

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

Актуальность работы

Элементоорганические соединения 13 и 14 групп широко используются в органической и элементоорганической химии, а также как предшественники функциональных материалов. Зачастую эти соединения являются жидкостями при комнатной температуре, вследствие чего изучение их строения в кристалле затруднено. Поскольку рентгеноструктурные данные несут ключевую информацию о строении, решением этой проблемы является кристаллизация *in situ* непосредственно в дифрактометре, разработка методик которой является кропотливым и нерутинным исследованием. Кроме того, сам процесс кристаллизации *in situ* является трудоемким из-за необходимости тщательного подбора условий кристаллизации для получения монокристаллов. Количество структур элементоорганических соединений, полученных с применением этого метода, весьма ограничено, т.к. не все методики подходят для определенных типов соединений. Поэтому, разработка и усовершенствование методик кристаллизации *in situ* является необходимым фактором для развития химии элементоорганических соединений, включая соединения 13 и 14 групп, что отражает **актуальность** представленной работы, которая вносит существенный вклад в совершенствовании метода кристаллизации *in situ* для элементоорганических соединений с низкой температурой плавления (от 0 °С и ниже).

Степень разработанности темы исследования.

Методы кристаллизация *in situ* для органических соединений известны относительно давно, но они, как правило, немногочисленны и достаточно трудоемки, а разработка новых все еще продолжается. Более вязкие и менее устойчивые элементоорганические соединения с низкой температурой плавления, по сравнению с их органическими аналогами, часто не способны к равновесной кристаллизации из жидкого состояния. Из-за недостатка данных о кристаллической структуре подобных элементоорганических соединений квантово-химические расчеты их физико-химических свойств крайне затруднены. Известные методы кристаллизации элементоорганических соединений *in situ* подразумевают использование дорогостоящего оборудования (например, систему эллиптических зеркал или ИК-лазер).

Структура работы и основные результаты.

Диссертация изложена на 143 страницах. Она включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы (124 источника) и приложение. Диссертация содержит 70 рисунков и 3 таблицы.

В ходе работы разработаны оригинальные методики кристаллизации легкоплавких соединений, заключающиеся в использовании перемещения градиента температур и позволяющие достичь кристаллизации вблизи точки плавления. Эффективность методик доказана на примере кристаллизации и исследования структур 15 элементоорганических соединений. Показано, что большая часть изученных соединений образует кристаллические фазы, устойчивые в области температур от температуры плавления и до 100 К. Основным типом межмолекулярных взаимодействий в кристаллах легкоплавких элементоорганических соединений являются слабые взаимодействия $H \cdots H$. В ряду таких соединений обнаружена эмпирическая зависимость температуры плавления от площади поверхности молекулы и энергии кристаллической решетки.

Научная новизна.

Разработаны методики и оборудование для кристаллизации элементоорганических соединений *in situ* на дифрактометре. Установлена кристаллическая структура 15 легкоплавких элементоорганических соединений и органических производных кремния (12) германия (2) и галлия (1). Для двух соединений показано существование нескольких фаз в интервале 100–298К. Установлено, что связь C–Br в Me_3SiCF_2Br ослаблена, определены термодинамические и энергетические параметры реакции образования дифторкарбена из Me_3SiCF_2Br в различных условиях с использованием квантовохимических расчетов. Предложены подходы к изучению пути фазового перехода в кристалле для изучения широкого ряда органических и элементоорганических соединений. Для выявления механизма фазового перехода в молекулярных кристаллах и оценки его термодинамических параметров был впервые успешно применен метод молекулярной метадинамики *ab initio*. Показано, что применение статистического анализа физико-химических свойств кристаллических фаз элементоорганических соединений позволяет установить корреляционные зависимости между энергией кристаллической решетки и их температурой плавления, молекулярным объемом и площадью поверхности молекул. На примере фазового перехода в октаметилциклотетрасилоксане продемонстрирована эффективность метадинамики для изучения как механизма, так и барьера фазового перехода в молекулярных кристаллах.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. В частности, достоверность результатов следует из (1) надежного подтверждения кристаллических структур, установленных методом РСА, различными физико-химическими методами анализа, (2) согласования полученных результатов и выводов работы с известными

литературными данными, (3) а также экспертной оценки редакционных коллегий журналов, в которых были опубликованы результаты работы.

Однако, при прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и комментарии, которые не носят принципиального характера:

1. На странице 16 указано, что на опубликованной в 1979г схеме для кристаллизации использовался *мощный светодиод*. В то время мощные светодиоды еще не выпускались промышленностью развитых стран. Действительно, в соответствующем ссылке [24] первоисточнике указано, что использовалась *галогенная лампа*.
2. Стр. 21, цитата: “В кристаллической упаковке соединений 1-1 – 1-5 отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия. Молекулы этих соединений *связаны* взаимодействиями $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{C}\cdots\text{H}$.” В данном случае сомнительно, чтобы эти взаимодействия проявляли дисперсионное притяжение (за исключением возможных взаимодействий $\text{C}_{\text{Ph}}\cdots\text{H}$ в 1-5). Точнее было бы написать, что в кристаллах этих соединений *наблюдаются* межмолекулярные взаимодействия $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{C}\cdots\text{H}$. По-видимому, имеет место опечатка.
3. Стр. 21: “...содержащее *фрустрированную* пару Льюиса”. Английскую кальку желательно заменить русскоязычным термином “*нескомпенсированная* [стерически затрудненная] льюисовская пара”.
4. Стр. 25. Некорректно утверждать, что в соединении 1-16, образованном по донорно-акцепторному механизму, Ge формально *трехвалентен*. Очевидно, что формальная валентность Ge равна двум, а координационное число - трем.
5. Стр. 27. Опечатка: “сероорганических соединений”. Правильным является термин “*сераорганических соединений*”.
6. Стр. 33. На изображении упаковки соединения 1-45a (рис. 11) присутствуют 2 атома фтора в каждой молекуле, хотя соединение 1-45a (стр. 32) имеет лишь один атом фтора. На стр. 32 указано, что соотношение разупорядоченности орто-F-атомов в молекуле составляет ~4:1. Поэтому, рис. 11 следовало бы доработать, оставив атомы с максимальной заселенностью, чтобы не вводить читателя в заблуждение.
7. Стр. 42. Утверждение, что “была выбрана *микросхема* Arduino UNO”, некорректно. Имеется в виду один из наборов Arduino UNO, содержащий микроконтроллер AVR.
8. На стр. 43 указано, что была разработана гониометрическая головка, но там же на рис. 15 изображена головка для устаревших дифрактометров. Вероятно, выбранная головка была доработана, а не разработана. Поясните, пожалуйста, этот момент.

9. Стр. 50. “Росло отношение сигнал/шум”. Возможно, имелось в виду соотношение $I/\sigma(I)$. Соотношения сигнал/шум и $I/\sigma(I)$ не являются равнозначными. Поясните, пожалуйста, что именно имелось в виду.
10. На рис. 29 на стр.63 приведено строение 2-2 в изотропном приближении тепловых колебаний неводородных атомов. А как ведут себя тепловые эллипсоиды в анизотропном приближении для этого соединения?
11. Рисунок 43 на стр.77 для 2-9 нечитаемый и непоказательный. Как минимум, необходимо дополнительно привести целостную структуру одной молекулы без разупорядоченности. Использовалось ли ограничение, что бы тепловые эллипсоиды для одинаковых атомов разных ветвей разупорядоченности были одинаковыми (EADP)? Тоже справедливо для рисунка 44 на стр. 78. Прокомментируйте, пожалуйста.
12. Стр. 78. Фраза “Винилтриметоксисилан 2-9 кристаллизуется в высокосимметричной пространственной группе $P\bar{4}3n$ ” является лишней, поскольку фактически повторяет фразу выше “Элементарная ячейка винилтриметоксисилана является кубической и принадлежит пространственной группе $P\bar{4}3n$ ” со стр 76.
13. Стр. 79, рис. 45. По форме тепловых эллипсоидов можно предположить, что фрагмент $-CF_2Br$, является динамически разупорядоченным. Моделировалась ли разупорядоченность атомов этого фрагмента? Если нет, то почему?
14. Рис. 48 на стр.82 является плохо читаемым. Не лучше ли для восприятия оставить одну молекулу, а не две, наложенных друг на друга?
15. Стр. 88., цитата: “Постепенное ухудшение качества кристалла [2-13] может быть связано как с медленным гидролизом вещества, так и с близостью фазового перехода.” Представляется маловероятным, что обладая приведенной на стр. 85 структурой, кристалл соединения 2-13 будет медленно гидролизироваться при понижении температуры. Небольшим гидролизом на поверхности кристалла можно пренебречь. Могут ли какие-то другие факторы влиять на увеличение мозаичности, помимо указанной близости точки фазового перехода?
16. Стр. 90. Жидкость 2-14 не является галлийорганической из-за отсутствия связи Ga-C. Корректно 2-14 называть органическим производным галлия.
17. Крайне желательно в конце главы 2.6 “Корреляции физико-химических свойств и структурных параметров” было бы привести краткий промежуточный вывод по результатам, представленным в этой главе.
18. Стр. 115. Как измеряли температуру в зоне проведения перекристаллизации: градуировали по известным температурам фазовых переходов известных кристаллов или использовали стандартные показания низкотемпературной приставки?

19. Стр. 118-119. В качестве параметров съемки приведены диапазоны углов ω , 2θ и φ , но отсутствует расстояние до детектора, которое определяет параметр $2\theta_{\text{макс}}$, а также влияет на величину $d_{\text{мин}}$. Финальную величину $d_{\text{мин}}$ (или же $2\theta_{\text{макс}}$) стоило бы привести в табл. 2 для всех соединений.
20. Представляется крайне сомнительным использование $\sim 20\text{г}$ вещества для дифференциальной сканирующей калориметрии (стр. 121).

Перечисленные замечания не снижают значимости работы и не умаляют общего благоприятного впечатления.

Заключение

Считаю, что на основании проведенного анализа, диссертационное исследование **Володина А.Д.** представляет собой законченную научно-исследовательскую работу и удовлетворяет всем требованиям и критериям ВАК и Министерства науки и высшего образования РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пунктам 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013г, а **Володин Александр Дмитриевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Миняев Михаил Евгеньевич, доцент, кандидат химических наук по специальности 1.4.8. (02.00.08) – химия элементоорганических соединений, старший научный сотрудник Лаборатории направленной функционализации Органических молекулярных систем (№33) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук, руководитель группы рентгеноструктурного анализа ИОХ РАН.

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7 (499) 137-29-44

Электронный адрес: mminyaev@ioc.ac.ru

Дата: «22» Сентября 2022 г.

Кандидат химических наук,

Ст. научн. сотр.

М.Е. Миняев

Подпись ст. научн. сотр., к.х.н. М.Е. Миняева заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН



И.К. Коршевец