

## Отзыв о диссертации Лосева Евгения Александровича

“Исследование структур и свойств кристаллических фаз, образующихся в системах "глицин – карбоновая кислота" и "серин – карбоновая кислота””,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.21 “Химия твердого тела”

Диссертация содержит результаты по нескольким направлениям, каждое из которых при соответствующем оформлении могло бы быть отдельной диссертацией на соискание ученой степени кандидата наук:

1. анализ условий получения и взаимных превращений различных полиморфных модификаций глицина;
2. анализ условий получения гетеромолекулярных кристаллов аминокислот (глицина, серина) и карбоновых кислот;
3. анализ влияния изменения условий (температуры, давления) на строение и фазовые превращения гетеромолекулярных кристаллов аминокислот и карбоновых кислот.

Перечисленные исследования представляют несомненный практический и теоретический интерес: аминокислоты отдельно и в сочетании с другими соединениями обладают биологической активностью; являются фрагментами таких жизненно важных соединений как белки, поэтому их часто используют как модели при изучении более крупных молекул и т.д.

Применение нескольких экспериментальных методов для изучения разных объектов могло бы стать достоинством работы, но, к сожалению, в представленном варианте диссертации ([http://www.solid.nsc.ru/rus/INST/DOCS/2014Losev\\_disser.pdf](http://www.solid.nsc.ru/rus/INST/DOCS/2014Losev_disser.pdf), дата размещения: 01.10.2014) связь между разными частями работы не всегда выглядит очевидной. Например, хотя в Главе 4 (“Изучение системы «L-серин-щавелевая кислота». Влияние различных способов введения воды в систему на исход механохимической со-кристаллизации”) и есть отсылки к гетеромолекулярным кристаллам с глицином, но четкого сопоставления (в виде таблиц или графиков) гетеромолекулярных кристаллов двух аминокислот в диссертации нет. Оформление этой главы сильно отличается от предыдущих: в ней нет ни одного раздела (одна крайность), в то время как в предыдущих главах автор делал заголовки едва ли не к каждому абзацу (другая крайность).

Автор не сумел выделить в своей работе главные и второстепенные результаты: среди вынесенных на защиту положений есть абсолютно тривиальные (например, изменение параметров и объема элементарных ячеек при изменении температуры и давления).

В целом, вынесенные на защиту положения, достижения, которые отмечены в тексте, и раздел Выводы довольно слабо коррелируют между собой. Например, из пяти выводов три относятся к получению модификаций глицина, два – о гетеромолекулярных кристаллах L-серина с щавелевой кислотой, а о гетеромолекулярных кристаллах глицина с карбоновыми кислотами не сделано ни одного вывода, хотя им посвящены раздел 3.2 и Приложение 2.

Еще большее сожаление вызывает поверхностное изложение экспериментальных результатов. Замечаний только по представлению результатов очень много, начиная с того, что не видно необходимости в выделении отдельных подразделов в разделе 2.1 (“Исходные реактивы”), и вопроса о том, почему методики получения кристаллов (“Кристаллизация медленным испарением” и т.д.) названы “Экспериментальным оборудованием” (раздел 2.2), до более существенных недостатков. Для иллюстрации приведу несколько примеров, поскольку изложение всех замечаний заняло бы несколько страниц.

На стр. 39 (“2.2.1. Кристаллизация медленным испарением”) написано: “Была приготовлена серия растворов, содержащих  $\alpha$ -глицин и карбоновую кислоту, где процентное содержание кислоты менялось в диапазоне: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 мольных процентов.” Во-первых, концентрации относятся явно не к растворам, а, по всей видимости, к соотношению глицин : карбоновая кислота. Концентрации растворов в явном виде не представлены, их оценку автор предоставил сделать читателю, написав только, что это были “ненасыщенные растворы”. Между тем, если массы навесок и объем воды были примерно одинаковы для всех смесей (0.6 г и 3–4 мл соответственно), то, учитывая разную растворимость использованных веществ, степень насыщенности растворов была разной, что тоже могло как-то влиять на результат кристаллизации. Далее написано: “Полученные смеси хранились в стандартных условиях при умеренном испарении до появления кристаллов.” В стандартных – это значит в каком-то устройстве, поддерживающем температуру 25 °С? И как задавали “умеренность” испарения? Вероятно, методика приготовления растворов с уксусной кислотой была несколько отличной, и кроме того для жидких при обычных условиях кислот принято указывать их концентрацию (в разделе 2.1.2 она не отмечена).

В разделе 2.3.6 (“Измерение pH растворов”) указаны марки pH-метра и электрода, но не описаны калибровка и процедура измерений, хотя корректное измерение pH – довольно сложная задача. В этом же разделе написано: “В экспериментах по кристаллизации осуществлялся контроль pH растворов (свежеприготовленных и после выпадения кристаллов) ...”, но в диссертации не приведено ни одного конкретного значения pH, а ведь это должен был бы быть довольно большой объем данных: несколько осадителей, различные соотношения компонентов. Однако все результаты, связанные с этим показателем, описаны в разделе 3.1.1 всего двумя предложениями: “Измерение pH свежеприготовленных растворов не показало

значительных различий для добавок выбранных кислот: в большинстве случаев при  $\text{pH} > 4$  кристаллизовалась смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -форм глицина, тогда как при  $\text{pH} < 4$  образовывалась  $\gamma$ -модификация. Для проверки гипотезы о влиянии  $\text{pH}$  раствора на процесс кристаллизации глицина были также использованы добавки соляной кислоты.”

Трехмерные графики (рис. 11), показывающие соотношение полиморфных модификаций глицина при добавлении разных кислот, возможно, подходят для качественной иллюстрации в устном докладе, но скрывают конкретные результаты: некоторые столбики не видны совсем. Двумерные графики были бы безусловно более полезны, а еще лучше было бы дополнить их таблицами.

Представление результатов в диссертации подразумевает и наглядность, и достаточную полноту, поэтому во многих случаях вполне оправдано дублирование данных на рисунках и в таблицах. Между тем, автор продублировал сведения об изменении геометрических параметров водородных связей в кристаллах глицина с DL-винной и ортофталевой кислотами при изменении условий: рисунки 22 и 23 в разделе 3.2.2.1 и таблицы 3 и 4 в Приложении 2, хотя как раз в этом дублировании необходимости нет (не самые важные для работы параметры, к тому же они легко могут быть рассчитаны любым желающим, если авторы депонируют результаты PCA в Кембриджском банке структурных данных), при этом, как отмечено выше, некоторые результаты, которые вроде бы получены автором, не представлены даже в виде отдельных примеров.

В большинстве многостраничных трудов присутствуют опечатки, неточности, неудачные выражения, но в данной работе их намного больше среднестатистического количества: почти на любой странице можно найти ту или иную оформительскую погрешность.

Таким образом, постановка задач в диссертации Е.А. Лосева и описанные способы их решения несомненно интересны и соответствуют специальности 02.00.21 “Химия твердого тела”, однако вариант диссертации от 01.10.14 выглядит как предварительный набросок, который следовало бы серьезно доработать.

Ведущий научный сотрудник химического факультета

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

(+7 (495) 939-42-78, [ovg@phys.chem.msu.ru](mailto:ovg@phys.chem.msu.ru),

119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, <http://www.chem.msu.ru>)

кандидат химических наук

Ольга Витальевна Гринева

