

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Володина Александра Дмитриевича

«Кристаллическая структура элементоорганических соединений с низкой температурой плавления», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. — «Физическая химия»
(химические науки)

Кристаллизация соединений в условиях отличных от нормальных является областью интереса для многих кристаллохимиков, поскольку позволяет детально изучить пространственное строение ряда молекул, которые принципиально важны для развития представлений о химической связи или межмолекулярных взаимодействиях. Среди успешных исследований такого рода можно упомянуть работы Липскомба (строение боранов, газообразных при комнатной температуре) или работы Р. Безе, изучавшего совместные кристаллы соединений, которые являются соответственно газами и жидкостями в обычных условиях. Диссертационное исследование А.Д. Володина во многом продолжает эти работы отчасти на ином, более высоком уровне. При выполнении работы диссертант посвятил свое внимание области элементоорганических соединений, главным образом, кремнийорганических. Связи между основными элементами группы 14 и основными элементами второго периода (С, N, O) характеризуются низкой величиной барьера вращения и поэтому молекулы многих элементоорганических соединений отличаются повышенной молекулярной подвижностью, что частично объясняет их низкие температуры плавления. Исходя из этого, соединения 14 группы самые простые по своему строению являются жидкостями при комнатной температуре, и детальная информация об их строении не может быть получена без применения специальных методик кристаллизации. Развитие таких методик для использования их для элементоорганических соединений и получение новой информации о их молекулярной и кристаллической структуре является *актуальной* задачей современной кристаллохимии.

Диссертационное исследование А.Д. Володина как раз и посвящено применению методик кристаллизации в тонкостенных капиллярах, с использованием низкотемпературных устройств поставляемых для охлаждения кристаллов в условиях рентгенодифракционных экспериментов. По сути, процесс такой кристаллизации сходен с зонной плавкой. Основные сложности – добиться зародышеобразования для роста кристаллической фазы и поддерживать условия близкие к равновесным, иначе произойдет стеклование исходно жидкого образца или рост поликристаллической массы. Для того, чтобы вырастить монокристаллы диссертант описывает и использует две основные методики, что позволяет утверждать, что работа является *практически значимой* в области рентгенодифракционных исследований. Результаты своих методических изысканий помогли диссертанту впервые получить структурные данные для 15 новых кремний-, германий и галлийорганических соединений. Кроме этого, удалось обнаружить и

исследовать новую кристаллическую фазу октаметилциклотетрасилосана и изучить структурные превращения его молекулы при фазовом переходе. Все это составило *научную новизну* диссертационного исследования.

Структура диссертации А.Д. Володина стандартна: текст состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, а также раздела посвященного результатам, выводам и приложения, содержит 70 рисунков и 3 таблицы. Список литературы насчитывает 124 статьи. Изложение материала отличается краткостью и обилием иллюстративного материала. Вследствие этого, больших затруднений в чтении диссертации и понимании изложенного там материала не возникло. Таким образом, следует дать краткую характеристику основным разделам работы.

Во введении диссертантом сформулированы цель, основные задачи работы, ее актуальность, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, обоснован выбор объектов и методов исследования. Большим достоинством работы является ее структурированность и грамотный научный язык. Рецензируемая работа обладает хорошей логикой изложения и интерпретацией научного материала. Наибольшую теоретическую значимость для структурной химии и кристаллохимии должны иметь молекулы с малым числом атомов, не содержащие объемных заместителей при атомах кремния, германия и галлия, что минимизирует влияние стерического отталкивания на их структуру. Выбранный А.Д. Володиным ряд соединений в основном отвечает данному критерию. С другой стороны, работа с образцами таких соединений может быть трудоемкой, поскольку они могут быть неустойчивы к влаге воздуха и загрязнены продуктами гидролиза, а также являются жидкостями при комнатной температуре, что затрудняет рост монокристаллов в «автоматическом» режиме и требует использования более сложных методик. Большинство соединений, исследованных диссертантом (кроме одного силанола), не содержат групп являющихся донорами атомов водорода (амино- или гидроксильных) и поэтому соответствующие кристаллические упаковки могут быть стабилизированы только достаточно слабыми межмолекулярными взаимодействиями, из которых наиболее прочным является слабая водородная связь C-H...O. Для оценки энергии стабилизации кристаллической структуры (энергии кристаллической решетки) в работе использованы квантовохимические расчеты в кластерном приближении (метод «энергетических каркасов») исходя из полученных в рентгенодифракционных исследования атомных координат и параметров ячеек. Несмотря на использование параметризации данный метод достаточно хорошо подходит для расчета энергии кристаллической решетки в широком ряду кристаллических структур. Поэтому неудивительно, что метод «энергетических каркасов» использован не только для анализа структурных данных, полученных в ходе выполнения диссертации, но и кристаллических структур, информация о которых опубликована в литературе и содержится в КБСД. Исходя из изложенного, выбор **методов и подходов** для анализа структурных данных проведен **адекватно** природе изученных соединений и сформулированным задачам.

Первая глава диссертации является обзором литературных данных посвященная описанию как самих методик роста монокристаллов непосредственно в области проведения рентгенодифракционного эксперимента, так и строения соединений, изученных с их помощью.

Во второй главе описаны основные результаты, полученные в ходе выполнения работы. Соединения сгруппированы по определенным признакам и для описания каждой группы выделен отдельный подраздел, в котором основное внимание уделено рассмотрению общей конфигурации и некоторых особенностей молекулярной структуры. Само описание выполнено кратко, без большого числа подробностей. Следует отметить, что для многих соединений исследования проводились при разных температурах, наличие или отсутствие каких-либо изменений структуры также отмечено.

В разделе 2.1 описано создание собственной установки для кристаллизации *in situ*. Там же отмечается, что стоимость собственной установки в десятки раз ниже стоимости коммерческого устройства, но требует больших усилий по проектированию и разработке, а также подготовке механической части и калибровке.

В разделе 2.2 описана кратко разработка методик кристаллизации *in situ* соединений, обладающих высокой вязкостью в жидком состоянии вблизи температуры плавления.

В разделе 2.3 описано строение двух силоксанов, двух силоксанолов, восьми органосилоанов, двух органогерманов и галлийорганической ионной жидкости (15 соединений). Отмечу, что для соединения октаметилциклотетрасилоксан (1.11) и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан-3-ол (2.2) были обнаружены фазовые переходы. В свою очередь винилтриметоксисилан (2-9) при 100К сильно разупорядочен, что обычно свидетельствует о наличии фазового перехода типа «порядок-беспорядок» при более низких температурах. Отмечу, что каждое соединение изучалось при нескольких температурах, как минимум при температуре кристаллизации и 100К.

Более содержательны **разделы 2.4-2.6**, поскольку в них рассмотрены более частные вопросы такие как фазовые переходы в октаметилциклотетрасилоксане, квантовохимическое моделирование реакции образования карбена из изученного в диссертации $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$, поиск корреляций между физико-химическими параметрами галогенсодержащих, металло- и элементоорганических соединений и особенностями их молекулярной структуры. Среди этих разделов наиболее интересны 2.4 и 2.6.

В разделе 2.4 описано многотемпературное исследование структуры октаметилциклотетрасилоксана имеющего важное практическое значение. Само исследование фазового перехода является сочетанием традиционного подхода (анализа параметров ячейки и атомных координат) с более современным квантовохимическим моделированием. Диссертант пытается анализировать как параметры атомных смещений, так и смещения молекул как целого используя метод молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера и расчеты фононного спектра. В ходе исследований показано, что в случае

гибкой молекулы эти методы позволяют достичь весьма приблизительного согласия с экспериментальными параметрами атомных смещений, при этом воспроизвести величину возможного энергетического барьера фазового перехода не удалось. Наиболее удачно показал себя метод молекулярной метадинамики, позволивший получить реалистичную траекторию процесса фазового перехода и значение его энергетического барьера.

Наличие литературных данных о параметрах ячеек и атомных координатах вместе с собственноручно полученными результатами (**раздел 2.6**) вдохновило диссертанта попытаться найти взаимосвязь между величинами различных молекулярных параметров и физико-химическими характеристиками молекул (прежде всего температурой плавления). Температура плавления зависит не только от энергии кристаллической решетки, но и от молекулярной подвижности (конформационной энтропии). Исходя из этого, обнаружение таких корреляций наиболее вероятно для жестких молекул близких по строению. Тем не менее, диссертант сопоставил температуры плавления, энергию кристаллической решетки с величинами молекулярного объема и площади поверхности молекул. Значимые корреляции обнаружены между энергией кристаллической решетки с одной стороны и величинами молекулярного объема и площади поверхности молекул, что выглядит логичным учитывая, что за стабилизацию кристаллической решетки в изученной совокупности кристаллических структур отвечают в основном взаимодействия Н...Н, С...Н и С-Н...О. В случае температуры плавления ситуация сложнее и однозначно интерпретируемой корреляции с чем-либо не обнаружено. При этом, всю совокупность точек можно разбить на несколько кластеров в которых определённая зависимость между температурой плавления и параметрами молекул угадывается, но тоже не является однозначной.

Некоторым отклонением от общей схемы диссертационных исследований является **раздел 2.5**, в котором рентгенодифракционные данные использованы для моделирования стадий реакции образования карбена. Несмотря на важность моделирования всех возможных путей данной реакции (что и было сделано в диссертации) наиболее важным является демонстрация факта, что связь F_2C-Br подвержена влиянию кристаллической упаковки вследствие образования взаимодействий $C-H...Br$.

В главе 3 детально описана экспериментальная часть работы.

Таким образом, диссертация является примером целостного исследования, использующего актуальную на сегодняшний день научно-методологическую базу, что позволило внести заметный вклад в кристаллохимию элементоорганических соединений. Вместе с тем, следует сделать несколько частных замечаний:

1) стр. 64 «Расстояние между гидроксильными атомами кислорода составляет 2.717(5)–2.779(6) Å, расстояние между гидроксильным атомом водорода и атомом кислорода соседней молекулы, с которым образована водородная связь, составляет 1.987(4)–2.041(4) Å.»

Чем обусловлена, меньшая погрешность расстояния O...H, по сравнению с O...O? Атомы водорода уточнялись объективно? Обычно при объективном уточнении атомов H погрешности в сотых.

2) стр. 71 «Молекулы в кристалле связаны в основном за счет взаимодействий H...H, H...Cl и H...O. Самым сильным из них является взаимодействие Cl-H1B...O3. Расстояние между атомами углерода и кислорода составляет 3.332(3) Å, а между атомами водорода и кислорода – 2.338(2) Å. Атомы хлора не образуют сильных взаимодействий (кратчайшее расстояние Cl...H составляет 3.0839(8) Å), а их взаимное расположение в кристалле исключает образование галогеновых связей.»

Чем вызвана столь высокая точность в определении расстояний H...O и H...Cl? Атомы водорода уточнялись объективно? Обычно при объективном уточнении атомов H погрешности в сотых.

3) стр. 71 «...а их взаимное расположение в кристалле исключает образование галогеновых связей.»

Необходимо представить геометрические характеристики, чтобы сделать такое заключение.

4) стр.76-77. При изучении разупорядоченного винилтриметоксисилана (2-9), авторы делают заключение, что «...фазовый переход в кристалле винилтриметоксисилана возможен при температуре не сильно ниже 100 К.» Однако при исследовании разупорядоченного гексаметоксидисилана (стр.81), такое заключение отсутствует. Почему?

5) Раздел 2.6, Неясно как рассчитывался молекулярный объем и энергия решетки? Эта информация появляется только в экспериментальной части.

6) Отсутствуют коэффициенты корреляции для закономерностей на Рис.68.

В целом замечания носят локальный характер и не умаляют достоинства работы.

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Материалы диссертации отражены в 3 статьях в научных журналах, индексируемых WoS и Scopus, 5 тезисах докладов научных конференций. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. – физическая химия в пунктах: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; 11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях

потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.

По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной задачи, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертационная работа А.Д. Володина отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 28.08.2017).

Автор Володин Александр Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки).

Доктор химических наук

Фукин Георгий Константинович

Дата: 26.09.2022

Почтовый адрес: 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Телефон: 8 (831) 462-77-09

Адрес электронной почты: gera@iomc.ras.ru

Организация – место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, сектор рентгенодифракционных исследований

Должность: ведущий научный сотрудник, руководитель сектора

Web-сайт организации: www.iomc.ras.ru

Подпись Фукина Г.К. заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН



к.х.н. Шальнова К.Г.