

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Института
«Международный томографический центр» СО РАН
д.ф.-м.н., профессор РАН К.Л. Иванов



«» июня 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Бориса Александровича Захарова
«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.

Диссертационная работа Б.А. Захарова представляет собой фундаментальное исследование в области изучения строения и полиморфизма молекулярных кристаллов и их превращений в ходе фазовых переходов, индуцированных изменением температуры или давления. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов (РСА), в настоящее время получивший в связи с развитием приборной базы и программного обеспечения, статус практически самого распространенного метода установления строения соединений, часто воспринимается как рутинная работа, тем более что расшифровка не очень сложных структур может осуществляться в автоматическом режиме с R-фактором $\sim 3\%$. Но реально возможности РСА гораздо шире. Это убедительно доказывают работы по изучению слабых межмолекулярных взаимодействий в кристаллах с помощью экспериментального распределения электронной плотности, позволяющие выявлять тонкие особенности взаимного расположения структурных фрагментов и объяснять свойства соединений. В молекулярных кристаллах межмолекулярные взаимодействия существенно слабее внутримолекулярных, но именно они часто являются определяющими. Особенно это важно при наличии в кристаллической структуре водородных связей и гибких фрагментов, изменение стереохимических параметров которых вследствие воздействия внешних факторов, таких как температура или давление, часто приводит к изменению структуры – образованию другой полиморфной модификации. При этом знание строения только исходных и конечных соединений может оказаться недостаточным для получения полной картины протекающего процесса, и только детальное исследование трансформаций структура с малым шагом изменения температуры или давления может дать ценную информацию для объяснения механизмов химических реакций и фазовых

переходов. По этой причине детальные исследования условий образования полиморфных модификаций, их стабильности и взаимных превращений, в том числе и при внешних воздействиях, особенно важные для соединений, перспективных в качестве лекарственных препаратов и функциональных материалов, являются *актуальным* направлением фундаментальных исследований, имеющим *практическую значимость*.

Диссертация Б.А. Захарова хорошо структурирована. Традиционные разделы включают *Введение*, *Литературный обзор*, *Экспериментальную часть*, *Обсуждение результатов* (6 глав), *Заключение*, *Основные результаты*, *Выводы*, *Список литературы* (более 600 наименований). Следует отметить, что в конце каждой главы автор кратко суммирует полученные результаты и, кроме того, благодаря наличию раздела *Основные результаты*, предшествующему разделу *Выводы*, делает последний именно **ВЫВОДАМИ** из проведенного исследования.

Во *Введении* обосновывается актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна работы, её практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту.

Прекрасный литературный обзор, посвященный описанию и сравнению классификаций фазовых переходов в твердых телах, рассмотрению основных типов фазовых переходов в молекулярных кристаллах, методов исследования молекулярных кристаллов и их структурных превращений, заканчивается постановкой задачи исследования и обоснованием выбора объектов. Отмечено, что до начала настоящей работы для молекулярных кристаллов практически не проводились систематические исследования структурных превращений при варьировании внешних условий, включая влияние передающей среды и протокола варьирования давления при компрессионных исследованиях. Тем более не анализировалась связь качества полученных структурных данных с характеристиками оборудования для проведения дифракционных экспериментов.

В *Экспериментальной части* приводятся исчерпывающие данные по использованным реактивам, методикам синтеза и кристаллизации, детальная информация об оборудовании, использовавшемся для дифракционных, спектроскопических и микроскопических экспериментов.

В последующих главах Б.А. Захаров последовательно излагает результаты решения поставленных задач.

На примере кристаллов со сложной сеткой водородных связей (сольват парацетамола

с пиридином, со-кристалл глицина с глутаровой кислотой, моногидрат гидрооксалата DL-аланина) продемонстрировано, что внешние воздействия могут провоцировать как изменение геометрии Н-связей или их переключение, так и изменение конформации гибкого фрагмента молекулы без затрагивания системы Н-связей. Но во всех случаях подобные исследования дают дополнительную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в структуре и факторах, влияющих на анизотропию деформации кристалла даже в отсутствие структурных превращений, что важно для направленного получения кристаллов с заданными физико-химическими свойствами.

Одной из наиболее сложных для решения задач стало изучение макроскопического механического отклика кристаллов на вариации температуры или давления. Полученные структурные данные по термоиндуцированным изменениям структуры для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ и твердого раствора $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)-[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ позволили создать модель изгибной деформации кристалла при фотоизомеризации; для 1,2,4,5-тетрабромбензола – предложить механизм возникновения и задержки механического отклика при фазовом переходе.

Автор блестяще справился с решением задачи по изучению влияния на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений таких "тонких" факторов, как затравка, исходная полиморфная модификация, передающая давление среда, протокол варьирования давления. Её решение потребовало скрупулезной точности проведения всех экспериментов и привлечение помимо РСА, других методов – КР-спектроскопии и оптической микроскопии. На примере такого популярного соединения, как β-аланин, удалось убедительно доказать зависимость поведения полиморфной модификации не только от приложенного давления, но и времени выдержки образца при этом давлении.

Приведенные выше результаты определяют **научную новизну** данной диссертационной работы.

Практическая значимость определяется рекомендациями по планированию дифракционного эксперимента и выбору оборудования для его проведения. В Главе 6, посвященной методике проведения рентгendifракционных экспериментов, рассмотрена связь качества получаемых структурных данных с характеристиками дифрактометров различных поколений, источников рентгеновского излучения и устройств для генерации синхротронного излучения, детекторов, способов учета поглощения, стратегии обработки экспериментальных массивов, что особенно важно при проведении исследований кристаллов в алмазных ячейках при высоких давлениях. На примере исследования одних и тех же образцов на различном оборудовании (например, 1,2,4,5-тетрабромбензола – на

дифрактометрах 2007 и 2017 года выпуска, δ -хлорпропада – на двух станциях, использующих поворотный магнит и ондулятор для генерации синхротронного излучения) показана необходимость оптимальной комбинации источника излучения и детектора, причем более чувствительность детектора может даже оказаться важнее.

Таким образом, в результате проведенных исследований, Борисом Александровичем *развиты подходы к изучению молекулярных кристаллов и их структурных превращений при внешних воздействиях*. Им получены уникальные структурные данные для ряда молекулярных кристаллов при варьировании температуры или давления и установлены факторы, влияющие структурные превращения полиморфов при проведении экспериментов при высоких давлениях.

Высказанные ниже замечания никоим образом не влияют на высокую оценку диссертации. Но, тем не менее, следует отметить некорректное с точки зрения координационной химии написание формул гидратов оксалатов Y и Sm: поскольку в декагидратах молекул кристаллизационной воды всего четыре, то правильнее записать формулу не как $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а как $[\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и, соответственно, для дегидратированного в разных условиях $[\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ и $[\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кстати, нигде при рассмотрении данных соединений не отмечено, что при дегидратации $[\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на воздухе не только уменьшается количество кристаллизационных молекул воды, но и понижается координационное число с 9 до 8 у атома иттрия за счет вытеснения одной молекулы воды из координационной сферы, тогда как при дегидратации в квазиравновесных условиях (при высоком давлении паров воды и или в силиконовом масле) КЧ не меняется, а удаляется только кристаллизационная вода.

Не ясно чем руководствовался автор при выборе разных параметров при расчете объемов полостей, например, радиус пробы – 1 Å, шаг сетки – 0,1 Å для оксалатов РЗЭ и радиус пробы – 0,9 Å, шаг сетки – 0,2 Å для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$, радиус пробы – 0,2 Å, шаг сетки – 0,1 Å для диметилглиоксимата никеля или для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$ при атмосферном давлении радиус пробы – 0,8 Å, шаг сетки – 0,2 Å, а при 6,9 ГПа радиус пробы – 0,3 Å, шаг сетки – 0,2 Å.

Излом кривой $\Delta b/b(P)$ при давлении ~ 2 ГПа для диметилглиоксимата никеля (стр. 128) был бы гораздо лучше виден, если бы аппроксимировать данные не единой кривой, линейными участками.

Некоторую путаницу вносит различное обозначение одних и тех же контактов до и после фазового перехода на рис. 11 (стр. 136).

На рис. 15 (стр. 143) нет указанного в тексте атома O5 (N1-1B...O5, стр. 142).

В целом, необходимо отметить четкость изложения материала, высокое качество иллюстративного материала и то, что число опечаток/ошибок существенно ниже допустимого минимума.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации и публикациям. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается высоким уровнем научных изданий, в которых они опубликованы (монография и 22 публикации в высокорейтинговых журналах, входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus). Кроме того, они были апробированы на ведущих зарубежных и отечественных научных кристаллохимических конференциях и конгрессах.

Данная диссертация является результатом проведенного научно-квалификационного исследования высочайшего уровня, давшего ценную информацию о термо- и компрессионно индуцированных трансформациях ряда молекулярных кристаллов, что, в целом, можно квалифицировать как научное достижение и существенный вклад в решение проблем в области кристаллографии и понимания физико-химических процессов в происходящих в молекулярных кристаллах при внешних воздействиях.

Таким образом, представленная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям 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, Борис Александрович Захаров, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН 2 июня 2020 года (протокол №3).

Отзыв составила
Доктор химических наук, главный научный сотрудник
лаборатории многоспиновых координационных соединений

Романенко Галина Владиславовна

ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН (МТЦ СО РАН)
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а
Тел.: +7 (383) 333-14-48; факс: +7 (383) 333-13-99; <http://www.tomo.nsc.ru>.
E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru; тел.: (383)33-1945

*Подпись Г.В. Романенко удостоверен
Специальней по каналу М. Леушикова
02.06.2020*

