

Отзыв

на автореферат диссертации Б.А. Захарова «Рентгеноструктурный анализ при переменных давлениях и температурах для изучения превращений в молекулярных кристаллах», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

Диссертация Захарова Бориса Александровича посвящена актуальной проблеме - исследованию изменения структуры вещества при варьировании внешних условий (температуры и давления), а также, поиск и установление взаимосвязи между реакционной способностью вещества, структурным механизмом процесса (реакции или фазового перехода) и пространственным строением вещества. Для многих твердофазных процессов наблюдается явление обратной связи: образование продуктов реакции, искажения структуры, вызванные начавшейся реакцией, влияют на её дальнейшее протекание. Исследования этих явлений позволяют глубже понять общие закономерности твёрдофазных реакций при внешних воздействиях различной природы. Молекулярные кристаллы – удобные объекты для изучения фазовых переходов, полиморфизма и водородных связей, а также реакционной способности твёрдых веществ, что обуславливает их популярность в фундаментальных исследованиях. Многие из них являются перспективными материалами для изготовления компонентов современной техники, а также лекарственных форм, поэтому эти исследования имеют большое прикладное значение. В связи с этим возникают задачи, связанные с изучением устойчивости кристаллических структур молекулярных кристаллов, их фазового состава, полиморфизма в зависимости от внешних условий – температуры и давления.

В систематических исследованиях, проведённых Захаровым Б.А., для ряда органических соединений поставлены и решены задачи:

изучено влияние варьирования температуры и давления на строение кристаллических структур со сложной сеткой водородных связей;

исследовано влияние низких температур и высоких давлений на структуры кристаллов, для которых наблюдается макроскопический механический отклик (изменение формы, изгиб или «прыжки» кристаллов) при химической реакции или фазовом переходе;

найдена взаимосвязь между откликом кристаллических структур на варьирование температуры или давления и структурными изменениями, наблюдающимися в ходе химических реакций и фазовых переходов с участием тех же кристаллов;

для ряда соединений определено влияние затравки, исходной полиморфной модификации, передающей давление среды и протокола варьирования давления на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений.

В работе проведено сравнение дифракционных данных, полученных при высоких давлениях на разном оборудовании, и определены ключевые факторы, определяющие достоверность структурных моделей, основанных на этих данных.

Для решения поставленных задач в работе развит подход к исследованию структурных превращений молекулярных кристаллов, основанный на изучении отклика образца на варьирование температуры или давления *in situ* методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Это позволило получить новые сведения о закономерностях изучаемых явлений. Для ряда молекулярных кристаллов удалось впервые получить структурные данные при варьировании температуры или давления *in situ* и установить влияние различных гидростатических сред и кинетических факторов, на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений. При варьировании внешних условий структурные данные некоторых объектов впервые сопоставлены со структурными изменениями, наблюдающимися в результате твердофазных процессов с их участием – фазовых переходов и химических реакций.

Для ряда кристаллов исследованы различные типы отклика сети водородных связей на варьирование давления или температуры. Впервые выявлена взаимосвязь структурных изменений с оптимизацией межмолекулярных взаимодействий, даже в отсутствие фазовых переходов, а также обнаружены и охарактеризованы неизвестные ранее кристаллические фазы, образующиеся при варьировании внешних условий.

На примере 1,2,4,5-тетрабромбензола удалось впервые сопоставить структурные изменения, наблюдающиеся при варьировании температуры и давления, с фазовым переходом при нагревании, сопровождающимся макроскопическим механическим откликом кристалла. Удалось достоверно показать, что механический отклик кристалла происходит не одновременно с термически индуцированным фазовым переходом, а существенно позднее. Предложено объяснение данного явления.

Впервые систематически и целенаправленно исследованы такие факторы, влияющие на превращения под давлением, как передающая среда, исходная полиморфная модификация, затравка и протокол варьирования давления. На примере β -хлорпропада впервые для молекулярных органических кристаллов показано, что даже нерастворяющие и непроникающие химически инертные среды влияют на структурные превращения под давлением, причем в разных средах продукты превращения могут быть различны.

Степень достоверности результатов. Результаты, полученные в рамках настоящей работы, являются достоверными. Степень достоверности определяется их воспроизводимостью и взаимной согласованностью. Расшифровка и визуализация кристаллических структур выполнены с использованием средств и алгоритмов, соответствующих критериям качества Международного кристаллографического союза.

Необходимо отметить, что автор достаточно глубоко знаком с достижениями в исследуемой области, широко использует их в обсуждении и уверенно аргументирует новизну своих результатов. По результатам исследований Захаровым Б.А. с соавторами опубликована 1 монография, 22 статьи (в том числе 1 обзор) в профильных рецензируемых международных журналах, входящих в список ВАК, а также 48 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях. Все опубликованные статьи проиндексированы в международных базах данных Scopus и Web of Science.

По изложенному в автореферате материалу можно заключить, что диссертационная работа Б.А. Захарова по своей актуальности, достоверности полученных результатов, 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.

ФИО

Уч. степень, уч. Звание

Должность

Организация / лаборатория

Почтовый адрес с индексом

Телефон, email (рабочие)

Согласен на обработку персональных данных

Дата 28.07.20 Подпись с расшифровкой

Подпись д.ф.м.н., проф. Кригера Вадима Германовича

<уч. степень, уч. звание ФИО>

заверяю

(заверяется уч. секретарем)

Кригер Вадим Германович

доктор физ-мат. наук, профессор

профессор каф. ХТТиХМ

ФГБОУВО «Кемеровский государственный университет»

г. Кемерово, ул. Красная 6. 650000

83842580591; kriger@kemsu.ru

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»
Отдел кадров УРП

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮЩЕГО

М. Мей
должность

«28» 07

подпись

20 20 г.

