

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело _____
решение диссертационного совета от 11.10.2022 № 21

О присуждении Володину Александру Дмитриевичу, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кристаллическая структура элементоорганических соединений с низкой температурой плавления» по специальности 1.4.4. – физическая химия принята к защите 20.06.2022 (протокол заседания №17) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1., приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Володин Александр Дмитриевич, «11» января 1995 года рождения,

В 2017 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",

В 2021 году соискатель окончил программу подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории Рентгеноструктурных исследований №201 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель - доктор химических наук, Корлюков Александр Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория Рентгеноструктурных исследований №201, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Фукин Георгий Константинович, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Группа рентгенодифракционных исследований, руководитель сектора, ведущий научный сотрудник,

Миняев Михаил Евгеньевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория направленной функционализации органических молекулярных систем, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск) в своем положительном отзыве, подписанном Мартьяновым Олегом Николаевичем, доктором химических наук,

профессором РАН, и.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», (заключение составлено Захаровым Борисом Александровичем, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Отдела физико-химических методов исследования и Болдыревой Еленой Владимировной, доктором химических наук, профессором, профессором РАН, ведущим научным сотрудником Отдела физико-химических методов исследования) указала, что представленная диссертационная работа Володина Александра Дмитриевича 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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия. Работа Володина А.Д. представляет интерес для специалистов в области физической, элементоорганической и квантовой химии и может быть использована в таких научных учреждениях как ИОХ РАН, НИОХ СО РАН, ИОС УрО РАН, химические факультеты МГУ, СПбГУ, ИГУ и др.

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Диссертационное исследование представлено на 5 международных и всероссийских конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Arzumanyan A.V., Goncharova I.K., Novikov R.A., Milenin S.A., Boldyrev K.L., Solyev P.N., Tkachev Y.V., **Volodin A.D.**, Smol'yakov A.F.,

Korlyukov A.A., Muzafarov A.M. Aerobic Co or Cu/NHPI-catalyzed oxidation of hydride siloxanes: synthesis of siloxanols // *Green Chemistry*. — 2018. — Vol. 20, № 7. — P. 1467–1471.

2. **Volodin A.D.**, Korlyukov A.A., Smol'yakov A.F. Organoelement compounds crystallized in situ: weak intermolecular interactions and lattice energies // *Crystals*. — 2019. — Vol. 10, № 1. — P. 15.

3. Supranovich V.I., **Volodin A.D.**, Korlyukov A.A., Hu J., Dilman A.D. Reaction of (bromodifluoromethyl)trimethylsilane with HMPA: Structural studies // *Journal of Fluorine Chemistry*. — 2021. — Vol. 250. — P. 109881.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. **Шацкой Светланы Станиславовны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН;

2. **Сидоркина Валерия Фёдоровича**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, и

Белоголовой Елены Фёдоровны, доктора химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН;

3. **Лодочниковой Ольги Александровны**, кандидата химических наук, заведующей лабораторией дифракционных методов исследований, старшего научного сотрудника Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»;

4. **Захарова Максима Александровича**, кандидата химических наук, доцента кафедры общей химии химического факультета, лаборатории структурной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Все отзывы положительные. В отзывах указывается, что диссертационная работа Володина А.Д. является актуальной, обладает научной новизной и практической значимостью. Диссертационная работа посвящена разработке нового подхода к кристаллизации *in situ*, пригодного для дальнейшего изучения строения кристаллов элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, а также квантово-химическим подходам изучения фазовых переходов. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания:

1. Зачем в автореферат был включён раздел 2.5., в котором методом РВЕ0/6-311+G(d,p)/PCM рассматривается энергетика реакции получения дифторкарбена из $\text{Me}_3\text{CF}_2\text{Br}$ в присутствии и в отсутствие кислоты Льюиса. Он представляется "чужеродным" и незавершённым. Тем более в заключении отсутствуют результаты из этой части работы.

2. Есть ли принципиальное отличие предложенных методик кристаллизации *in situ* от давно известных (более 50 лет) из литературы?

3. стр. 3, последняя фраза «Из-за недостатка данных о кристаллической структуре подобных соединений квантово-химические расчеты физико-химических свойств соединений данного ряда проводятся редко» - имеются в виду затруднения с записью входного файла, необходимость писать его вручную, не имея готовых координат?

4. В разделе «Научная новизна» особняком стоит фраза «При изучении кристаллической структуры $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ было установлено, что связь C-Br ослаблена». Непонятно, что имеется в виду - увеличение межатомного

расстояния по данным РСА в сравнении со средним по КБСД значением? И что в этом нового - такое удлинение никогда не наблюдалось ранее?

5. Несколько небрежной является фраза «... оси 2, 3 и 6», вполне допустимая в устной речи, но в письменной хотелось бы видеть полный вариант «оси второго, третьего и шестого порядка».

6. О чём говорит широкий гистерезис в ДСК-термограмме?

7. При обсуждении межатомных расстояний на странице 10 необходимо приводить численные значения, а сами значения необходимо приводить с погрешностью.

8. На рисунке 17 приведенные данные трудно назвать графиком: данные нанесены в виде экспериментальных точек и разделены на три группы: «черная» - соединения с низкой энергией кристаллической решетки, «синяя» - соединения с высокой энергией кристаллической решетки, «красная» - единственное соединение, расположенное между двумя группами. На первый взгляд красную точку можно вполне отнести к «черной» группе. Автор утверждает, что площадь поверхности молекулы по Хиршфельду слишком большая для этого соединения, но как влияет этот параметр на соотношение $T_{пл}/E_{кр}$ нигде не обсуждается, более того непонятно использование слова «зависимость», если диапазон температур плавления что для «черной» группы, что для «синей» составляет 150-300 К. Кроме этого необходимо прояснить, что подразумевается под словом тангенс, если прямые линии на рисунке 17 отсутствуют.

9. В выводе 3 было бы уместно более подробно описать вид зависимости температуры плавления от площади поверхности молекулы и энергии кристаллической решетки, так как в тексте автореферата об этом не упоминается.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Фукин Г.К. является известным специалистом в исследовании межмолекулярных взаимодействий, к.х.н. Миняев М.Е. является специалистом в области рентгеноструктурного анализа

элементоорганических соединений, а сотрудники Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» являются крупными специалистами в области кристаллизации *in situ*, квантово-химических расчетов и химии элементоорганических соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработаны** экспериментальные методики роста кристаллов элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, позволяющие получение монокристаллов для образцов, характеризующихся изначально значительной вязкостью в жидком состоянии. **Доказана** эффективность метода метадинамики для моделирования фазовых переходов в молекулярных кристаллах. **Установлено** строение 15 новых элементоорганических соединений и наличие фазовых превращений для одного из них.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: доказано существование взаимосвязи между энергией кристаллической решетки кристаллов элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, объема молекулы, площади молекулярной поверхности и температурой плавления; **предложены** подходы к изучению характера теплового движения в кристалле на основе метода молекулярной динамики и метадинамики и проверена их эффективность.

Практическая ценность работы заключается в том, что: разработаны методики кристаллизации *in situ*, которые имеют широкие возможности к применению для изучения строения кристаллических фаз соединений с низкой температурой плавления, в первую очередь – элементоорганических; **определены** молекулярные объемы, площади молекулярных поверхностей, доли различных межмолекулярных взаимодействий на данных поверхностях, а также энергия кристаллической решетки для кристаллических фаз 64 элементоорганических соединений;

представлены результаты изучения фазового перехода в кристалле октаметилциклотетрасилоксана и реакции получения дифторкарбена из бромдифторметилтриметилсилана, включая термодинамические характеристики и механизмы процессов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ были использованы современные методы физико-химического анализа (монокристалльный рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия), экспериментальные данные были **получены** на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными; теория **построена** на основе анализа литературных данных; **установлено** качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, анализе литературных данных, подготовке и проведении рентгеноструктурных экспериментов и квантово-химических расчетов, интерпретации и обсуждении полученных данных, их обобщении, формулировке выводов работы и подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Сформулируйте, пожалуйста, ваш вклад в физическую химию.
2. Вопрос по картинке с кластеризацией. Как у вас такое простое соединение попало между двух огней? Проводили ли вы анализ полученных результатов?
3. Каковы границы применимости вашего подхода и метода? У Вас указано, что до 100 К, но не указано с какой температуры.
4. Какова перспектива получения таких кристаллов из растворов? У вас был только один пример. Такой метод тоже имеет свои ограничения?

5. Вы не могли бы поподробнее рассказать какие межмолекулярные взаимодействия вы рассматривали, как вы сделали вывод, что есть эти взаимодействия?

6. Возможно ли, из рентгеноструктурных данных оценить силу межмолекулярного взаимодействия?

7. Для чего могут быть использованы данные корреляции в дальнейшем?

8. Представленные графики с объемом и площадью поверхности визуально очень похожи. Не означает ли это, что объем коррелирует с площадью поверхности и нам все равно, по чему считать, что по объему, что по площади поверхности?

9. Как вы объясняете заслоненную конформацию гексаметилдигермана?

10. Поясните, пожалуйста, что вы подразумеваете под «большой длиной связи C-Br» в молекуле бромдифторметилтриметилсилана? Это ненормально длинная связь или же ожидаемо длинная? И, в сравнении с чем, она длинная?

11. А что с длиной центральной связи кремний-углерод (Si-CF₂Br) в бромдифторметилтриметилсилане? Нормальна ли длина этой связи?

12. Возможно ли использование площади поверхности изолированных молекул вместо молекул в кристалле?

13. Какова воспроизводимость метода?

14. Насколько совпадают температуры кристаллизации с теми, которые вы фактически используете?

15. Как влияет переохлаждение на рост кристалла, например на 10 градусов ниже температуры плавления?

16. Можно ли использовать данный метод в порошковом эксперименте?

Соискатель Володин А.Д. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. Были установлены межмолекулярные взаимодействия, энергии кристаллических решеток, объем молекулярный и площадь поверхности молекул для элементоорганических соединений с низкой температурой плавления.

2. Конечно, найдя аномалию, нужно в первую очередь узнать ее причину. В кристалле данного соединения неподелённая пара одного из атомов фосфора образует внутримолекулярный контакт, а не межмолекулярный. Поэтому соединение получило достаточно низкую энергию кристаллической решетки. Если бы неподелённая пара образовывала межмолекулярный контакт, то соединение, скорее всего, обладало бы большей энергией кристаллической решетки и попадало бы в синюю группу.

3. Метод может быть использован для соединений с температурой плавления вплоть до комнатной температуры и даже выше. Дело в том, что в качестве системы охлаждения используется система охлаждения кристалла в дифрактометре. Соответственно, верхней границей является предельная температура потока азота, обычно это 300-350 К.

4. С растворами работать сложнее. Частое явление, которое я встречал, заключается в кристаллизации сначала растворителя, а уже потом целевого соединения. Также встречается одновременная кристаллизация. Все это негативно сказывается на качестве дифракции.

5. Корреляции, в первую очередь, демонстрируют как различные классы соединений взаимодействуют в кристаллах. Например, класс Н...Н состоит из соединений, которые почти не образуют контактов Н...О или Н...Hal. В группе Н...Hal присутствуют соединения, содержащие несколько атомов галогена. И так как помимо галогенсодержащих соединений были исследованы фосфорсодержащие, серосодержащие, оловосодержащие и другие, то они, по большей части попали в последнюю группу.

6. Возможно, но с использованием корреляций, представленных в литературе.

7. Зная примерный объем или площадь поверхности молекул, можно рассчитать энергию кристаллической решетки и сделать вывод о температуре плавления вещества.

8. Вы абсолютно правы, эти два параметра коррелируют друг с другом. Тем не менее, энергия межмолекулярных взаимодействий будет коррелировать именно с площадью поверхности молекулы. Если взять большую молекулу, белок например, в свернутом состоянии он образует очень много внутримолекулярных взаимодействий, а энергия кристаллической решетки будет меньше, чем следовало бы исходя из объема.

9. Я предполагаю, что молекула в такой конформации занимает меньший объем и проще упаковывается в кристаллическую структуру.

10. Могу переформулировать, что она ожидаемо длинная, если учесть влияние дифторметильной группы и атома кремния. Связь длинная в сравнении с другими длинами связи C-Br, найденными в кристаллографической базе данных.

11. В сравнении с реактивом Рупперта-Пракаша она практически не меняется. То есть общее влияние атомов брома и фтора примерно одинаковое. Если же сравнивать с другой связью, Si-CH₃ например, то центральная связь Si-CF₂Br будет длиннее, чем Si-CH₃. Связь нормальная, но немного удлинённая.

12. К сожалению, это не проверялось. Но в любом случае, для использования изолированных молекул они должны быть в той же конформации, что и в кристалле, чтобы значения площадей поверхности коррелировали.

13. Для некоторых веществ воспроизводимость хорошая, правда не всегда удается легко получить монокристалл. Для некоторых соединений не удастся получить монокристалл в принципе.

14. Температура кристаллизации при использовании установки кристаллизации обычно на несколько градусов ниже температуры плавления.

Для методик температура должна совпадать градус в градус или всего на долю градуса ниже температуры плавления.

15. При переохлаждении образование новых мелких разнонаправленных кристаллов происходит быстрее, а скорость роста уже готовых кристаллов будет значительно ниже, чем вблизи температуры плавления.

16. Принципиально, да. При условии, что исследуемая жидкость способна к шоковой заморозке.

На заседании 11 октября 2022 г. диссертационный совет принял решение за разработку перспективных методов кристаллизации *in situ* и подходов к изучению фазовых переходов, установление кристаллической структуры 15 элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, исследование межмолекулярных взаимодействий и корреляций физико-химических свойств элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, вносящие значительный вклад в развитие физической и квантовой химии, присудить Володину А.Д. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета 24.1.161.01

д.х.н.

 Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01

к.х.н.

 Ольшевская Валентина Антоновна

11 октября 2022 г.