

Отзыв

официального оппонента

на диссертацию Бориса Александровича Захарова « Рентгеноструктурный анализ при переменных давлениях и температурах для изучения превращений в молекулярных кристаллах», представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Молекулярные кристаллы принципиально важны для изучения фазовых переходов и полиморфизма, а также реакционной способности веществ в твердой фазе, что необходимо для фундаментальных исследований. До начала работ Б.А. Захарова в литературе отсутствовала информация о влиянии высоких давлений и низких температур на структуры избранных им объектов исследования, отсутствовали данные о влиянии на органические молекулярные кристаллы передающих давление веществ. Информация о влиянии затравок, исходной полиморфной модификации, а также процесса создания, сохранения и изменений давления на полиморфизм в условиях высоких давлений в литературе была представлена лишь в виде единичных работ. Воздействие гидростатического сжатия на структуры кристаллов, для которых наблюдался макроскопический механический отклик при твердофазной реакции, было обнаружено до работ соискателя лишь у нескольких веществ по изменениям параметров элементарных ячеек.

Диссертация Б.А. Захарова, закрывает многие пробелы в современных знаниях об отклике молекулярных кристаллов на высокие давления и низкие

температуры, является высоко востребованным исследованием на стыке физики и химии твердого тела, но наибольший интерес вызывают результаты, изложенные в 5-ой главе, а именно: влияние кинетических факторов на фазовые переходы под давлением.

Было установлено, что даже структурные превращения в парафине и неоне различны, несмотря на то, что эти две среды не являются растворяющими или проникающими. Автор полагает, что причина этого различия, вероятно, кроется в разных нековалентных взаимодействиях между поверхностью кристаллов хлорпропамида и жидкой средой, передающей давление. В частности, можно предположить – продолжает соискатель, – что большую роль играет и взаимодействие пропильных групп хлорпропамида с молекулами алканов, из которых состоит парафин. С этим нельзя не согласиться.

Результаты исследований, изложенные в диссертации, показали, что выбор среды, передающей давление, в значительной степени влияет на результат эксперимента, причем не только в случае, когда жидкость заметно растворяет твердое вещество. Перекристаллизация является не единственным возможным механизмом, через который среда может влиять на твердофазное превращение в молекулярном органическом кристалле. Соискатель предлагает два других механизма: во-первых, проникновение молекул среды в твердый образец, что вызывает дополнительные внутренние напряжения в нем и может быть причиной структурного превращения; во-вторых, в поверхностных взаимодействиях, которые могут влиять на механические свойства объекта, а также способствовать структурным превращениям, но никаких подробностей не приводится.

На примере β -аланина рассмотрен еще один немаловажный фактор, влияющий на структуру продукта превращения в условиях высоких давлений – это время. Оказалось, что время проведения эксперимента, а также временные интервалы между измерениями при разных давлениях, могут в

значительной степени влиять на продукт фазового перехода. Это очень важный результат.

У толазамида полиморфные модификации являются «изоэнергетическими», то есть имеют очень близкие энергии кристаллической решетки. В этом случае влияние кинетических факторов, передающей среды и последовательности изменений давления на результирующий продукт фазового перехода, может быть особенно ярко выраженным. И действительно, исследование толазамида показало, что при изучении полиморфизма и превращений под давлением нужно принимать во внимание *не только термодинамические, но и кинетические факторы, которые в значительной степени могут влиять на образование новой полиморфной модификации при перекристаллизации или твердофазном превращении*. Совершенно верно. Речь идет о кинетическом контроле зародышеобразования метастабильных кристаллов. Соискатель совершенно справедливо утверждает, что даже в присутствии затравки, при перекристаллизации под давлением не всегда образуется фаза с максимальной плотностью или термодинамически стабильная фаза, но кристаллическая структура продукта превращения определяется *величиной кинетического барьера для зародышеобразования и последующей кристаллизации*.

Соискателем было показано, что в случае толазамида оптимизация плотности упаковки выступает важнейшим фактором, влияющим на стабильность кристаллической структуры, то есть оптимизация ненаправленных взаимодействий в структуре более выгодна, чем образование направленных взаимодействий, в том числе водородных связей. Именно поэтому при нормальных условиях образование формы I толазамида термодинамически предпочтительно.

Таким образом, соискателем было установлено, что рентгеноструктурные исследования под давлением являются важным инструментом для исследования как стабильных, так и метастабильных кристаллов и фазовых переходов между ними. Обобщая литературные данные, соискатель пишет: «Полиморфизм в условиях высоких давлений часто контролируется кинетически, и формы, полученные при гидростатическом сжатии, часто метастабильны. Эти метастабильные фазы могут оставаться «кинетически закаленными» под давлением из-за больших барьеров зародышеобразования термодинамически стабильной фазы.» И далее: «Сравнение структур фаз, образующихся при гидростатическом сжатии, с фазами, полученными при охлаждении, позволяет изучить факторы, влияющие на структуру и механизмы образования и роста зародышей. Это чрезвычайно важный и справедливый вывод. Он формирует новое научное направление. Соискатель видит перспективу развития своих работ, в первую очередь, в исследовании протекания химических реакций *in situ* непосредственно в условиях высоких давлений, и это правильно, но проблему зародышеобразования оставлять нельзя.

Переходя к замечаниям, следует признать их мелкими. Диссертация выполнена очень тщательно. Например, у многих кристаллов не учитывалась поправка на поглощение на основании малой величины линейного коэффициента поглощения, но нигде не указаны размеры кристаллов, а пренебречь поглощением можно, зная произведение линейного коэффициента поглощения на длину пути рентгеновских лучей в кристалле. Кристаллы тех веществ, с которыми работал соискатель, всегда получаются значительно менее миллиметра, поэтому отсутствие размеров кристаллов в тексте диссертации восполняется опытом работы читателя, который подсказывает, что поглощением можно пренебречь. О других подобных «недостатках» нет смысла упоминать.

Диссертация тщательно оформлена и написана ясным языком.

Диссертационная работа Б.А. Захарова представляет собой
завершенную научно-квалификационную работу, соответствующую всем
критериям и требованиям раздела II Положения о присуждении ученых
степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской
Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Борис Александрович
Захаров, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических
наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Автореферат кратко и достаточно полно отражает основное
содержание диссертации.

Официальный оппонент
доктор химических наук

Асланов Леонид Александрович

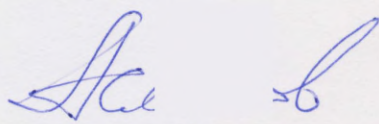
профессор кафедры общей химии

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



23.06.2020

Согласен на обработку персональных данных.

Подпись проф. Л.А. Асланова заверяю

Декан химического факультета МГУ,

чл.-корр. РАН, профессор С.Н. Калмыков

