

## Отзыв

### официального оппонента

на диссертацию Евгения Алексеевича Капустина

«Роль межмолекулярных взаимодействий в ряду N-метилированных производных глицина в формировании кристаллических структур и их отклике на изменение давления и температуры», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертация Е.А. Капустина посвящена одному из самых актуальных направлений современной рентгеновской кристаллографии: исследованию кристаллических структур при низких температурах и высоких давлениях. Такие исследования позволяют получить информацию о динамике межмолекулярных взаимодействий в кристалле при одновременной регистрации изменений структуры молекул. Особенно важны получаемые сведения о водородных связях, так как при сдавливании или охлаждении профиль двухъямного потенциала может меняться в сторону выравнивания глубин двух потенциальных ям и понижению активационного энергетического барьера, что приводит к возникновению самолокализованных состояний.

Исследование структур  $\alpha$ -аминокислот при низких температурах и под высокими давлениями имеет значение и для прикладных исследований, например, для изучения механизмов стерилизации пищевых продуктов посредством их обработки высоким давлением. Высокие давления, по-видимому, приводят к денатурации белков микроорганизмов, однако при этом необходимо знать каков вклад структурных изменений  $\alpha$ -аминокислот в этот процесс, и диссертация Е.А. Капустина расширяет наши познания в области этой проблемы.

Важным результатом Е.А. Капустина является вывод о том, что образование кристаллических структур N-метилпроизводных глицина определяется водородными связями  $N-H\cdots O$ , с помощью которых формируются бесконечные зигзагообразные цепочки «голова к хвосту» в саркозине и моноклинном полиморфе N,N-диметилглицина и замкнутые кольцевые мотивы в ромбическом полиморфе N,N-диметилглицина. Однако замечание автора «Отсутствие водородных связей  $N-H\cdots O$  в структуре бетаина приводит к образованию цепочек «голова к хвосту», связанных исключительно диполь-дипольным взаимодействием»

нельзя оставить без напоминания о его же утверждении о важности учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий, сделанных в других частях диссертации (например, на стр. 5).

Очень интересен другой вывод диссертации. Оказывается, перестройка структуры в саркозине и бетаине сильно зависит от скорости повышения и обратного понижения давления: кристаллические структуры данных веществ претерпевают фазовые переходы при быстром нагружении, однако при медленном повышении давления фаза атмосферного давления сохраняется как метастабильная. В диссертации излагаются причины таких явлений: «в саркозине “резкий” переход обусловлен образованием новой трехцентровой бифуркационной связи  $N-H\cdots O$  вследствие изменения конформации фрагмента  $NH-CH_3$ ; в бетаине “протяженный” переход объясняется постепенным проворачиванием  $N-(CH_3)_3$  фрагмента вокруг связи  $C2-N1$  во избежание невыгодных контактов».

Диссертация Е.А. Капустина безупречна по качеству и объему выполненной работы, представлению полученных результатов, но как любое успешное исследование она открывает поле для дискуссий. В диссертации обнаружены условия возникновения самолокализованных состояний колебаний  $N-H\cdots O$ . Эти явления были интерпретированы со ссылкой на работы А.С. Давыдова о солитонном механизме возбуждения вдоль прямолинейных цепочек водородных связей в воде или во льду, где чередование  $\sigma$ -связей  $O-H$  и водородных связей  $H\cdots O$  непрерывно. На рис. 4.1.4. прямыми линиями обозначены бесконечные зигзагообразные цепочки «голова к хвосту» в саркозине. Этот рисунок не оставляет сомнения в том, что автор включает в зигзагообразные цепочки связи  $C-C$ ,  $C-O$  и  $C-N$  остовов молекул. Кроме того, на рис. 1.5.1 изображены кристаллические структуры трех полиморфных модификаций  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -глицина при нормальных условиях. Отчетливо видно, что автор включает в прямую цепочку связи  $C-C$ ,  $C-O$  и  $C-N$  остовов молекул. Цепочки в диссертации Е.А. Капустина совсем иные, чем в работах Давыдова. Самолокализованные состояния колебаний  $N-H\cdots O$  в работе соискателя – явление, родственное тому, которое возникает в давыдовских цепочках, но оно локальное и не может двигаться по цепочкам, выделенным автором диссертации в кристаллических структурах саркозина и глицина. Поэтому оппонент отмечает частичную ценность последнего вывода диссертации о том, что «Исследование кристаллических структур  $N$ -метилпроизводных глицина методом КР-поляризационной спектроскопии показало, что при понижении температуры возникновение самолокализованного состояния колебаний  $N-H\cdots O$  возможно только в кристаллических структурах с бесконечными цепочками «голова к хвосту», образованными эквивалентными

по симметрии молекулами и связанными самой короткой N–H···O водородной связью». В этом выводе верным и важным с точки зрения интерпретации экспериментальных фактов является утверждение о взаимозависимости самолокализованного состояния колебаний N–H···O и самой короткой N–H···O водородной связи, но не упоминание о бесконечных цепочках.

Таким образом, диссертация Е.А. Капустина на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение **научной задачи** установления относительного вклада межмолекулярных водородных связей и диполь-дипольных сил в образование структур молекулярных кристаллов аминокислот, а также динамики отклика этих взаимодействий на варьирование внешних условий. Данная информация позволяет моделировать подобные взаимодействия в кристаллических структурах мембран и составляющих их молекул.

Диссертация Е.А. Капустина – это законченное, высококачественное исследование, отвечающее всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации. Дискуссионные замечания, сделанные выше, - всего лишь свидетельство интереса оппонента к диссертации. Евгений Алексеевич Капустин несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

Доктор химических наук

Асланов Леонид Александрович

Профессор кафедры общей химии

Федерального государственного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

Тел.: (495) 939 13 27, E-mail: aslanov@struct.chem.msu.ru

*Асланов*  
27.02.2015

*Получил Л.А. Асланова*  
*заверена деканом химического*  
*ФУ,*  
*академиком В.В. Лукиным*<sub>3</sub>

