14 новых смешанных кристаллов аминокислот, в том числе, 8 в виде монокристаллов хорошего качества. В структуре кислого малеата L-норвалиния L-норвалина был впервые обнаружен дикатион L-норвалина L-норвалиния типа A...A+. В результате кристаллохимического анализа структур, полученных в настоящей работе, был выделен мотив $C^2_2(12)$, характерный для малеатов аминокислот, и показана его устойчивость при изменениях структуры при варьировании температуры и давления. Впервые детально исследованы структуры кислого малеата L-сериния и сокристалла L-серина с L-аскорбиновой кислотой методом РСА и КР при низких температурах. Получены и расшифрованы структуры новых полиморфных модификаций высокого давления для структур кислого малеата L-сериния и сокристалла L-серина с L-аскорбиновой кислотой, проведено сравнение влияния экстремальных условий на смешанные кристаллы и на исходные компоненты. Впервые проведено сравнение поведения смешанных кристаллов с поведением исходных компонентов при изменении внешних условий. Выявлен эффект генерации второй гармоники рядом полученных в работе соединений, обнаружено радикальное различие пластических свойств кислого малеата L-лейциния и кислого малеата L-изолейциния гидрата.

В целом, представленное в диссертации исследование выполнено на высоком научном уровне, полученные результаты и интерпретация экспериментальных данных не вызывают сомнения.

К сожалению, в целом очень хорошая работа не лишена ряда недостатков, касающихся, в основном, представления полученных результатов. Как уже отмечалось выше, нет описания процедуры обработки стеклянной поверхности. В связи с чем остается не ясным, что автор подразумевает под термином «модификация поверхности стекла»? Начиная с рисунка 33 на стр. 104 нумерация рисунков в тексте не совпадает с нумерацией в подписях к рисункам. Сами подписи зачастую не информативны. Например, чему соответствуют стрелки на рисунке 38, стр.120 на кривой, соответствующей КР спектру при 120 К не ясно ни из текста, ни из подписи к рисунку. Зачастую, при наличии на рисунке нескольких панелей, дается лишь общая подпись. В ряде случаев рисунки мелкие, и, например, понять где закрашенные, а где не закрашенные ромбы и квадраты невозможно (например, рисунок 40, стр. 125). На рисунке 4 (стр. 60) автор для сравнения приводит ИК-спектр полученных соединений в сравнении с исходными. При этом спектры даны в разных масштабах на площади в несколько квадратных сантиметров. Информативность таких рисунков очень низкая, имело смысл вынести эти рисунки в приложение и представить панели в и г рисунка 4 на отдельных страницах.

Список принятых сокращений состоит из двух строк ПГС и РСА (кроме расшифровки названий полученных соединений). При этом если ряд сокращений широко используются и понятны

специалистам (KDP, ГВГ), то такая аббревиатура как МНВА, МНА, NPAH может поставить в тупик даже подготовленного читателя.

Все это снижает общее впечатление от представления работы, однако приведенные замечания носят технический характер и не влияют на полученные результаты.

Полученные Архиповым Сергеем Григорьевичем результаты могут быть использованы в химических институтах и лабораториях учебных заведений (в Институте химии твердого тела УрО РАН, в Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, в Институте прикладных проблем физики ИАН РА, на факультете естественных наук Новосибирского национального исследовательского государственного Университета, на химических факультетах МГУ им. М.В. Ломоносова, и Санкт-Петербургского государственного университета, а также в других научных и учебных заведениях) как для проведения дальнейших фундаментальных исследований, направленных на изучение физико-химических свойств кристаллов аминокислот и их солей, так и для целенаправленного синтеза соединений, перспективных с точки зрения применения в качестве нелинейно-оптических или пьезоэлектрических материалов.

Выводы обоснованы и соответствуют представленному материалу. Автореферат и имеющиеся публикации в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Постановка исследования, использованные методы и полученные результаты свидетельствуют о высокой квалификации автора. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней...» так как является важным систематическим исследованием, в ходе которого решена задача по поиску новых подходов к получению новых фаз смешанных кристаллов аминокислот, впервые получен ряд их монокристаллов и исследованы их структуры и свойства, в том числе при переменных температурах и давлениях, что открывает новые перспективы в синтезе соединений и материалов с широким спектром интересных, практически значимых свойств, а Архипов Сергей Григорьевич, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 «химия твердого тела».

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук (ИХБФМ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8. Тел. (383) 363-51-82, E-mail silnik@niboch.nsc.ru

Д.х.н., ст.н.с., зав. лаб. Органического синтеза ИХБФМ СО РАН

Сильников Владимир Николаевич

Д.х.н., ст.н.с.,

Подпись Сильникова В.Н. заверяю

Ученый секретарь ИХБФМ СО РАН, к.х.н.

Сильников В.Н.

Пестряков П.Е.

