

Отзыв официального оппонента  
на диссертацию Золотарева Павла Николаевича  
**«Структурные дескрипторы и взаимосвязи между строением и  
некоторыми физическими свойствами молекулярных кристаллов с  
водородными связями»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация П. Н. Золотарева является логически законченным научным исследованием в области геометрико-топологического анализа кристаллических структур молекулярных соединений с водородными связями. В результате проведенного исследования впервые осуществлена полная геометрико-топологическая систематика кристаллических структур с водородными связями и выявлены фундаментальные принципы их структурной самоорганизации. Установлена взаимосвязь между составом, строением молекул, способом их локального связывания, глобальной топологией системы водородных связей кристалла и спайностью кристаллов.

**Актуальность темы исследования**

Водородная связь представляет собой один из наиболее прочных видов межмолекулярного взаимодействия и в значительной степени определяет физические свойства молекулярных кристаллов. Фундаментальная роль водородной связи исследуется в неорганической и органической химии, супрамолекулярной химии, биохимии, и фармакологии. Для выявления взаимосвязей «состав-структура» в молекулярных водородно-связанных кристаллах необходимы структурные дескрипторы, характеризующие химические и геометрические свойства молекул, и связность молекул между собой водородными связями. Разработка новых структурных дескрипторов, их приложение при поиске взаимосвязей «состав-структура-свойство» и последующее использование найденных взаимосвязей при прогнозировании свойств кристаллов являются актуальными проблемами современной

органической кристаллохимии.

### **Достоверность результатов диссертации.**

Достоверность полученных результатов определяется математической строгостью использованных моделей и алгоритмов, большим объемом изученных выборок, а также прецизионностью использованных рентгеноструктурных методов определения кристаллической структуры.

### **Новизна результатов диссертации.**

Оценивая новизну представленных в работе результатов можно выделить следующие положения:

- Впервые был проведён поиск взаимосвязей между дескрипторами глобальной и локальной связности в молекулярных водородносвязанных кристаллах.
- Предложено обобщенное понятие «супрамолекулярный синтон» в рамках топологического представления кристаллической структуры.
- Разработаны структурные дескрипторы, позволяющие количественно охарактеризовать анизотропию прочности межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах, а также найдена корреляция между величиной одного из дескрипторов ( $X$  параметр) и спайностью молекулярных кристаллов.
- Для 11 синтезированных монокристаллов аминокислот обнаружена способность выдерживать значительные пластические деформации, не приводящие к разрушению кристалла как целого.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что найденные корреляции между дескрипторами локальной и глобальной связности позволяют давать оценку вероятности образования водородносвязанных сеток с заданной локальной и глобальной топологией связывания в органических молекулярных кристаллах, что может быть использовано при дизайне молекулярных кристаллов.

Структурный дескриптор ( $X$  параметр), характеризующий анизотропию межмолекулярных сил для данного молекулярного слоя,

позволяет прогнозировать спайность молекулярных кристаллов.

С применением предложенного дескриптора из Кембриджского банка структурных данных выделен ряд структур  $\alpha$ -аминокислот и их со-кристаллов, которые могут найти применение в качестве перспективных кристаллических субстратов для техники молекулярно-лучевой эпитаксии.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. Стр.9. Самым распространённым способом определения типа межатомного контакта является оценка его геометрических характеристик, прежде всего расстояния между атомами ( $R_{AX}$ ), которое сравнивается с суммой соответствующих кристаллохимических радиусов атомов ( $r_A + r_X$ ). При выполнении условия  $R_{AX} < r_A + r_X + \delta$ , где  $\delta$  является поправкой для различных типов связи [8], считается, что установлено наличие определённого типа связи между данной парой атомов.

- В монографии [8] на стр. 29 приведено только равенство в виде расстояния  $d(A^+ B^-) = r_0(A^+) + r_0(B^-) + \Delta$ . При этом, следует отметить, что значение  $\Delta$  не является поправкой для различных типов связи. Значение  $\Delta$  соответствует расстоянию между внешней орбиталью  $r_0$  и ближайшей к ней внутренней орбиталью. В монографии приводятся конкретные значения  $\Delta$  для каждого атома щелочного и щелочноземельного металла.

2. стр.9. Недостатком данного метода (какого метода ?) является неоднозначность в выборе величины радиуса из-за существования нескольких общепринятых систем валентных и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, в которых величины радиусов разнятся, причем в некоторых случаях эта разница достигает величины в  $1 \text{ \AA}$  для атомов одного элемента.

- Не может существовать нескольких общепринятых систем валентных и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Общепринятая система может быть одна.

- В диссертации при работе с программой TOPOS используется система ковалентных радиусов Слейтера, которую действительно можно считать общепринятой (см. [8]). То же самое, можно сказать и про систему ван-дер-

ваальсовых радиусов атомов и систему водородных связей (см. [8]).

3. Стр.25. В кристаллохимии идентификацию водородных связей проводят, применяя ряд геометрических критериев [9]: расстояние  $d(D...A) \leq r_{vdw}(D) + r_{vdw}(A) + \varepsilon$ , где  $r_{vdw}(D)$  и  $r_{vdw}(A)$  - ван-дер-ваальсовы радиусы атомов D и A,  $\varepsilon$  - поправочный коэффициент, принимаемый равным 0.1-0.2 Å;

- Как учитывается в расчетах поправочный коэффициент, обычно принимаемый равным 0.1-0.2 Å. Насколько важно вообще вводить незначительный поправочный коэффициент.

4. Стр.40. Основными факторами, определяющими механические свойства молекулярного кристалла, являются его структура и связанная с ней прочность и направленность межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решётке. ...В общем и целом, отношение кристалла к механическому воздействию [84] зависит не только от его кристаллической структуры.

- Какая связь между этими предложениями. Реакция кристалла на механическое воздействие определяется системой связей в кристаллической структуре и при критическом воздействии приводит к его разрушению.

5. Рассмотрено 102 различных синтона, имеющих не более двенадцати атомов в цикле.

- Были ли примеры синтонов с 14 и более атомами. Сколько известно таких структур.

### **Соответствие диссертации и автореферата требованиям ВАК РФ**

Диссертация и автореферат соответствуют требованиям ВАК РФ. Автореферат диссертации и публикации по ней полностью отражают научную новизну и содержание работы.

Основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе, оригинальны, надежны и достоверны. Они опубликованы в известных журналах «Cryst. Growth Des.», «Acta Crystallographica», «J. Mol.

Struct.» и докладывались на 1-ой Международной научной конференции «Наука Будущего» (Россия, Санкт-Петербург, 2014), 2-ой Совместной AIC-SILS конференции (Италия, Флоренция, 2014), XXIX Европейской кристаллографической конференции ESM29 (Хорватия, Ровинь, 2015), VIII Национальной кристаллохимической конференции (Россия, Суздаль, 2016), 2-я Международной научной конференции «Наука Будущего» (Россия, Казань, 2016).

Диссертационная работа П. Н. Золотарева «Структурные дескрипторы и взаимосвязи между строением и некоторыми физическими свойствами молекулярных кристаллов с водородными связями» является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к работам на соискание научной степени кандидата химических наук в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Илюшин Григорий Дмитриевич,  
доктор физико-математических наук  
(01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов),  
ведущий научный сотрудник ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН,  
119333 г. Москва, Ленинский проспект, д. 59  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН  
тел. +7-(499)-135-63-11  
e-mail: office@crys.ras.ru

Подпись официального оппонента заверяю

Ученый секретарь  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН



Просеков П.А.