

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Захарова Б.А. «РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

Данная работа посвящена решению научной проблемы: установление отклика молекулярных кристаллов на варьирование температуры или давления и взаимосвязи отклика со структурными превращениями (фазовыми переходами, химическими реакциями). Основным методом, использовавшимся в данной работе, это монокристалльный рентгеноструктурный анализ.

Интересные результаты получены для комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$ , для кристаллов которых наблюдается макроскопический механический отклик при связевой нитро-нитрито фотоизомеризации. Для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  впервые выявлена разная сжимаемость водородных связей, образованных  $\text{NO}_2$ -группой, что связано со сменой её координации на  $\text{ONO}$ .

Другой интересный и важный результат это влияние наличия затравки на перекристаллизацию под давлением на примере хлорпропамида, для которого известны пять полиморфных модификаций. В работе показано, что  $\beta$ -хлорпропамид в отсутствие затравки  $\delta$ -формы перекристаллизовывается в игольчатую  $\gamma$ -форму, а в присутствии этой затравки происходит одновременная перекристаллизация как в  $\gamma$ -форму так и в  $\delta$ -форму (рост затравки). Наблюдаемые явления автором интерпретированы с помощью анализа молекулярных упаковок (цепи из водородных связей и их изменения).

На примере  $\beta$ -хлорпропамида впервые для молекулярных органических кристаллов показано, что даже нерастворяющие и непроникающие химически инертные среды влияют на протекание структурных превращений под давлением, причём в разных средах продукты превращения могут быть различны.

Для  $\beta$ -аланина автору удалось получить и расшифровать ранее неизвестную фазу V, которую можно получить только при выдержке кристалла при определённом давлении (5.5 ГПа) и которая существует в ограниченном временном интервале. На основании экспериментальных данных автор делает вывод, что кинетический барьер для перестройки сетки водородных связей и переупаковки молекул, преодоление которого требуется для образования фазы V, слишком высок при давлении 8 ГПа.

Для кристаллов 1,2,4,5-тетрабромбензола при нагревании наблюдается макроскопический механический отклик в результате фазового перехода из  $\beta$ - в  $\gamma$ -форму. На основании экспериментов с шагом по температуре 10 К удалось впервые наблюдать интересный эффект задержки (до 15 часов) механического отклика кристалла по сравнению с протеканием фазового перехода. Исследование влияния высоких давлений на кристаллическую структуру позволило выявить направление вдоль оси  $b$  максимальной жесткости структуры, что совпадает с направлением максимального расширения при фазовом переходе  $\beta \rightarrow \gamma$  в ходе нагревания.



