

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Захарова Бориса Александровича «Рентгеноструктурный анализ при переменных давлениях и температурах для изучения превращений в молекулярных кристаллах», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов в диссертационный совет Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Диссертационная работа Бориса Александровича Захарова представляет собой законченный фундаментальный труд новосибирской структурной школы. Работа, несомненно, междисциплинарная, в ней интегрированы такие науки как кристаллография, структурная и физическая химия, физика конденсированного состояния и многие др., как это характерно для большинства кристаллографических работ, практические приложения в данном случае особо актуальны для наук о материалах.

Актуальность темы. Диссертация направлена на решение фундаментальной научной проблемы – установление закономерностей преобразования кристаллической структуры молекулярных кристаллов, т. е. отклика структуры на воздействие термодинамических параметров – температуры или давления, проявляющегося как термическое расширение или барическое сжатие так и разнообразные фазовые переходы. При решении этой проблемы приятно выделяется авторский *in situ* подход структурного (атомно-молекулярного) уровня исследований твердофазных превращений, в частности процессов дегидратации, а также изучения тех кристаллов, для которых фазовые переходы сопровождаются макроскопическим механическим откликом. Помимо решения фундаментальной научной проблемы – понимания структурной природы процессов, важных для химии и физики твердого тела, такая постановка, несомненно, актуальна для разработки новых методов синтеза материалов и получения новых соединений. В качестве объектов исследования выбраны молекулярные кристаллы, среди которых поиск и синтез новых фаз весьма актуален для фармацевтической промышленности.

Для достижения цели в работе блестяще решены поставленные задачи:

– выявлен отклик кристаллических структур на варьирование температуры или давления при наличии водородных связей – изучено расширение или сжатие без переходов, фазовые переходы с переключением водородных связей, с образованием новых и разрывом связей, полиморфные переходы (примеры: сольват парацетамола с

пиридином, диметилглиоксимат никеля (II), гидратированные оксалаты DL-сериния и DL-аланиния, смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой);

– изучены структурные механизмы фазовых переходов при наличии макроскопического механического отклика – изменение формы, изгиб или «прыжки» кристаллов (примеры: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$, 1,2,4,5-тетрабромбензол и др.);

– исследовано влияния кинетических факторов и передающей давление среды на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений (примеры: хлорпропамид, аланин, толазамид).

В каждом случае автор представляет механизм изменения структуры вплоть до переключения водородных связей.

В качестве объектов исследования выбран ряд молекулярных кристаллов, часть приведена выше в качестве примеров. Использован широкий спектр методов исследования, однако основным методом выбран рентгеноструктурный анализ монокристаллов при варьировании температуры или давления, что обосновано целями и задачами. Заметим, что эксперименты с молекулярными кристаллами в условиях высоких давлений являются довольно сложны. Соответственно автор уделяет много времени и внимания методикам проведения экспериментов, проводит систематические сравнительные исследования одних и тех же образцов органических кристаллов в условиях высоких давлений с использованием дифрактометров разных моделей или разных станций на источнике синхротронного излучения, в результате даны практические рекомендации планированию эксперимента выбору оборудования

Научная новизна. По сути, диссертация направлена на развитие исследований фазовых преобразований молекулярных кристаллов на структурном уровне в условиях переменных температуры или давления, т. е. на выявление структурной природы термического расширения, барического сжатия и фазовых переходов, что не часто встречается в таких экспериментах. Полученные автором научные результаты являются новыми – ряд новых структур молекулярных кристаллов, новые фазовые переходы, интерпретация их структурной природы и пр. Новые полиморфы, полученные под воздействием температур или давлений, охарактеризованы структурно, данные депонированы в Кембриджскую базу структурных данных CSD.

К одной из структурных изюминок работы с нашей точки зрения можно отнести обнаружение и изучение фазового перехода гидратированного оксалата DL-аланиния, происходящего без изменения симметрии – так называемого изосимметричного фазового перехода, который относится к первому роду и происходит со скачком параметров и объема решетки. К другой – фазовый переход в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой, который происходит как с

понижением температуры, так и с повышением давления. Автор, отмечает, что «этот объект – один из немногих примеров среди анизотропных органических кристаллов, для которых низкотемпературная фаза и фаза высокого давления имеют одинаковую кристаллическую структуру», что свидетельствует о слабой изученности молекулярных кристаллов. В сопоставительной кристаллохимии хорошо известен тренд – воздействие температуры и давления на кристаллическую структуру антиподобно, из чего следует, что низкотемпературные фазы будут изоструктурны фазам высокого давления (Филатов, 1973; Hazen, 1977).

По-видимому, развитое в работе направление исследования структурной природы твердофазных превращений можно отнести к одним из **основных достижений данной работы**. Основы этих работ заложены, по-видимому, Еленой Владимировной Болдыревой в ее пионерских работах по комплексам кобальта. Однако в этих работах, в основном, использовались методы спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции, что позволяло получать информацию об анизотропии деформации структуры, но не позволяло устанавливать структурный механизм из-за отсутствия структурных параметров (координаты атомов, длины и углы связей). Это реализовано в настоящей диссертационной работе, что привело к существенному продвижению в понимании структурных процессов, сопровождающихся механическим откликом кристалла.

Не менее важно, что в данной работе открыто и развито новое направление в кристаллографии высоких давлений, связанное с изучением "дополнительных" факторов, влияющих на превращения в кристаллах под давлением – целенаправленных исследований влияния кинетических факторов и передающей среды на фазовые переходы в условиях высоких давлений. До настоящей работы в литературе встречались лишь единичные примеры, которые обобщены в настоящей диссертационной работе и показано, что исследование таких факторов является актуальной задачей, а их правильный учет позволяет достоверно интерпретировать результаты эксперимента.

Практическая значимость полученных автором результатов. Новые структурные данные депонированы в международные базы данных, в частности в международную базу данных органических структур. Некоторые фазовые переходы и структуры молекулярных кристаллов могут войти в учебники по кристаллохимии как примеры. Как уже говорилось выше, разработка структурного подхода изучения твердофазных превращений, несомненно, практически значима для препаративной химии, это должно привести к разработке новых методов синтеза материалов и получения новых молекулярных кристаллов, востребованных, в частности, фармацевтической промышленностью.

Содержание диссертации. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, включающих обзор литературы (гл. 1), описание методов синтеза и исследования (гл. 2), изложение основных результатов работы (гл. 3–6), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (604 ссылки). Диссертация изложена на 327 страницах текста, содержит 39 таблиц и 76 рисунков.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Основные результаты исследования молекулярных кристаллов, представленные в диссертации, обеспечиваются использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, выполненных на современном оборудовании (методы рентгеновской дифракции монокристаллов в условиях варьируемых p, t -параметров, спектроскопии, микроскопии, термического анализа и др.). Особо хочется отметить высокий уровень рентгеноструктурных исследований, выполняемых в экстремальных условиях, и корректную интерпретацию этих результатов. На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают. Выводы работы адекватно отражают ее содержание, в целом, обоснованы надежными экспериментальными результатами. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и использования в профильных организациях, в частности в ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ИВС РАН, ИХС РАН, МГУ, СПбГУ и др. организациях.

Вопросы, пожелания, замечания. Естественно, что хорошая работа порождает вопросы. Соответственно, несмотря на имеющиеся многочисленные достоинства работы, при прочтении диссертации возникают вопросы, имеются также пожелания и замечания, возможно благодаря интересу ко многим результатам работы. В частности, есть замечания и вопросы по терминологии, некоторые из них представляются довольно существенными.

1. С. 9 и др. Смысловые терминологические замечания. Автором определен термин «структурные превращения» как «фазовые переходы и химические реакции...». Однако термин «фазовые переходы» в широком смысле шире, он включает в себя изменение агрегатного состояния, разнообразные структурные – полиморфные переходы/превращения и химические реакции.
2. Гл. 3, с. 122. Очень привлекательно изложение термических деформаций сольвата парацетамола с пиридином. Поскольку сопоставляется анизотропия термического расширения трех структур – сольвата, моноклинного и ромбического полиморфов парацетамола, хотелось бы сопоставить и количественно главные значения тензора расширения. Однако эти данные отсутствуют, основное внимание при анализе анизотропии деформаций автор уделяет изменению ориентировки эллипсоида

деформаций, хотя хорошо известно, что в косоугольных кристаллах углы значительно легче изменяются, чем величины линейных параметров решетки.

3. Гл. 3, с. 136. Автор, отмечает, что в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой низкотемпературная фаза и фаза высокого давления имеют одинаковую кристаллическую структуру. Целесообразно ли их так называть, может быть следовало использовать традиционные греческие буквы для обозначения полиморфов?
4. С. 9, 285. Автор использует термин «монотонные изменения структуры», подразумевая термины «термическое расширение» или «барическое сжатие», не разумнее ли использовать эти уже устоявшиеся термины вместо термина «монотонные изменения структуры»?
5. П. 4.4, с. 190, с. 286, вывод 7. В результате исследования изоструктурных кристаллогидратов $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SmY}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в условиях гидростатического сжатия до ~ 6 Гпа, расшифровки новых кристаллогидратов $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с различными структурами и их анализа автор утверждает, что причина различий формирования структур при дегидратации вызвана «различной жесткостью металл-оксалатно-водных слоев и разницей в анизотропии деформации кристаллической структуры исходного образца – декагидрата», однако первопричиной, по-видимому, является различие размеров редкоземельных элементов, о чем и говорит автор на стр. 192.

Впрочем, отмеченные вопросы не снижают высокого качества исследования, они не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации, описанные выше, и на общее благоприятное впечатление от работы, выполненной на высоком научном уровне известной Новосибирской структурной школы.

Резюме. Подводя общий итог, необходимо сказать, что изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченной научно-квалификационной работы с перспективно поставленной и решенной научной проблемой, в которой на основании выполненных автором исследований разработан новый подход к исследованию структурной природы твердофазных превращений, основанный на изучении отклика структуры на варьирование температуры или давления методом монокристалльного структурного анализа. Новые результаты, полученные диссертантом, оригинальны, обладают научной новизной и практически значимы, демонстрируют существенный вклад в структурную химию органических соединений, кристаллохимию, рентгеноструктурный анализ. Все это характеризует соискателя как сложившегося ученого, умеющего самостоятельно ставить и решать сложные научные проблемы и задачи.

Автореферат отражает основное содержание диссертации, содержит обоснованные выводы и рекомендации. Диссертация написана хорошим литературным языком, аккуратно оформлена, по теме диссертации Б. А. Захаровым опубликована монография и 22 статьи в международных рецензируемых журналах с высоким рейтингом, в основном квартили Q1 и Q2, результаты апробированы на международных и всероссийских научных конференциях, тезисы докладов опубликованы. Научные результаты и выводы, представленные в диссертации, соответствуют паспорту специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости диссертация отвечает всем критериям ВАК РФ и Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020) "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Захаров Борис Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктор химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

07 августа 2020 г.

Главный научный сотрудник Лаборатории структурной химии
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
доктор химических наук

Р.С. Бубнова

Бубнова Римма Сергеевна,
Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Тел. +7(812)328-07-02
e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Бубновой Р.С. заверяю:

И. о. директора Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Кандидат химических наук



Н.Г. Тюрнина