

О Т З Ы В

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

Диссертационная работа Захарова Б.А. посвящена получению структурных данных высокого качества для ряда молекулярных кристаллов с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа при варьировании температуры и давления.

Исследование структур молекулярных кристаллов и процессов с их участием представляет большой интерес. Связано это с тем, что многие из них являются перспективными материалами для изготовления электронных и оптических компонентов, а также лекарственных форм. Молекулярные кристаллы – удобные объекты для изучения фазовых переходов, полиморфизма и водородных связей, а также реакционной способности веществ в твердой фазе, что обуславливает их популярность в фундаментальных исследованиях. В связи с этим возникают задачи, связанные с изучением устойчивости их кристаллических структур, фазового состава, полиморфизма, в зависимости от внешних условий – температуры и давления.

Для интерпретации свойств молекулярных кристаллов крайне важны систематические прецизионные структурные исследования, позволяющие изучать довольно тонкие эффекты и процессы, происходящие в твердых телах. Поэтому диссертация Захарова Б.А., в которой впервые проведены систематические исследования строения молекулярных кристаллов, изучено влияние определенных факторов (передающей среды и протокола варьирования давления на полиморфизм и фазовые переходы) на превращения в условиях высоких давлений, крайне важна и своевременна. Исследование таких факторов является **актуальной задачей**, и их правильный учет позволяет достоверно интерпретировать результаты эксперимента.

Работа Захарова Б.А. начиналась не с «белого листа» и представляет собой часть хорошо известного специалистам цикла успешных исследований, проводимых с начала 80-х коллективом научных сотрудников под руководством Болдыревой Е.В. и посвященных изучению эволюции структуры кристаллов при изменении внешних воздействий (температуры и давления). Работа Захарова Б.А. была выполнена в период с 2012 по 2019г. О весомом вкладе Захарова Б.А. в этот цикл исследований говорит тот факт, что в 14 из 23 статей, включённых в диссертацию, он – первый автор.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий и грантов фондов РФФИ и РНФ, в двух грантах РФФИ соискатель выступал в роли руководителя.

Следует сказать, что рентгеноструктурное исследование молекулярных кристаллов при высоких давлениях – это «штучный товар», а выполненное в этой диссертации прецизионное исследование при различных температурах и

давлениях как по большому объёму экспериментальных дифракционных данных, так и по их высокому качеству – уникальное!

В обзоре (гл. I) рассмотрены наиболее распространённые типы структурных превращений в молекулярных кристаллах и их классификация.

Оригинальная экспериментальная часть работы (гл. II-V) включает результаты прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов при разных температурах и давлениях с использованием различных дифрактометров и источников излучения, применением различных гидростатических сред и протокола варьирования давления.

Гл. VI – методическая, в которой обобщён накопленный автором опыт при выполнении экспериментов на разном дифракционном оборудовании.

В результате комплексного исследования были получены важные интересные результаты, столько сделано впервые, что новизну трудно переоценить! Отмечу лишь некоторые из очень важных и интересных результатов:

- Впервые исследовано влияние высоких давлений и низких температур на кристаллические структуры моногидрата гидрооксалата DL-аланиния, дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния, а также смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой. Для этих соединений найдены новые фазы высокого давления.
- Впервые установлено, что разложение $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с образованием $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является первым примером мартенситного превращения при дегидратации.
- С помощью дифракционных данных, полученных на синхротроне, удалось впервые расшифровать кристаллическую структуру соразмерно модулированной фазы высокого давления (сверхструктуры) δ -хлорпропамида, которая получается при быстром увеличении давления до 6,0 ГПа.
- В случае с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ показано, как незначительные изменения в кристаллической структуре приводят к высвобождению механической энергии, которая заставляет кристалл в прыжке преодолевать расстояния гораздо большие, чем линейные размеры кристалла.

Вообще, трудно сосчитать, какое огромное количество экспериментов было выполнено диссертантом! Например, для кристалла $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ эксперименты с полной расшифровкой структуры были получены при 16 температурах и 9 давлениях. И так почти для большинства изученных кристаллов.

Все результаты тщательно заатабулированы.

Несомненным, заслуживающим специального внимания, достоинством работы Захарова Б.А. является использование в его работе в дополнение к рентгеноструктурному анализу других физико-химических методов исследования веществ в твердом состоянии (КР-спектроскопии, ДСК и др).

Тщательный и скрупулезный анализ собственного большого экспериментального материала наряду с имеющимися литературными данными по структуре позволили Захарову Б.А. установить общие кристаллохимические закономерности в классе молекулярных кристаллов, найти взаимосвязь между

строением и общей топологией структурных ансамблей, что необходимо для понимания их физико-химических свойств и является одной из основных задач материаловедения.

Результаты, полученные в рамках настоящей работы, являются **достоверными**. Степень достоверности определяется их воспроизводимостью и взаимной согласованностью. Кроме того, критериями достоверности результатов является полнота экспериментальных рентгеноструктурных данных с корректным отношением количества рефлексов к числу уточняемых параметров и низкие значения R-факторов для большинства изученных кристаллов. Все полученные автором экспериментальные данные доведены до включения их в Кембриджский банк структур (CSD), что может быть дополнительным свидетельством их достоверности.

По своей постановке и выполнению задача – оригинальна, полное такого рода систематическое комплексное исследование молекулярных кристаллов при изменении внешних условий проведено впервые.

Результаты, полученные автором, могут быть включены в университетские курсы по кристаллографии, кристаллохимии и материаловедения.

Методический опыт, накопленный автором при выполнении экспериментов на разном дифракционном оборудовании, включая дифрактометры различных моделей и разные станции на источнике синхротронного излучения, будет полезен всем кристаллографам при их получении и анализе дифракционных данных.

В целом, диссертация Захарова Б.А. является оригинальной по сформулированной цели и фундаментальной по полученным результатам, которые были изложены в научных статьях опубликованных в высокорейтинговых журналах (Acta Cryst.B, Ang.Chem., CrystEngCom. и др.) а также проиллюстрированы в многочисленных докладах на Российских и Международных конференциях.

Следует отметить, что работа Захарова Б.А. была отмечена первой премией на конкурсе для молодых ученых-кристаллографов им. Ю.Т. Стручкова,

Имеется ряд замечаний, которые касаются в основном оформления и могут рассматриваться скорее как пожелание:

текст диссертации, начиная с оглавления, нуждается в редактировании; много повторов; неудачные выражения, такие как « определение структуры с точностью до координат атомов»; в таблицах цифровые значения ряда параметров приведены с превышением точности их определения и др.

Однако сделанные замечания не умаляют сути и достоинства диссертации.

Захаров Б.А. проявил себя как высококвалифицированный экстра-класса профессионал в области экспериментальных дифракционных методов исследования вещества, имеющий прекрасную теоретическую подготовку, высокую эрудицию и широкий кругозор по химии и физике конденсированного состояния.

Установленные в работе оригинальные **кристаллохимические** закономерности в строении молекулярных кристаллов получены автором на

