

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.114.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И
ФОТОНИКА» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ
ЗАХАРОВА БОРИСА АЛЕКСАНДРОВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25 августа 2020 г., протокол № 14

О присуждении **Захарову Борису Александровичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени доктора химических наук.

Диссертация «Рентгеноструктурный анализ при переменных давлениях и температурах для изучения превращений в молекулярных кристаллах» по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов» принята к защите 10.03.2020 г., протокол № 7, Диссертационным советом Д 002.114.01 на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет Д 002.114.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Захаров Борис Александрович, 1989 г.р., в 2013 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Влияние низких температур и высоких давлений на кристаллическую структуру и параметры водородных связей в кристаллах, содержащих аминокислоты» по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» в Диссертационном совете Д 003.044.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН). В настоящее время работает в Лаборатории перспективных синхротронных методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) в должности старшего научного сотрудника (основное место работы), на кафедре химии твердого тела Факультета естественных наук Федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) в должности доцента (по совместительству), и на кафедре физических методов исследования твердого тела Физического факультета НГУ в должности старшего преподавателя (по совместительству).

Диссертационная работа выполнена в научно-образовательном центре «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

Асланов Леонид Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

Бубнова Римма Сергеевна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук;

Шибаета Римма Павловна, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник сектора элементного и структурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук.

— дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск)** в своём положительном отзыве, подписанном Г.В. Романенко, д.х.н., главным научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных соединений, и утверждённом директором Института «Международный томографический центр» СО РАН – д.ф.-м.н., профессором РАН К.Л. Ивановым, указала, что диссертационная работа «Рентгеноструктурный анализ при переменных давлениях и температурах для изучения превращений в молекулярных кристаллах», 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. 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. В отзыве отмечается, что знание строения только исходных и конечных соединений может оказаться недостаточным для получения полной картины протекающего процесса, и только детальное исследование трансформаций структуры с малым шагом изменения температуры или давления, предпринятое в диссертационной работе Б.А. Захарова, 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. 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. 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.

Основные результаты по теме диссертации отражены в 1 монографии, 22 статьях в международных журналах, входящих в утвержденный ВАК перечень ведущих рецензируемых научных изданий, и тезисах к 48 докладам на международных и

российских научных конференциях. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Naumov P., Sahoo S.C., **Zakharov B.A.**, Boldyreva E.V. Dynamic Single Crystals: Kinematic Analysis of Photoinduced Crystal Jumping (The Photosalient Effect) // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. V. 52, № 38. P. 9990–9995.
2. **Zakharov B.A.**, Goryainov S. V., Boldyreva E.V. Unusual seeding effect in the liquid-assisted high-pressure polymorphism of chlorpropamide // *CrystEngComm*. 2016. V. 18, № 29. P. 5423–5428.
3. **Zakharov B.A.**, Seryotkin Y.V., Tumanov N.A., Paliwoda D., Hanfland M., Kurnosov A.V., Boldyreva E.V. The role of fluids in high-pressure polymorphism of drugs: different behaviour of β -chlorpropamide in different inert gas and liquid media // *RSC Advances*. 2016. V. 6, № 95. P. 92629–92637.
4. **Zakharov B.A.**, Gribov P.A., Matvienko A.A., Boldyreva E.V. Isostructural crystal hydrates of rare-earth metal oxalates at high pressure: from strain anisotropy to dehydration // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2017. V. 232, № 11. P. 751–757.
5. **Zakharov B.A.**, Michalchuk A.A.L., Morrison C.A., Boldyreva E.V. Anisotropic lattice softening near the structural phase transition in the thermosalient crystal 1,2,4,5-tetrabromobenzene // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. V. 20, № 13. P. 8523–8532.

На диссертацию и автореферат поступило 11 **положительных отзывов**.

Н.В. Подберезская, д.х.н., старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, отметила в качестве замечания, что структурные результаты в автореферате не представлены в виде обобщающей таблицы с формулами исследованных соединений, методами исследования, количеством измеренных рефлексов и уточняемых параметров и результирующими R-факторами. Особенно это касается методических разработок.

В.В. Чернышев, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», отметил в качестве замечаний:

- 1) на с. 6 сформулирована цель работы, и сформулирована она, на мой взгляд, не совсем удачно, так как затрудняет понимание того, на чем фокусировался автор в

своем диссертационном исследовании – на разработке общей экспериментальной методики проведения таких монокристалльных измерений, или на интерпретации результатов этих измерений для конкретных соединений;

- 2) соискатель неоднократно использует слово «оптимизация» в применении к плотности упаковки, системе водородных связей, а также к межмолекулярным взаимодействиям, не раскрывая сути этой оптимизации – в чем она состоит?

Ю.В. Сереткин, д.х.н., ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, отметил в качестве замечания, что, на его взгляд, последний (8-й) вывод о большем влиянии на качество дифракционного эксперимента технологии детектирования излучения, нежели его интенсивность, вполне очевиден. Стоило, возможно, его дополнить тем фактом, что молекулярные (да и многие неорганические) кристаллы разрушаются под высокоинтенсивным синхротронным пучком. Это ограничивает возможности его использования и, соответственно, возвращает нас к повышенным требованиям к детекторам рентгеновского излучения.

Д.Ю. Чернышов, д.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры «Физическая электроника» Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», прислал отзыв **без замечаний**.

Т.Б. Беккер, д.г.-м.н., ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, прислала отзыв **без замечаний**.

Ю.В. Гатилов, д.х.н., ведущий научный сотрудник центра спектральных исследований отдела физической органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, прислал отзыв **без замечаний**.

А.Ю. Манаков, д.х.н., главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, прислал отзыв **без**

замечаний.

В.Я. Шур, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, директор Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», и **П.С. Зеленовский**, к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов, доцент кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики ФГАОУ высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», прислали отзыв **без замечаний.**

В.Н. Хрусталёв, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, директор Объединенного института химических исследований Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов», прислал отзыв **без замечаний.**

В.Г. Кригер, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», прислал отзыв **без замечаний.**

Ф.М. Долгушин, д.х.н., старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, и **И.В. Федянин**, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, прислали отзыв **без замечаний.**

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области структурных исследований материалов дифракционными методами, а в ведущей организации проводятся работы по изучению структуры, свойств и структурных превращений кристаллов с использованием различных экспериментальных методов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований определены кристаллические структуры при варьировании температуры или давления *in situ* для ряда молекулярных кристаллов и **установлено**

влияние различных гидростатических сред, а также таких кинетических факторов, как использование затравки, выбор исходной полиморфной модификации, протокол варьирования давления, на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений. **Показано**, что сопоставление структурных данных при варьировании внешних условий со структурными изменениями, наблюдающимися в результате твердофазных процессов, позволяет получить дополнительную информацию о таких твердофазных превращениях. **Выявлена** взаимосвязь структурных изменений с оптимизацией межмолекулярных взаимодействий (отдельных водородных связей и плотности упаковки) для ряда молекулярных кристаллов при варьировании давления и температуры даже в отсутствие фазовых переходов, а также **обнаружены** и охарактеризованы неизвестные ранее кристаллические фазы. **Обнаружена** общность структурных изменений, наблюдающихся при гидростатическом сжатии и связевой нитро-нитрито изомеризации для комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$. **Установлено**, что в ходе фазового перехода в 1,2,4,5-тетрабромбензоле значительной деформации подвергается самое жесткое направление в структуре, что объясняет значительный механический отклик кристалла. **Предложено** объяснение явления задержки механического отклика по отношению к фазовому переходу в данном объекте. **Показано**, что разница в структурах продуктов дегидратации $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вызвана различной жесткостью металл-оксалатно-водных слоев и разницей в анизотропии деформации исходных кристаллических структур. **Обнаружено** и объяснено явление дегидратации $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ под давлением. **Выявлено**, что для ряда молекулярных кристаллов превращения под давлением не всегда протекают с образованием наиболее термодинамически стабильной или наиболее плотной фазы, даже при введении в систему их затравок, а структура продукта превращения, в основном, определяется кинетическими факторами. На примере β -хлорпропамида впервые для органических кристаллов **показано**, что даже нерастворяющие и непроникающие химически инертные среды влияют на протекание структурных превращений под давлением и структуру продукта. **Установлено**, что наиболее весомым фактором, определяющим пригодность дифракционных данных для расшифровки кристаллической структуры, в современных исследованиях является не высокая интенсивность излучения, а технология детектирования излучения, а также корректная обработка дифракционных данных.

Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что в работе развит подход к исследованию структурных превращений в кристаллах, основанный на изучении отклика образца на варьирование температуры или давления, что позволяет получать новую информацию о твердофазных превращениях с участием объектов исследования. Получены важные данные о влиянии химически инертных гидростатических сред, а также ряда кинетических факторов, на структурные превращения в условиях высоких давлений. Даны практические рекомендации по планированию дифракционного эксперимента и выбору оборудования для его проведения. Полученные результаты могут применяться как при изучении материалов и создании новых супрамолекулярных устройств, так и для установления механизмов твердофазных процессов – фазовых переходов и химических реакций.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные результаты получены соискателем с применением современного стандартизированного оборудования, их достоверность и обоснованность обеспечивается воспроизводимостью, взаимной согласованностью и согласованностью с литературными данными. Расшифровка кристаллических структур выполнена с использованием средств и алгоритмов, соответствующих требованиям Международного кристаллографического союза (IUCr). По материалам диссертации опубликованы **1** монография, **22** статьи в рецензируемых международных научных журналах; результаты представлены и прошли обсуждение на международных и национальных научных конференциях – **48** докладов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследований, выборе подходов к их решению, непосредственном проведении большинства дифракционных экспериментов *in situ* при высоких давлениях и переменных температурах, расшифровке кристаллических структур, анализе и обобщении полученной информации, что отражено в представленных в диссертации публикациях автора.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией являются рентгеноструктурные исследования кристаллов в условиях высоких давлений и переменных температур *in situ*, представляющие интерес как с точки зрения физикохимии конденсированного состояния, так и практических применений при разработке новых материалов и супрамолекулярных устройств.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствующую критериям, установленным Положением о присуждении

