

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Герасимовой Дарьи Павловны
«Экспериментальное и теоретическое исследование гомо- и гетерохирального типов связывания производных 5-гидрокси-3-пирролин-2-она»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Д.П. Герасимовой посвящена одной из важных и актуальных проблем кристаллографии — спонтанному разделению энантиомеров при кристаллизации. Несмотря на значительный прогресс абсолютного асимметрического синтеза и способов разделения энантиомеров с помощью хроматографии и кристаллизации многокомпонентных фаз, кристаллизация в виде конгломерата напрямую из рацемической смеси открывает новые возможности по более простому разделению энантиомеров. Сама значимость задачи получения энантиомерно чистых кристаллических фаз и понимания природы этого процесса лежит далеко за пределами кристаллографии из-за потенциальной возможности применения этих фаз в разных разделах наук о материалах и химии в целом.

Работа Д. П. Герасимовой представляет собой систематическое исследование ряда производных 5-гидрокси-3-пирролин-2-она с помощью дифракционных, физико-химических и расчётных методов. Используемые методы и подходы органично дополняют друг друга и позволяют сделать однозначные выводы о строении кристаллических форм, их относительной стабильности и взаимных фазовых переходах, а также выявить факторы, ответственные за формирование конкретной фазы. Исследование рядов соединений, различающихся периферийными заместителями, является важным аспектом работы, позволяя найти взаимосвязь слабых межмолекулярных взаимодействий с типом образующегося супрамолекулярного Н-связанного синтона (димер или цепь), его геометрическими параметрами и, в конечном итоге, с хиральностью кристаллической структуры.

Совокупность полученных данных позволила Д. П. Герасимовой обнаружить новые примеры спонтанного разделения энантиомеров, устойчиво наблюдающихся в ряду соединений, а также расширить понимание различий в строении рацемических кристаллов и конгломератов. Большой интерес представляет обнаруженный фазовый переход между конгломератами.

К работе имеется несколько замечаний и вопросов.

1) Хотелось бы отметить некоторые имеющиеся, на мой взгляд, терминологические недостатки. Так, употребляемые термины «центросимметричный гетерохиральный димер» и «гомохиральная спираль» являются

избыточными, поскольку описываемые ассоциаты являются гетеро- и гомохиральными уже исходя из их природы. Также спорным является употребление термина «метастабильный». Например, автор пишет об отсутствии перехода полиморфа **1b** в **1a** в отсутствие растворителя. Хотя, по-видимому, **1b** действительно является менее стабильным при нормальных условиях, «метастабильность» подразумевает относительную лёгкость перехода. Более того, строго говоря, более низкая температура плавления свидетельствует о меньшей стабильности фазы только вблизи этой температуры, а переход через растворитель включает наличие трёхфазной системы и также только косвенно свидетельствует об относительной стабильности.

2) В автореферате неоднократно упоминаются цисоидная и трансидная конформации. Поскольку проводились квантовохимические расчёты, интересно было бы иметь данные об относительной энергии конформаций, поскольку различие между ними влияет, в том числе, на устойчивость супрамолекулярных ассоциатов.

3) Проводилось ли сравнение энергии решёток и энергии когезии полиморфов в расчётах по программе CRYSTAL?

Указанные недостатки не умаляют значимость и качество работы. Основываясь на автореферате, можно с уверенностью утверждать, что диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, а её результаты представлены публикациями в ведущих профильных мировых и российских журналах, полностью отражающими содержание работы. По актуальности, новизне, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями и дополнениями), а её автор Герасимова Дарья Павловна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

с.н.с. Лаборатории рентгеноструктурных исследований
Института элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
к.х.н.

И. В. Федянин