

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К.
Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук» (ИК СО РАН),
д.х.н., проф. РАН



Мартыанов Олег Николаевич

«26» августа 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа А.Д. Володина посвящена разработке комплексного подхода к изучению кристаллической структуры элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, а также их физико-химических свойств. Актуальность работы обусловлена тем, что элементоорганические соединения 13 и 14 групп используются в качестве предшественников различных материалов. Как правило, молекулы таких соединений характеризуются достаточно простым строением, но в то же время, изучение их пространственной структуры представляет собой непростую задачу, так как многие из них являются жидкими при нормальных условиях или легкоплавкими. Наиболее надежную информацию о структуре дает монокристалльный рентгеноструктурный анализ, но для его проведения необходима кристаллизация вещества и проведение дифракционного эксперимента при пониженной температуре. Одним из способов реализации такого подхода является кристаллизация *in situ*. Такой метод кристаллизации применяется в ряде научных групп за рубежом, однако до сих пор количество элементоорганических соединений, для изучения

пространственного строения которых применялся данный подход, невелико. Таким образом, видится актуальным развитие методики кристаллизации *in situ* применительно к элементоорганическим соединениям с низкой температурой плавления для развития представлений об их пространственном строении. Именно данной области исследований и посвящена рассматриваемая диссертационная работа.

Результаты, изложенные в данной диссертационной работе, являются новыми, и имеют большое научно-практическое значение. Ранее в большинстве работ, в которых использовалась кристаллизация *in situ*, применялась либо методика нагрева образца лазером, либо перемещения капилляра с образцом перпендикулярно току холодного азота, с последующим охлаждением и кристаллизацией, которые не работают для рассматриваемых элементоорганических соединений. В рассматриваемой диссертационной работе предложены два принципиально отличающихся подхода к *in situ* кристаллизации. Для этого, во-первых, разработана установка для зонной плавки вещества в капилляре с помощью резистивного нагрева, исключающая вибрации капилляра, которые негативно сказываются на процессе выращивания монокристалла. Во-вторых, разработаны оригинальные методики, использующие в качестве вспомогательной движущей силы кристаллизации ламинарное течение внутри капилляра, а также равновесное растворение и кристаллизации образца при медленном вращении капилляра в токе азота за счет градиента температур. Таким образом, в ходе выполнения диссертационной работы разработаны оригинальные методики кристаллизации легкоплавких соединений, заключающиеся в использовании перемещения градиента температур в жидкой фазе, что позволяет добиться кристаллизации вблизи точки плавления.

Эффективность данных методик показана для 15 элементоорганических соединений, обладающих рядом свойств, негативно сказывающихся на возможности кристаллизации, – таких, как высокая вязкость, летучесть, способность гидролизироваться при взаимодействии с влагой воздуха. В ходе работы с помощью упомянутых методик кристаллизации *in situ* были изучены кристаллические структуры ряда кремний- и германийорганических соединений, а также галлийорганической ионной жидкости. Показано, что

большая часть соединений образует устойчивые кристаллические фазы, не претерпевающие фазовых переходов в интервале температур от кристаллизации вплоть до 100 К, кроме октаметилциклотетрасилоксана и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан-3-ола. Кроме того, обнаружено, что основным типом межмолекулярных взаимодействий в кристаллах легкоплавких элементоорганических соединений являются слабые взаимодействия $H \cdots H$. Обнаружена эмпирическая зависимость температуры плавления легкоплавких соединений от площади поверхности молекулы и энергии кристаллической решетки. Также в работе успешно применены расчетные методы для изучения фазового перехода в октаметилциклотетрасилоксане; на данном примере впервые продемонстрирована эффективность метадинамики для изучения как механизма, так и барьера фазового перехода в молекулярном кристалле.

К диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. В диссертационной работе отсутствуют фотографии и/или чертежи разработанной установки для кристаллизации, реализующей зонную плавку образца в капилляре и исключающей его вибрации. Присутствует лишь ее словесное описание и фотографии отдельных ее частей. Несмотря на то, что саму установку можно сконструировать исходя из приведенного в диссертации описания, наличие фотографий и/или чертежей, несомненно, упростило бы данную задачу для других исследователей.
2. При рассмотрении корреляции между температурой плавления, энергией кристаллической решетки и структурными параметрами (п. 2.6 и рис. 69), к сожалению, не уделено внимание рассмотрению корреляции между температурой плавления и площадью молекулярной поверхности рассматриваемых соединений. Рассмотрение данного аспекта, возможно, позволило бы считать обнаруженную «кластеризацию» еще более обоснованной.
3. Формулировка «Фазовые превращения, сопровождающиеся понижением симметрии обнаружены для октаметилциклотетрасилоксана и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан-3-ола.» в выводе №2 Заключения представляется неудачной. Исходя из нее можно ошибочно

заклучить, что автор впервые обнаружил фазовые переходы для указанных веществ, хотя для октаметилциклотетрасилоксана фазовый переход был обнаружен гораздо раньше и опубликован в работах [39,40], о чем автор совершенно справедливо упоминает в п. 2.3.1 диссертации. В работе не хватает сводной таблицы, в которую можно было бы включить информацию о том, какие кристаллические структуры были определены впервые, а какие переопределены или уточнены.

4. Помимо варьирования температуры в некоторых зарубежных научных группах для *in situ* кристаллизации жидких при нормальных условиях веществ также применяется метод кристаллизации под давлением в ячейках с алмазными наковальнями. К сожалению, в литературном обзоре диссертации А.Д. Володина такой подход не рассматривается, хотя на практике кристаллизация под давлением зачастую позволяет получить кристаллические фазы, отличные от тех, которые получаются в ходе кристаллизации при охлаждении.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и результатов работы. В целом, обоснованность, достоверность и научная новизна сформулированных в диссертации научных положений, выносимых на защиту, и выводов не вызывают сомнений и существенных замечаний. Диссертация А.Д. Володина на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с разработкой комплексного метода установления и изучения кристаллической структуры элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, а также их физико-химических свойств. Решение данной задачи имеет значение для развития кристаллографии, квантово-химических расчетов, химии элементоорганических соединений, а также изучения корреляций структура-свойство. Результаты могут быть использованы в работе научных коллективов МГУ, СПбГУ, НГУ, ИОХ РАН, ИК СО РАН, ИНЭОС РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова и др. Выводы по настоящей диссертации основаны на достоверных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные А.Д.

Володиным статьи и тезисы докладов на международных и Всероссийских конференциях отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 3 статьях в рецензируемых изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и/или Scopus. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 11.09.2021) "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Володин Александр Дмитриевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на семинаре Научно-трудоого коллектива 007 «Твердофазные процессы» Отдела физико-химических методов исследования ИК СО РАН, протокол №8 от 26.08.2022.

Отзыв составили:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Отдела физико-химических методов исследования ИК СО РАН

Захаров Борис Александрович

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Отдела физико-химических методов исследования ИК СО РАН

Болдырева Елена Владимировна

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, Пр-т Академика Лаврентьева 5, тел. +7 (383) 330-87-67, факс: +7 (383) 330-80-56

E-mail: b.zakharov@catalysis.ru

«26» августа 2022 г.

Подписи Захарова Б.А., Болдыревой Е.В., заверяю. Ученый секретарь ИК СО РАН, канд. хим. наук

Казаков Максим Олегович

