

# 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 степени кандидата химических наук по специальности

02.00.04 – физическая химия

Обобщение качественных и количественных данных, полученных при анализе кристаллической структуры, является важнейшей задачей органической кристаллохимии, которая никогда не утратит свою актуальность. В последние десятилетия повышенное внимание уделяется межмолекулярным взаимодействиям. От исследования природы отдельных межатомных взаимодействий, носивших первоначально качественный характер, перешли к количественным оценкам и затем анализу больших массивов данных для установления взаимозависимости между силами когезии и различным физико-химическими свойствами. Диссертация П. Н. Золотарева посвящена именно обобщению кристаллохимических данных об органических соединениях, чья кристаллическая упаковка в значительной степени стабилизирована прочным водородными связями О-Н...О. Нельзя сказать, что такие работы раньше не проводились, наоборот, кристаллические структуры с водородными связями О-Н...О – достаточно популярный объект для изучения. Актуальность работы П.Н. Золотарева состоит в применении структурно-топологического описания кристаллов, позволяющего однозначным образом выделить основные кристаллохимические мотивы упаковки и оценить их вклад в энергию кристаллической решетки, к гомомолекулярным органическим соединениям, что открывает возможности для прогнозирования различных физических свойств кристалла. В соответствии с актуальностью работы сформулирована и цель научного исследования, заключающегося в поиске и установлении взаимосвязи состава и строения с характеристиками, описывающими межмолекулярные связи, топологию и спайность молекулярных кристаллов. Научная новизна работы состоит в установлении количественных параметров (дескрипторов), упрощающих описание кристаллической упаковки и позволивших охарактеризовать анизотропию прочности межмолекулярных связей, и на их основе построить корреляцию с таким физическим свойством как спайность.

Диссертация состоит из введения, трех глав, результатов и выводов, списка литературы и приложения и изложена на 120 страницах. Во введении сформулирована цель и задачи

диссертационного исследования, обоснована актуальность и выбор объектов исследования. Первая глава диссертационного исследования представляет собой обзор методов, направленных на установление и описание топологических характеристик структур. Больше всего места в ней уделено рассмотрению математических основ разбиения пространства в рамках метода Вороного-Дирихле и основам применения теории графов к описанию кристаллических структур. Эта часть первой главы является традиционной особенностью диссертаций, выполненных научной школой под руководством проф. В. А. Блатова, и содержит исчерпывающее описание вышеупомянутых подходов. Автор не обошел вниманием также принципы систематики водородно-связанных и координационных сеток и дал информацию о их наиболее часто встречающихся типах, программном обеспечении для их анализа и базах данных. Несколько разделов первой главы посвящены методам прогнозирования кристаллической структуры, оценки спайности; приведены их достоинства и недостатки. При описании этих методов введен термин «анизотропия прочности» межмолекулярных связей, являющейся ключевым для данного исследования. По сути, автором принята концепция деления энергии решетки на парные межмолекулярные взаимодействия (между симметрически независимой молекулой и соседними молекулами). В итоге, читателю работы становится понятным, почему топологический подход с использованием метода разбиения Вороного-Дирихле является оптимальным для достижения цели диссертационного исследования, а также в каких случаях необходимо привлечение дополнительных методов, имеющих дело с оценкой энергии межатомных взаимодействий и электронной структуры кристаллов органических соединений.

Вторая глава носит название «Экспериментальная часть», хотя описанию эксперимента как такового посвящены лишь несколько небольших разделов. В целом это описание процедур различных численных расчетов, которые включают в себя анализ Кембриджского банка данных, квантовохимические расчеты с оценкой энергии парных межмолекулярных взаимодействий методом PIXEL (для этого используется приближение кластера). Дополнительно проведена оценка спайности ряда  $\alpha$ -аминокислот и модельных органических соединений с помощью квантовохимических расчетов, использующих периодические граничные условия.

В этой же главе приведены и краткое сводное описание результатов расчета, которые сведены в таблицы.

Наибольший интерес представляет собой глава 3, посвященная обсуждению результатов. Статистический анализ распределения базовых сеток молекулярных кристаллов, в которых важную роль играет водородная связь показал, что доля сеток с двумерной и трёхмерной периодичностью в совокупности не превышает 20% и отличается довольно

широким разнообразием типов. Четверть сеток с трехмерной периодичностью отвечает алмазоподобной топологии, более половины двумерных сеток – плоскочувственные. Эти данные могут быть полезными для прогнозирования структур различных соединений, которые потенциально могут образовывать прочные водородные связи в кристаллах. Достаточно интересным результатом является несовпадение распространенности сеток различной топологии между водородно-связанными органическими кристаллами и металлоорганическими координационными полимерами. Приводимое диссертантом объяснение этого факта, связанное с плотностью упаковки, является простым и логичным, учитывая способность атомов металлов к образованию координационных связей, которые могут быть более прочными, чем водородные. Вывод о меньшей распространенности бифуркационных водородных связей для большинства специалистов кажется тривиальным, однако у автора он подтвержден статистическим анализом. Затрагивает диссертант и проблему, связанную с наличием в кристалле нескольких независимых молекул. Подмечен факт, что симметрически неэквивалентные молекулы склонны образовывать топологически сходные сетки. Следует отметить, что конформация и относительное расположение доноров и акцепторов в таких молекулах очень похоже друг на друга, соответственно результат диссертанта не является чем-то удивительным. Работоспособность своего топологического подхода автор продемонстрировал при изучении встречаемости различных супрамолекулярных синтонов. Приводимые им данные в целом совпадают с результатами ранее проведенного исследования, выполненного Алленом и соавторами почти 20 лет назад, а также в диссертационной работе И. Бабурина на примере меньшего числа соединений. Кроме того, в работе отмечено, что некоторые изменения во встречаемости супрамолекулярных синтонов вызваны развитием определенных областей органической химии или даже направленным получением определенных водородно-связанных кристаллических структур.

Диссертант не ограничился только рассмотрением распределения различных характеристик, полученных статистической обработкой данных структурно-топологического анализа. Им сделаны попытки прогнозирования топологии водородно-связанных кристаллических структур карбогидразонамидов и производного серина. В целом эти попытки являются успешными, все спрогнозированные структуры вошли в число наиболее вероятных.

Наиболее ярким в диссертации является раздел, посвященный исследованию спайности аминокислот. В нем структурно-топологический анализ, квантовохимические расчеты сочетаются с экспериментальным исследованием механического разрушения. Анизотропия прочности межмолекулярных связей хорошо коррелирует с экспериментально наблюдаемой картиной упругой и неупругой деформации

монокристаллов с видимой огранкой. Полученные данные согласуются с расчетными кривыми сдвига слоев, полученными из расчетов с использованием периодических граничных условий.

Наряду с очевидным достоинствами в диссертационной работе имеются недостатки перечисленные ниже:

1. Неудачные формулировки. Например, вывод №1 начинается с фразы «проведена систематика». Или на странице 70 есть словосочетание «валидность прогнозов».
2. Довольно странно выглядит классификация подходов на странице 31. В ней три пункта и очевидным образом смешаны разные признаки. Кроме того, она страдает неполнотой. Если строить классификацию по признаку использования электронной плотности, то в один пункт попадет и топологическая теория «Атомы в молекуле» и метод PIXEL. В обоих случаях используется так или иначе электронная плотность, как фундаментально важная функция. Ничего не сказано про метод SAPT, метод IQA и др. Следует отметить, что для изучения межмолекулярных взаимодействий лучшим подходом является метод связанных кластеров (coupled cluster), а не DFT-D или теория возмущений Меллера-Плессе.
3. Страница 70. Для структуры 2 среднеквадратичные отклонения имидазольного и бензольного колец составляют 0.23 и 0.33 Å, что совсем не мало, вопреки утверждениям в тексте. Следовало бы более подробно объяснить почему. Например, можно предположить, что относительное расположение этих фрагментов в кристалле и изолированной молекуле значительно отличается.
4. Табличные данные и текст, посвященный их обсуждению, находятся далеко друг от друга (например, в случае с таблицей 3), что создает заметное неудобство для читателя.
5. Автор не поясняет, какой метод предпочтителен для расчета параметра X. Из двух использованных в работе AA-CLP продемонстрировал заметно более широкие вариации (в пределах 0.15, табл. 3), тогда как в случае PIXEL они почти в два раза меньше. Исходя из определения этого параметра для расчета X можно было бы использовать и программу CrystalExplorer 17, так как она тоже позволяет оценить парные межмолекулярные взаимодействия и не страдает от недостатков методов с локализацией точечных зарядов.
6. Список литературы должен быть откорректирован (см. ссылки [11, 15, 20, 30, 35, 36, 43, 48, 49, 52-55, 57, 74, 75, 77, 79-80, 103 и др.]).

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

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 5 статьях в научных журналах,

рекомендованных и определенных перечнем ВАК, 5 тезиса докладов научных конференций. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; 6. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений. По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа П.Н. Золотарева отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 28.08.2017), а ее автор Золотарев Павел Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
ведущий научный сотрудник  
Лаборатории рентгеноструктурных исследований  
Федерального государственного учреждения науки  
Института элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук,  
доктор химических наук по специальностям  
02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,  
профессор РАН  
Корлюков Александр Александрович

119991, Москва, ул. Вавилова., 28  
Тел.: 8 (499) 135-92-14; e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Корлюков А.А. \_\_\_\_\_  
«10» сентября 2018 г.

Подпись А.А. Корлюкова заверяю

