

На правах рукописи

Захаров Борис Александрович

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ  
ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Официальные оппоненты:

**Асланов Леонид Александрович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структурной химии химического факультета Московского государственного университета им. 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;

**Шибасва 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.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
<https://www.crys.ras.ru/dissertatsionnyj-sovet/zashchity-dissertatsij>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

Фролов К.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Исследование структуры вещества в зависимости от температуры или давления всегда представляло интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Традиционно такие исследования широко применялись для моделирования геологических процессов и разработки методов синтеза новых материалов. Основными объектами исследования были неорганические вещества в виде порошков, а в качестве основных методов исследования применялись спектроскопические и дифракционные методы. Так как большинство кристаллических объектов исследования обладало высокой симметрией и относительно простым химическим составом, в который входили тяжелые атомы, хорошо рассеивающие рентгеновское излучение, расшифровка кристаллической структуры с использованием порошкового образца обычно не представляла больших трудностей. С другой стороны, такие исследования зачастую требуют создания «экстремальных условий» – давлений порядка миллионов атмосфер, нередко в сочетании с температурами до 1000 °С и более, что сопряжено со значительными экспериментальными сложностями.

Круг объектов исследования в экстремальных условиях не ограничивается высокосимметричными и хорошо рассеивающими неорганическими веществами. Исследование структур молекулярных кристаллов, в том числе органических, и процессов с их участием также 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. Несмотря на то, что исследование большинства молекулярных кристаллов не требует таких высоких температур и давлений, как многие неорганические вещества (типичные значения давления и температуры – до 100 000 атм., ±200 °С), эти эксперименты не рутинные и сопряжены с методическими сложностями абсолютно другого рода. Это не позволяет использовать те же приемы, что применяются для большинства неорганических кристаллических веществ. Так, многие молекулярные кристаллы обладают низкой симметрией и значительным количеством атомов в независимой части элементарной ячейки. Многие из них не содержат в структуре тяжелых атомов, хорошо рассеивающих рентгеновское излучение. Увеличение интенсивности пучка рентгеновского излучения в дифракционном эксперименте при исследовании таких объектов не всегда

оправдано, так как требует высокоинтенсивного источника и может приводить к разрушению образца. Совокупность этих факторов значительно затрудняет или делает практически невозможной расшифровку структур и детектирование незначительных искажений молекулярных фрагментов при использовании поликристаллического образца. Примеры таких успешных исследований единичны и скорее выступают в качестве исключения. Единственным способом достоверного определения координат атомов, а, нередко, и параметров элементарной ячейки ранее неизвестной структуры, остается применение монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Именно поэтому, по сравнению с исследованием неорганических материалов в «экстремальных условиях», исследование молекулярных кристаллов является относительно новым направлением, которое стало активно развиваться лишь с 1990-х годов, с появлением современных автоматических монокристалльных дифрактометров.

К сожалению, даже использование такого мощного метода, как рентгеноструктурный анализ, сопряжено со значительными методическими сложностями. Наиболее очевидным ограничением служит невозможность его применения для прямого изучения твердофазных процессов в монокристалле из-за очень низкого временного разрешения, так как необходима регистрация дифракционных картин при разных положениях образца. Метод дает «усредненную» по всему кристаллу информацию о структуре. Кроме того, несмотря на то, что молекулярные кристаллы в условиях высоких давлений изучаются уже в течение нескольких десятилетий, в литературе отсутствует (или представлена лишь в виде единичных работ) информация о влиянии определенных факторов на превращения в условиях высоких давлений. К таким практически не изученным факторам относятся влияние затравки и исходной полиморфной модификации, влияние передающей (гидростатической) среды и протокола варьирования давления на полиморфизм и фазовые переходы. Исследование таких факторов является актуальной задачей, и их правильный учет позволяет достоверно интерпретировать результаты эксперимента.

Из-за упомянутых выше методических ограничений выводы о поведении структуры под давлением, в том числе о наличии или отсутствии структурного превращения, до сих пор часто делаются только на основании изменения метрики и объема элементарной ячейки. Тем не менее, для многих приложений наиболее актуальными представляются задачи полного исследования структуры вещества при варьировании внешних условий, включая координаты атомов и параметры атомных смещений, а также поиск взаимосвязей между реакционной способностью вещества, структурным механизмом процесса (реакции или фазового перехода) и пространственным строением вещества. Например, для многих твердофазных процессов наблюдается явление обратной связи (влияние искажения структуры, вызванного начавшимся процессом, на его дальнейшее протекание), а также

макроскопический механический отклик кристалла, при котором кристалл может изменять форму, разрушаться и даже совершать «прыжки». Для изучения таких явлений имеет большое значение не только информация о структуре реагента и продукта превращения, но и о монотонных изменениях геометрии молекулярных фрагментов и анизотропии деформации самих этих фаз при варьировании внешних условий в отсутствие структурных превращений. Именно поэтому в случаях, когда все методические сложности удаётся преодолеть, монокристалльный рентгеноструктурный анализ позволяет получить достоверную информацию даже о процессах в кристалле – структурных превращениях. Причем не только о кристаллических структурах исходной фазы и продукта превращения, но и об их отклике на внешние воздействия, что может помочь интерпретировать структурные механизмы химических реакций и фазовых переходов с участием исследуемого объекта.

**Степень разработанности темы.** В диссертационной работе делается акцент на получении структурных данных высокого качества для ряда молекулярных кристаллов с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа при варьировании температуры и давления, а также применении этих данных для получения дополнительной информации о химических реакциях и фазовых переходах с участием исследуемых объектов. До начала работ в рамках данной диссертации в литературе отсутствовала информация о влиянии высоких давлений и низких температур на структуры объектов исследования, отсутствовали данные о влиянии передающей давление среды на органические молекулярные кристаллы. Информация о влиянии затравок, исходной полиморфной модификации, а также протокола варьирования давления на полиморфизм в условиях высоких давлений в литературе была представлена лишь в виде единичных работ. Влияние гидростатического сжатия на структуры кристаллов, для которых наблюдался макроскопический механический отклик при твердофазной реакции, было исследовано лишь для нескольких объектов на уровне анализа изменений параметров элементарной ячейки. Полная структурная информация, включающая координаты атомов, была получена только для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  в 1990-х годах, когда экспериментальных возможностей было гораздо меньше, чем сегодня. Высокие требования к качеству данных, особенно трудно выполнимые в случае молекулярных кристаллов в условиях высоких давлений, привели к необходимости в рамках данной диссертационной работы уделять много внимания методикам проведения экспериментов, многие аспекты которых были недостаточно изученными. Так, ранее не проводилось систематических сравнительных исследований одних и тех же образцов органических кристаллов в условиях высоких давлений с использованием дифрактометров различных моделей или разных станций на источнике синхротронного излучения.

**Цель работы.** Целью настоящей диссертационной работы является установление отклика молекулярных кристаллов на варьирование температуры или давления, а также его взаимосвязи со структурными превращениями – фазовыми переходами и химическими реакциями, в том числе, протекающими в условиях, отличающихся от условий проведения дифракционного эксперимента.

**Задачи работы.** Для достижения заявленной цели были поставлены следующие задачи:

- установить с отклик кристаллических структур со сложной сеткой водородных связей на варьирование температуры и давлений;

- исследовать 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;

- найти взаимосвязи 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;

- определить влияние затравки, исходной полиморфной модификации, передающей давление среды и протокола варьирования давления на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений;

- сравнить дифракционные данные, полученные для молекулярных кристаллов в условиях высоких давлений на разном оборудовании, и выявить ключевые факторы, влияющие на качество структурных моделей, основанных на этих данных.

**Научная новизна.** Данная работа посвящена решению научной проблемы, заключающейся в выявлении на основании данных рентгеноструктурного анализа при переменных давлениях и температурах *in situ* взаимосвязи отклика кристалла на внешнее воздействие с его структурными превращениями – фазовыми переходами и химическими реакциями. Ранее при изучении твердофазных процессов методом рентгеноструктурного анализа сбор дифракционных данных для кристалла, участвующего в химической реакции, или для которого наблюдался фазовый переход, проводился обычно непосредственно до превращения и сразу после превращения. При этом систематического исследования влияния внешнего воздействия на кристаллические структуры исходной фазы и фазы продукта до и после превращения не проводилось. Выводы о структурном механизме превращения делали, в основном, основываясь на кристаллических структурах исходной фазы и фазы продукта. В данной работе показано, каким образом изучение монотонных изменений в кристаллических структурах объектов может помочь получить дополнительную информацию о превращениях с их участием. Кроме того, ранее не проводилось систематических исследований кинетических факторов – влияния затравки,

исходной полиморфной модификации, передающей давление среды и протокола варьирования давления на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений. При выполнении работы получен ряд новых научных результатов, которые позволили выявить новые закономерности, носящие достаточно общий характер.

Для сольвата парацетамола с пиридином, использовавшегося в качестве примера комплекса типа «гость-хозяин», было проведено сопоставление анизотропии деформации структуры комплекса и структур индивидуальных полиморфных модификаций парацетамола («хозяина»), с которыми у комплекса имеются общие структурные мотивы. Были выявлены корреляции между изменениями отдельных водородных связей и анизотропией деформации структуры комплекса. Выявлена роль пиридина («гостя») в формировании структуры комплекса и анизотропии ее деформации при охлаждении.

На примере диметилглиоксимата никеля показано, что изменение его окраски под давлением в отсутствие структурных превращений взаимосвязано с изменением характера воздействия высоких давлений на кристаллическую структуру и, как следствие, геометрию комплекса и расстояние между катионами никеля.

Детально изучены монотонные изменения в структурах и фазовые переходы, вызванные повышением давления или понижением температуры, в серии многокомпонентных кристаллов аминокислот со сложной сеткой водородных связей. Для исследований использовались смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой, моногидрат гидрооксалата DL-аланиния, дигидрат оксалата *bis*-DL-сериния.

На примере комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ , с точностью до координат атомов, сопоставлены структурные изменения, вызванные гидростатическим сжатием, со структурными изменениями в тех же кристаллах, вызванными твердофазной связевой изомеризацией. Для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  было впервые обнаружено структурное превращение при 6,9 ГПа, причем структура фазы высокого давления совпала со структурой продукта связевой фотоизомеризации  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ , за исключением координации  $\text{NO}_2$ -группы к центральному атому кобальта и абсолютных значений параметров элементарной ячейки.

Для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  исследована сжимаемость разных типов водородных связей при повышении давления, что позволило прояснить структурный механизм возникновения макроскопического механического отклика при фотоизомеризации.

Получена информация об анизотропии деформации изомеров  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  /  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  при охлаждении, установлена структура твердого раствора  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_x(\text{ONO})_{1-x}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  при различных значениях  $x$ , что позволило интерпретировать влияние

деформации кристаллической структуры при охлаждении на фотоизомеризацию в этом же объекте.

На примере 1,2,4,5-тетрабромбензола исследованы структурные изменения, предшествующие фазовому переходу, сопровождающемуся макроскопическим откликом кристалла. Обнаружено увеличение коэффициентов теплового расширения вблизи точки фазового перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  при нагревании. Предложены объяснения явлений задержки механического отклика по отношению к фазовому переходу и затухания отклика при циклическом нагреве и охлаждении. В рамках проверки гипотезы о причинах возникновения механического отклика 1,2,4,5-тетрабромбензол исследовался при гидростатическом сжатии. Обнаружено, что при гидростатическом сжатии структура является наиболее жесткой в том же направлении, в котором она претерпевает значительное расширение в результате фазового перехода  $\beta \rightarrow \gamma$  при нагревании, который сопровождается макроскопическим механическим откликом кристалла, и деформации в ходе которого соответствуют по величине изменению давления на  $\sim 0,5$  ГПа. Данный результат дополнительно подтверждает, что в ходе фазового перехода может выделяться значительное количество энергии, которую можно преобразовать в механическую работу – «прыжок» или разрушение кристалла.

Установлено влияние размера катиона металла на анизотропию деформации  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SmY}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при гидростатическом сжатии. Установлена корреляция между анизотропией деформации структур и кристаллическими структурами продуктов дегидратации. Обнаружено и объяснено необычное явление дегидратации под давлением, наблюдавшееся для  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Влияние кинетических факторов на превращения в условиях высоких давлений исследовано на примере хлорпропамида и толазамида, для которых характерен конформационный полиморфизм, а также  $\beta$ -аланина, для которого наблюдается полиморфизм за счет изменения упаковки молекул и сетки водородных связей. Для хлорпропамида обнаружено необычное влияние затравок на рост кристаллов полиморфных модификаций в условиях высоких давлений. Так, даже в присутствии затравки, при перекристаллизации под давлением не всегда образуется фаза с максимальной плотностью или термодинамически стабильная фаза, но кристаллическая структура продукта превращения определяется величиной кинетического барьера для зародышеобразования и последующей кристаллизации. На примере хлорпропамида впервые для органического молекулярного кристалла установлено влияние передающей среды на структурные превращения под давлением. Показано, что выбор среды в значительной степени влияет на результат эксперимента, и структуру продукта превращения, причем не только в случае, когда жидкость заметно растворяет твердое вещество, но и в случае использования инертных сред –

гелия, неона, парафина. Получены данные о кинетических факторах, определяющих структуру продукта превращения в условиях высоких давлений и возможность протекания самого процесса. Установлено влияние времени выдержки кристалла под давлением на кристаллическую структуру фаз высокого давления  $\beta$ -аланина. Показано, что превращение в фазу V протекает только в определенном интервале давлений, и только при определенном времени выдержки кристалла. При высоких давлениях превращение в фазу V не наблюдается из-за высокого кинетического барьера для перестройки структуры, несмотря на выигрыш по объему. На примере толзамида показано, что превращение метастабильной, менее плотной фазы II в более плотную и термодинамически стабильную фазу I под давлением возможно только при низком давлении в результате перекристаллизации. Твердофазного превращения II  $\rightarrow$  I при этом не происходит во всем интервале давлений.

В рамках выявления дополнительных факторов, влияющих на качество экспериментальных данных, проведено сравнение дифракционных данных и структурных моделей, полученных на их основе, для разных дифрактометров. Показано, что использование коротковолнового  $Ag\ K\alpha$  излучения в комбинации с современным детектором с гибридным счетом фотонов более предпочтительно, чем использование хорошо рассеиваемого  $Mo\ K\alpha$  излучения в комбинации с классическим  $CCD$  детектором, и приводит как к улучшению качества данных, так и к уменьшению времени их сбора.

Показано, что использование ондулятора в качестве вставного устройства для генерации интенсивного синхротронного излучения не всегда предпочтительно даже в случае исследования «проблемных» органических кристаллов в случае, если он используется с малоэффективным детектором, характеристики которого не позволяют регистрировать малоинтенсивные дифракционные отражения на фоне сильных. Это было продемонстрировано на примере впервые обнаруженной несоразмерно модулированной фазы высокого давления  $\delta$ -хлорпропамида, для которой удалось получить дифракционные данные приемлемого качества при использовании поворотного магнита в качестве источника синхротронного излучения в комбинации с гибридным детектором прямого счета фотонов.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В работе развит подход к исследованию структурных превращений молекулярных кристаллов, основанный на изучении отклика образца на варьирование температуры или давления методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Получена информация о влиянии высоких давлений и варьирования температуры на кристаллические структуры объектов исследования, для некоторых из них получены ранее неизвестные фазы и расшифрованы их кристаллические структуры. На основе экспериментальных данных получена дополнительная информация о твердофазных превращениях, в том числе тех, в результате которых наблюдается макроскопический механический отклик

кристалла (изменение формы, изгиб или «прыжки» на расстояния, многократно превышающие линейные размеры кристалла). Получены важные данные о влиянии химически инертных гидростатических сред, а также таких кинетических факторов, как использование затравки, выбор исходной полиморфной модификации, протокол варьирования давления, на структурные превращения в условиях высоких давлений. Показано, что учет этих факторов критически важен при интерпретации результатов экспериментов в условиях высоких давлений. Данные об отклике кристаллических структур на внешние воздействия необходимы для изучения механизмов твердофазных процессов – фазовых переходов и химических реакций. Поскольку многие молекулярные кристаллы являются перспективными с точки зрения их применения в качестве материалов, данные, полученные в настоящей работе, могут применяться для изучения устойчивости и механизмов релаксации напряжений в таком материале при внешнем воздействии и его функционировании. На основе анализа экспериментальных данных, полученных для одних и тех же молекулярных кристаллов в условиях высоких давлений на разном оборудовании, даны практические рекомендации по планированию дифракционного эксперимента и выбору оборудования для его проведения.

**Методология и методы исследования.** Работа выполнена в области экспериментального определения кристаллической структуры вещества при внешних воздействиях – гидростатическом сжатии, охлаждении, и, в определенных случаях, умеренном нагревании. Основная часть работы посвящена изучению отклика кристаллических структур веществ, для которых наблюдаются твердофазные превращения, в том числе сопровождаемые макроскопическим механическим откликом кристалла, на варьирование температуры и давления. Кроме того, в работе исследовалось 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. Основным методом, использовавшийся в работе, – монокристалльный рентгеноструктурный анализ. В качестве вспомогательных методов применялись КР-спектроскопия, оптическая микроскопия, термический анализ. Для создания высоких давлений использовались ячейки с алмазными наковальнями различных моделей, для варьирования температуры образца использовался поток газообразного азота с заданной температурой.

**На защиту выносятся:**

- экспериментальные данные о влиянии низких температур на кристаллическую структуру сольвата парацетамола с пиридином;
- экспериментальные данные о влиянии высоких давлений на кристаллическую структуру диметилглиоксимата никеля;

- экспериментальные данные о фазовых переходах и изменениях в сетках водородных связей при гидростатическом сжатии в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой, моногидрате гидрооксалата DL-аланиния, дигидрате оксалата *bis*-DL-сериния;

- экспериментальные данные об отклике кристаллических структур  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  на гидростатическое сжатие, а также их связь со структурными изменениями и механическим откликом кристалла при твердофазной связевой изомеризации;

- гипотеза о причине возникновения механического отклика в кристаллах 1,2,4,5-тетрабромбензола и его задержки по отношению к фазовому переходу  $\beta \rightarrow \gamma$  при нагревании;

- экспериментальные данные о влиянии размера катиона металла на анизотропию деформации  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SmY}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при гидростатическом сжатии, и ее взаимосвязи с кристаллической структурой продукта дегидратации;

- заключение о кинетических факторах, влияющих на полиморфизм и фазовые переходы в хлорпропамиде, толазамиде и  $\beta$ -аланине в условиях высоких давлений;

- экспериментальные данные о влиянии химически инертных гидростатических сред – гелия, неона, парафина, на структурные превращения  $\beta$ -хлорпропамида в условиях высоких давлений;

- практические рекомендации по выбору оборудования и стратегии обработки данных для дифракционных экспериментов в условиях высоких давлений.

**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 высоким критериям качества Международного кристаллографического союза (*IUCr*). Все журналы, в которых опубликованы полученные данные, являются рецензируемыми. Опубликованные статьи цитируются научными группами, работающими за пределами не только Новосибирска, но и России.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и российских научных конференциях. Основные мероприятия, на которых представлялись результаты работы: International School of Crystallography 46<sup>th</sup> Course (30 мая - 8 июня 2013, Эриче, Италия), 28<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (25-29 Августа 2013, Уорик, Великобритания), Workshop «Hot Topics in Contemporary Crystallography» (10-15 мая 2014, Шибеник, Хорватия), International Symposium on the Reactivity of Solids (9-13 июня 2014, Санкт-Петербург, Россия), 29<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting (23-28 Августа 2015, Ровинь, Хорватия), 2015 IUCr High-Pressure Workshop (12-15 сентября

2015, Кампинас, Бразилия), 30<sup>th</sup> Meeting of the European Crystallographic Association (28 августа – 1 сентября 2016, Базель, Швейцария), 54<sup>th</sup> European High Pressure Research Group (EHPRG) International Meeting on High Pressure Science and Technology (4-9 сентября 2016, Байройт, Германия), IUCr High Pressure Workshop 2016 (20-24 сентября 2016, Пхохан, Корея), XII International Conference GeoRaman-2016 (9-15 июня 2016, Новосибирск, Россия), Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (20-24 ноября 2016, Москва, Россия), IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (25-30 июня 2017, Новосибирск, Россия), 24<sup>th</sup> Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (21-28 августа 2017, Хайдарабад, Индия), 55<sup>th</sup> European High Pressure Research Group Meeting: High Pressure Science and Technology (3-8 Августа 2017, Познань, Польша), IX Национальная кристаллохимическая конференция (4-8 июня 2018, Суздаль, Россия), V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (25-28 июня 2018, Новосибирск, Россия), Crystallography workshop «Hot Topics in Contemporary Crystallography – НТСС» (23-27 сентября 2018, Бол, Хорватия), 2019 IUCr & ECA High-Pressure Workshop (13-17 августа 2019, Вена, Австрия), 32<sup>nd</sup> European Crystallographic Meeting (18-23 августа 2019, Вена, Австрия).

**Личный вклад автора.** Автор самостоятельно проводил все дифракционные и спектроскопические эксперименты в условиях низких температур и высоких давлений на лабораторном оборудовании, кроме исследования диметилглиоксимата никеля, которое было выполнено магистрантом Эдинбургского университета Я. Брюс-Смитом под руководством автора. Дифракционные эксперименты на источнике синхротронного излучения *ESRF* (Гренобль, Франция) выполнены научными коллективами при определяющем участии автора. В состав этих коллективов, кроме автора, входили: дифракционное исследование  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_x(\text{ONO})_{1-x}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  при различных степенях превращения – д.х.н. Ю.В. Сереткин, к.х.н. С.А. Чижик; исследование влияния передающей среды на полиморфизм  $\beta$ -хлорпропада под давлением – д.х.н. Е.В. Болдырева, д.х.н. Ю.В. Сереткин, к.х.н. С.Г. Архипов, к.ф.-м.н. С.В. Горяйнов; исследование влияния протокола варьирования давления на полиморфизм  $\beta$ -аланина – д.х.н. Е.В. Болдырева, к.х.н. Н.А. Туманов; сравнительное исследование  $\delta$ -хлорпропада на разных станциях – д.х.н. Е.В. Болдырева, д.х.н. Ю.В. Сереткин, к.х.н. С.Г. Архипов, к.ф.-м.н. С.В. Горяйнов, Н.Е. Богданов. Обработка экспериментальных данных, интерпретация и обобщение результатов исследований выполнялись автором самостоятельно.

Монокристаллы сольвата парацетамола с пиридином получены к.х.н. А.Г. Огиенко. Работа по изучению кинетики фотоизомеризации  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  и разработке математической модели выполнена д.х.н.

А.А. Сидельниковым и к.х.н. С.А. Чижиком. Кристаллы  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  получены д.х.н. Е.В. Болдыревой, д.х.н. А.А. Сидельниковым, А.С. Марчуком. Квантово-химические расчеты для 1,2,4,5-тетрабромбензола выполнены Ph.D. А.А.Л. Михальчуком и Ph.D. К.А. Моррисон. Выращивание монокристаллов  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SmY}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и изучение их дегидратации методом оптической микроскопии выполнены к.х.н. А.А. Матвиенко, П.А. Грибовым, Д.В. Масленниковым. Монокристаллы полиморфных модификаций хлорпропамида (кроме  $\beta$ -формы) получены к.х.н. Н.В. Чукановым, Н.Е. Богдановым, А.С. Марчуком. Загрузка ячеек высокого давления газовыми средами (гелий, неон) выполнялась к.х.н. А.В. Курносовым, Ph.D. Д. Паливодой, Ph.D. М. Ханфландом. Эксперименты по изучению кристаллизации форм I и II толазамида были выполнены к.х.н. С.Г. Архиповым. Исследование кристаллической структуры формы I толазамида в условиях высоких давлений было выполнено к.х.н. Е.А. Лосевым. Эксперименты по термическому анализу выполнены к.х.н. В.А. Дребушаком. Подготовка к публикации большинства статей по теме диссертации выполнена лично соискателем при участии соавторов.

**Публикации.** По теме диссертации опубликована 1 монография [1], 22 статьи [2-23] (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*.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 327 страницах машинописного текста, состоит из введения, шести Глав, заключения, основных результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 604 источников. Диссертация включает в себя 76 рисунков и 39 таблиц.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий и грантов фондов РФФИ и РНФ, в выполнении работ по которым участвовал соискатель за время своей трудовой деятельности в Новосибирском государственном университете, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и Институте катализа СО РАН. В двух грантах РФФИ соискатель выступал в роли руководителя.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость результатов, защищаемые положения. Также во введении приведены сведения об апробации работы, личном вкладе соискателя, структуре диссертации.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, посвященный описанию структурных превращений в молекулярных кристаллах и методов их изучения. Рассматриваются факторы, влияющие на упаковку молекул в кристалле, физические и химические свойства кристалла, а также на поведение кристаллов при внешних воздействиях. Описаны виды структурных превращений, наблюдающиеся в молекулярных кристаллах при внешних воздействиях, рассмотрены различные принятые в настоящее время классификации фазовых переходов в твердых телах, их достоинства и недостатки. Рассматриваются основные типы фазовых переходов в молекулярных кристаллах, наиболее широко представленные в литературе, для которых однозначно и напрямую установлены кристаллические структуры исходной фазы и фазы продукта: переходы типа «порядок-беспорядок», мартенситные переходы, фазовые переходы первого и второго рода. Представлены примеры структурных превращений с изменением химического состава, а также принципы, определяющие протекание химической реакции в кристалле, рассматривается концепция реакционной полости. Отдельно рассматриваются превращения, сопровождающиеся макроскопическим механическим откликом кристалла – процессы, в результате которых кристалл может совершать «прыжки», изгибаться, скручиваться, разрушаться и т.д. Рассматриваются примеры химических реакций и фазовых переходов, сопровождающихся таким откликом кристалла, а также факторы, которые могут приводить к его возникновению. Описываются методы исследования молекулярных кристаллов и их структурных превращений – термический анализ, дифракционные, спектроскопические, микроскопические методы, магнитные измерения, приводятся примеры исследований, описанные в литературе. Наиболее подробно рассматриваются дифракционные методы – дифракция рентгеновского излучения, нейтронная и электронная дифракция, их достоинства и недостатки. Описываются примеры дифракционных экспериментов при варьировании температуры и давления, рассматриваются возможности таких экспериментов, описывается информация, которую можно получить с помощью таких экспериментов, о молекулярных кристаллах и процессах с их участием. В конце Главы приводится постановка задачи с обоснованием выбора объектов исследования. Как показывает анализ литературы, актуальная задача – не только фиксировать структурные

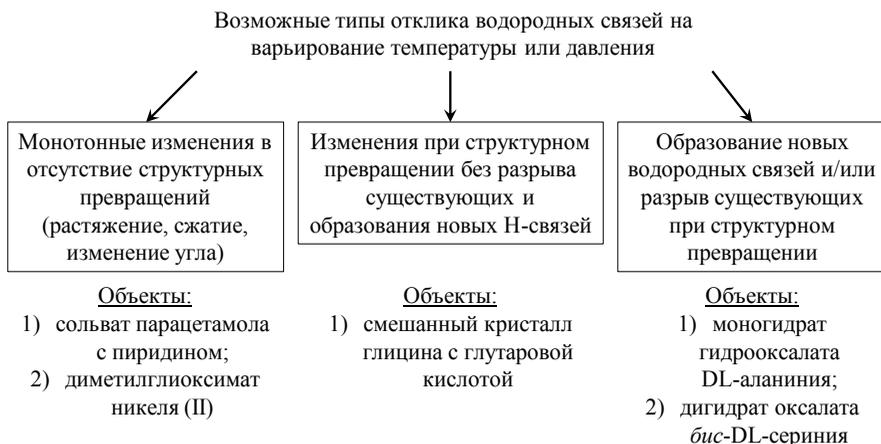
превращения в молекулярных кристаллах при варьировании температуры и давления, но и применять полученную информацию, в том числе о монотонных изменениях структуры в отсутствие фазовых переходов, для изучения закономерностей твердофазных превращений. Отмечается, что до начала данной диссертационной работы: 1) систематически не сопоставлялись данные рентгеноструктурного анализа при варьировании внешних условий со структурными изменениями в результате процессов, наблюдающихся в молекулярных кристаллах, 2) не было проведено систематических исследований, связанных с изучением таких факторов, влияющих на превращения под давлением, как передающая среда, исходная полиморфная модификация, наличие затравки и протокол варьирования давления, 3) не было ясности, какие именно факторы, обусловленные выбором оборудования для проведения дифракционных экспериментов, будь то лабораторный дифрактометр или станция на источнике синхротронного излучения, в наибольшей степени влияют на качество структурных данных, полученных для молекулярных кристаллов в условиях высоких давлений. Исходя из этого и были сформулированы цель и задачи работы.

**Вторая глава** посвящена экспериментальной части работы. Описываются используемые реактивы, методики синтеза и кристаллизации. Приводится детальная информация об оборудовании, использовавшемся для дифракционных, а также вспомогательных спектроскопических и микроскопических экспериментов. Описываются подготовка образцов и методики проведения экспериментов при варьировании температуры и в условиях высоких давлений *in situ*, приводится информация об используемом оборудовании и конструкциях ячеек высокого давления, а также об исследованиях при облучении фоточувствительных кристаллов видимым светом. Для всех кристаллических структур приводятся сведения о расчете эллипсоида деформации структуры при варьировании температуры или давления, об основных кристаллографических параметрах, параметрах сбора данных, первичной обработки данных и расшифровки структуры, приводится информация о номерах депонирования в Кембриджском банке структурных данных. Отмечается, что расшифровка и визуализация кристаллических структур выполнены с использованием средств и алгоритмов, соответствующих высоким критериям качества Международного кристаллографического союза (*IUCr*). Описываются эксперименты по изучению влияния затравок на перекристаллизацию, а также передающей среды и протокола варьирования давления на полиморфизм в условиях высоких давлений. Описаны процедуры коррекции дифракционных данных, полученных для образцов в условиях высоких давлений. Описываются сравнительные исследования кристаллов в условиях высоких давлений с использованием разных моделей лабораторных дифрактометров и разных станций на источнике синхротронного излучения. Приводится детальное

описание используемого программного обеспечения для обработки дифракционных данных, анализа и визуализации кристаллических структур.

**Третья глава** посвящена применению высоких давлений и низких температур для изучения твердофазных процессов в кристаллах со сложной сеткой водородных связей методом рентгеноструктурного анализа. Способность образовывать водородные связи молекулами вещества влияет на его реакционную способность и определяет его физические свойства не только в жидкой, но и в твердой фазе. Являясь направленными взаимодействиями, водородные связи могут влиять на кристаллическую упаковку вещества, их образование в кристалле часто выгоднее по энергии, чем плотная упаковка молекул. Поэтому исследование отклика водородных связей на внешнее воздействие представляет не только фундаментальный, но и практический интерес, даже в отсутствие фазовых переходов или химических превращений в кристалле. Преимущество исследования водородных связей в кристаллической фазе заключается в том, что в качестве метода исследования непосредственно при варьировании внешнего воздействия можно использовать монокристалльный рентгеноструктурный анализ *in situ*. Это позволяет напрямую устанавливать зависимость между внешним воздействием, кристаллической упаковкой, геометрией водородных связей и в ряде случаев – определенными физическими свойствами вещества.

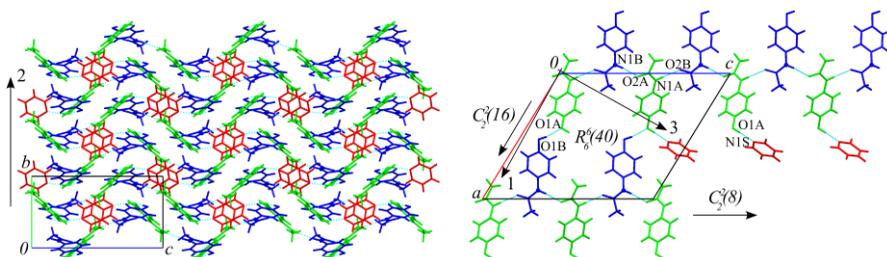
Отклик водородных связей в кристалле на варьирование температуры или давления можно условно разделить на три типа, каждый из которых изучен на примере разных объектов (рисунок 1). Почти во всех случаях



**Рисунок 1.** Возможные типы отклика водородных связей на варьирование температуры или давления и объекты, на примере которых они изучены

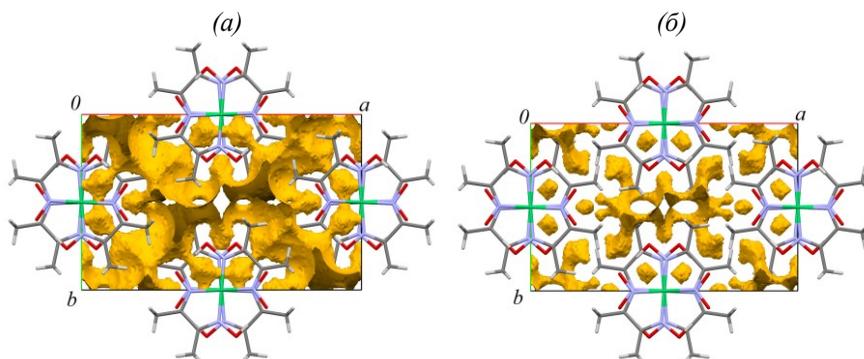
(кроме разупорядоченной фазы высокого давления дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния) удалось не только установить параметры элементарной ячейки, но и расшифровать кристаллические структуры в исследованных интервалах температуры и давления.

Для сольвата парацетамола с пиридином определялась кристаллическая структура в интервале температур 100 – 275 К, анализировалась молекулярная упаковка и отклик кристаллической структуры на варьирование температуры. Анализировалось поведение разных типов водородных связей при охлаждении. Изучение структуры этого сольвата представляло интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, пиридин является акцептором при образовании водородной связи, поэтому его связывание с парацетамолом могло вызвать перестроение сетки водородных связей по сравнению с индивидуальными полиморфными модификациями парацетамола. Во-вторых, представляло интерес исследование влияния варьирования температуры на параметры водородных связей и анизотропию деформации структуры. Сравнение строения и поведения кристаллических структур сольвата и индивидуальных полиморфных модификаций парацетамола позволило понять, как модифицирование сетки водородных связей и введение дополнительного компонента в структуру влияют на ее устойчивость и параметры межмолекулярных взаимодействий в ней. Кроме того, результаты изучения связывания парацетамола с другими веществами интересны в свете разработки новых лекарственных форм и изучения механизма действия парацетамола на организм. Результаты сравнивались с доступными в литературе данными для индивидуальных полиморфных модификаций парацетамола I и II. Показано, что введение пиридина в кристаллическую структуру действительно приводит к изменению сетки водородных связей и молекулярной геометрии парацетамола, и, как следствие, и к изменению упаковки. Введение пиридина приводит к образованию волнообразных слоев в структуре сольвата, которые легко деформируются по типу «гармошки» при охлаждении (рисунок 2). Для сравнения, слои в индивидуальных полиморфных модификациях парацетамола жесткие, их сжатие затруднено, и максимальная деформация структуры соответствует сближению слоев. Выявлена корреляция между изменениями в отдельных водородных связях и анизотропией деформации структуры при внешнем воздействии.



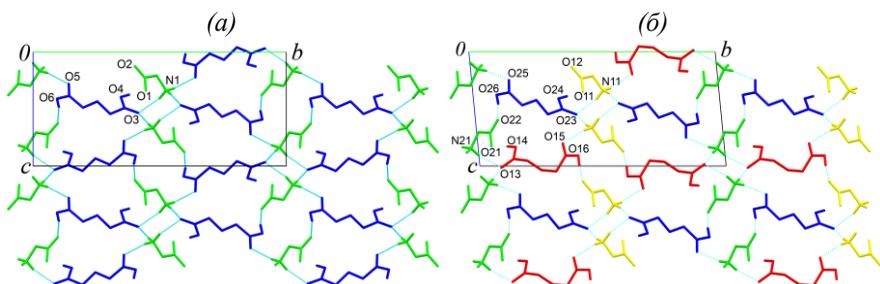
**Рисунок 2. Фрагмент кристаллической структуры и основные мотивы водородных связей сольвата парацетамола с пиридином. Стрелками показаны направления, соответствующие главным осям эллипсоида деформации структуры при охлаждении (1 – минимальное, 2 – среднее, 3 – максимальное сжатие), и направления различных типов цепей водородных связей, образующих слои**

Для диметилглиоксимата никеля (II) определялась кристаллическая структура при давлениях до 5,1 ГПа. Это вещество ранее привлекло внимание исследователей, работающих с высокими давлениями, так как его порошок способен изменять цвет при увеличении давления. Это свойство диметилглиоксимата никеля использовалось для оценки давления до нескольких ГПа до того, как с этой целью стал широко использоваться более удобный и точный метод, основанный на измерении флуоресценции рубина. В связи с этим представляла интерес расшифровка кристаллической структуры диметилглиоксимата никеля при высоких давлениях. Целью исследования данного объекта в настоящей работе было изучение его кристаллической структуры при давлениях ниже точки фазового перехода для установления закономерностей между анизотропией деформации структуры, параметрами водородных связей и геометрией комплекса. Показано, что в исследованном интервале давлений изменение окраски диметилглиоксимата никеля не связано ни с симметризацией водородных связей в данном комплексе, ни с существенной структурной реорганизацией. Значительное изменение окраски комплекса при давлении ~2 ГПа соответствует изменению анизотропии деформации кристалла в связи с заполнением свободных полостей в направлении кристаллографических осей *b* и *c* (рисунок 3). Смена характера воздействия высоких давлений на кристаллическую структуру и, как следствие, геометрию комплекса и расстояние между катионами никеля, по-видимому, и приводит к изменению энергии переходов  $d\pi-\pi^*$  и  $3d_{z^2}-4p_z$ , которые обуславливают цвет комплекса.



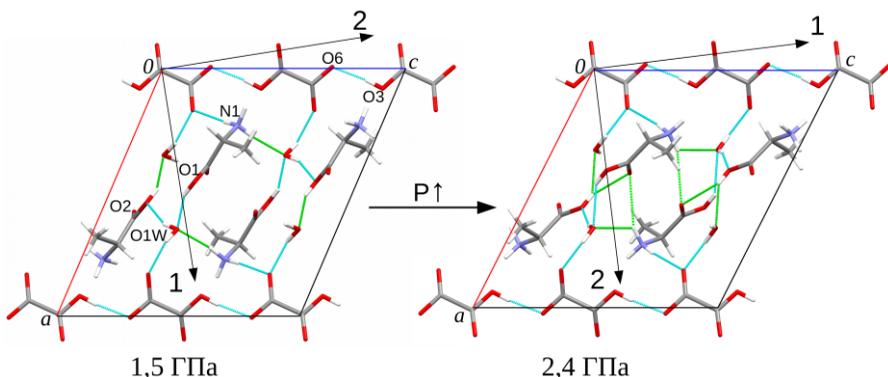
**Рисунок 3. Полости в кристаллической структуре диметилглиоксимата никеля (II) при 0,2 ГПа (а) и при 4,5 ГПа (б)**

Для смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой исследованы фазовые переходы, вызванные варьированием температуры и давления. Смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой на момент начала данной работы был единственным известным многокомпонентным кристаллом глутаровой кислоты с аминокислотой, не являющимся солью. Этот объект представляет интерес с точки зрения изучения межмолекулярных взаимодействий в нем при варьировании температуры и давления, так как такие воздействия на структуру могут привести к переносу протона и образованию соли, как это уже наблюдалось ранее для других объектов. Для смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при охлаждении в интервале температур 200 – 225 К был обнаружен обратимый фазовый переход, связанный с изменением конформаций молекул глутаровой кислоты, в результате которого понижалась симметрия кристалла с моноклинной ( $P2_1/c$ ) до триклинной ( $P-1$ ). Гидростатическое сжатие также приводит к фазовому переходу уже при давлении  $\sim 0,1$  ГПа, причем структуры фаз высокого давления и низкотемпературной фазы совпадают. Этот объект – один из немногих примеров среди анизотропных органических кристаллов, для которых низкотемпературная фаза и фаза высокого давления имеют одинаковую кристаллическую структуру. Показано, что фазовый переход связан с оптимизацией плотности упаковки за счет изменения конформаций молекул, а не сетки межмолекулярных водородных связей, так как топология сетки водородных связей в результате фазового перехода не изменяется и большинство водородных связей, насколько можно заключить из изменения их геометрии, становятся слабее (рисунок 4).



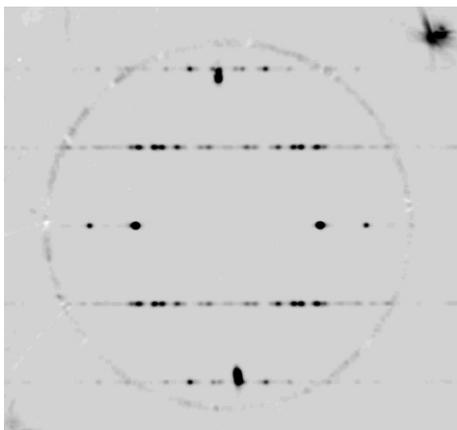
**Рисунок 4. Фрагменты кристаллических структур высокотемпературной (а) и низкотемпературной (б) фаз смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при 300 и 200 К, соответственно**

Для моногидрата гидрооксалата DL-аланиния исследован фазовый переход, связанный с переключением водородных связей при гидростатическом сжатии. В отличие от смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой, рассматриваемое вещество представляет собой соль, то есть молекулы аланина в нем протонированы и существуют в виде катионов – аланиния, а молекулы щавелевой кислоты – депротонированы и существуют в виде гидрооксалат-анионов. Это отражается и на сетке водородных связей. При гидростатическом сжатии до 1,5 ГПа фазовых переходов обнаружено не было, вплоть до изменения объема -7,2 %. В интервале давлений 1,5 – 2,4 ГПа произошел фазовый переход, который характеризовался разрывами в зависимостях параметров и объема элементарной ячейки от давления. Изменение объема при фазовом переходе составило  $\Delta V/V = -5,7 \%$ , по отношению к объему при давлении 1,5 ГПа. Структурное превращение было обратимым и не сопровождалось разрушением кристалла или ухудшением качества дифракционной картины. Несмотря на скачкообразные изменения параметров элементарной ячейки, основные структурообразующие мотивы и пространственная группа симметрии кристалла при фазовом переходе сохранились, разрыва существующих водородных связей не наблюдалось. Данное структурное превращение в моногидрате гидрооксалата DL-аланиния служит интересным примером фазового перехода первого рода, при котором не происходит значительной перестройки кристаллической структуры. Основные структурообразующие элементы, состоящие из цепей жестко связанных между собой водородными связями гидрооксалат-анионов, остаются неизменными. При этом в кольцевых фрагментах, соединяющих эти цепи между собой и образованных водородно-связанными молекулами воды и катионами аланиния, наблюдается образование двух трехцентровых водородных связей вместо двух стандартных (рисунок 5). Образование нового типа водородных связей в структуре приводит к оптимизации как плотности упаковки, так и водородных связей.



**Рисунок 5. Фрагменты кристаллических структур до (слева) и после (справа) структурного превращения. Стрелками показаны направления главных осей эллипсоида деформации структуры при гидростатическом сжатии**

Исследовано влияние высоких давлений на кристаллическую структуру дигидрата оксалата *bis*-DL-сериния. Данное вещество обладает другой кристаллической упаковкой, чем аналогичная соль аланиния, и отличается типами водородных связей, образующихся в структуре. Это связано с тем, что боковой радикал серина ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) содержит гидрофильную гидроксильную группу, которая может участвовать в образовании дополнительных водородных связей, выступая как в качестве донора, так и в качестве акцептора водорода. В аланине же боковой радикал ( $-\text{CH}_3$ ) участвовать в водородном связывании не может. Для дигидрата оксалата *bis*-DL-сериния удалось измерить параметры элементарной ячейки под давлением. На зависимостях параметров и объема элементарной ячейки от давления не наблюдалось ни разрывов, ни скачкообразных изменений. Это позволяет заключить, что в условиях высоких давлений не наблюдается никаких значительных структурных превращений вплоть до 4,0 ГПа. Визуальное разрушение кристалла также не наблюдалось. В указанном интервале давлений исследована анизотропия деформации кристалла. При 4,0 ГПа на дифракционной картине появились дополнительные максимумы рассеяния, а при увеличении давления выше 4,0 ГПа на дифракционной картине в плоскостях, содержащих векторы  $[010]$  и  $[001]$ , стало наблюдаться сильное диффузное рассеяние, соответствующее разупорядочению в кристаллической структуре в плоскостях  $(100)$  (рисунок 6). Расстояние между полосами диффузного рассеяния соответствовало направлению кристаллографической оси  $a$ , значение параметра  $a$  при этом составило  $\sim 4,7 \text{ \AA}$ , то есть в направлении кристаллографической оси  $a$  периодичность структуры оказалась практически не затронутой. Наличие сильного диффузного рассеяния не позволило адекватно определить остальные параметры элементарной ячейки и проинтегрировать интенсивности



**Рисунок 6. Реконструкция слоев обратного пространства при 5,2 ГПа, содержащая векторы и [010] и [100]**

наблюдается частичное нарушение структуры только в некоторых направлениях, причем полностью обратимое при декомпрессии. По-видимому, сильные водородные связи, присутствующие в структуре, препятствуют разрушению кристалла, а слабые водородные связи, которые могут разрываться при изменении геометрии и положения молекул и молекулярных фрагментов, объясняют разупорядочение при давлениях выше точки фазового перехода.

рефлексов. Кристалл при давлениях выше 4,0 ГПа также изменился визуально, в поляризованном свете стали видны границы раздела доменов кристалла, что подтверждает наличие значительных структурных изменений. При сбросе давления до атмосферного структура монокристалла восстанавливается полностью, не наблюдается его разрушения или образования доменов с различной ориентацией. Данное структурное превращение служит интересным примером вызванного давлением процесса, при котором

периодичности кристаллической

В четвертой главе описано применение высоких давлений и переменных температур для изучения твердофазных структурных превращений, сопровождающихся макроскопическим механическим откликом кристалла. В последнее время со стороны научного сообщества отмечается рост интереса к процессам перевода световой, тепловой и химической энергий в механическую работу веществами, для кристаллов которых наблюдается макроскопический механический отклик при соответствующем воздействии. Особый интерес в этом отношении представляют кристаллические вещества, в которых под влиянием внешнего воздействия (облучения, нагрева и т.д.) протекает химическая реакция или фазовый переход. Часто такие процессы приводят к изменению формы кристалла, то есть его изгибу, скручиванию, деформации и даже «прыжкам». Они могут происходить с полным или частичным сохранением монокристалла, что предоставляет возможность изучения процесса дифракционными методами, позволяя найти не только параметры элементарной ячейки, но и координаты атомов для исходного реагента и продукта реакции, а в некоторых случаях и для переходных состояний. Упомянутые выше явления интересны не только с точки зрения

фундаментальной науки. Информация о процессах, приводящих к движению («прыжкам», скручиванию и др.) или изменению формы кристалла, как обсуждается в литературе, поможет в будущем создавать молекулярные машины, искусственные мышцы, дисплеи, новые типы материалов для преобразования и хранения энергии. Поэтому при изучении таких процессов и образцов, в которых они наблюдаются, очень важно устанавливать связь между механическим откликом образца и его кристаллической структурой, анизотропией деформации при воздействии на кристалл и при варьировании внешних условий. В качестве объектов исследования в данной диссертационной работе были выбраны несколько типов веществ, для кристаллов которых наблюдается механический отклик или существенное изменение формы при соответствующем воздействии. Сводная информация об объектах исследования представлена в таблице 1.

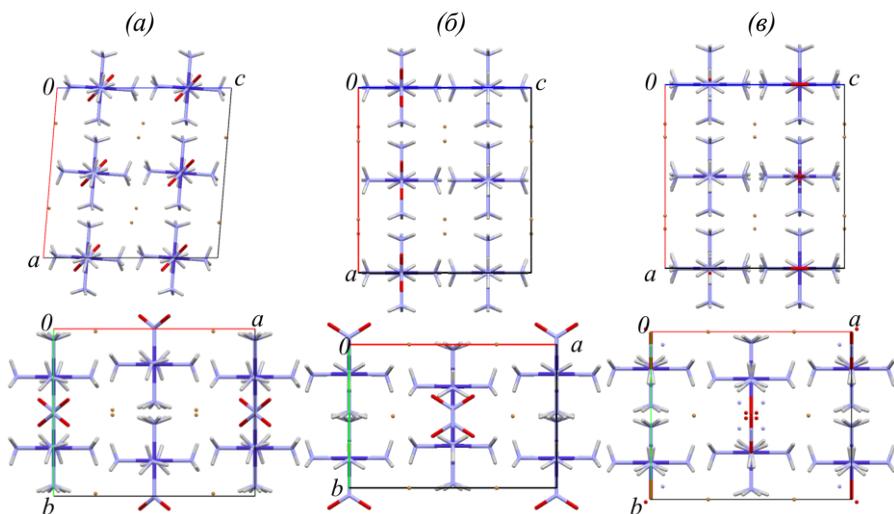
**Таблица 1. Сводная информация об объектах исследования, рассматривающихся в Главе 4, и процессах, в результате которых для их кристаллов наблюдается макроскопический механический отклик**

Тип воздействия	Процесс	Тип механического отклика
Нитропентааммиакаты кобальта (III) с общей формулой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY}$ , где $\text{XY} = \text{Cl}(\text{NO}_3), \text{Br}_2$		
Облучение видимым светом	Реакция твердофазной связевой изомеризации (образование нитрито-комплекса) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{XY} \xrightarrow{h\nu} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{XY}$	«Прыжки», изгиб, разрушение
Кристаллогидраты оксалатов редкоземельных элементов с общей формулой $(\text{PЗЭ})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , где $(\text{PЗЭ})_2 = \text{Sm}_2, \text{Y}_2$ или $\text{SmY}$		
Нагревание	Частичная дегидратация $(\text{PЗЭ})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{T} \xrightarrow{T} (\text{PЗЭ})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	Изменение формы
1,2,4,5-Тетрабромбензол, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4$		
Нагревание	Фазовый переход $\beta \xrightarrow{T} \gamma$	«Прыжки», разрушение

Исследовано влияние гидростатического сжатия на кристаллические структуры 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 фотоизомеризации. Для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  удалось изучить не только анизотропию деформации кристаллической структуры, но и поведение отдельных водородных связей при гидростатическом сжатии до 4,8 ГПа. Обнаружена разная способность к деформации водородных связей, образованных разными атомами кислорода

NO<sub>2</sub>-группы, что обуславливает легкость ее вращения при смене координации на ONO. Слабые связи при этом разрываются, что не приводит к значительным напряжениям в структуре и в случае, если размеры образца малы, позволяет сохранить монокристалл при превращении. В то же время, деформации, возникающие при изомеризации в одном комплексном катионе из-за изменения его формы и объема, могут передаваться соседним комплексным катионам за счет водородных связей, которые в данном случае выступают в роли пружин. Это приводит к релаксации напряжений в кристаллической структуре и ускоряет протекание реакции, тем самым объясняя «прыжки» кристаллов – механический отклик.

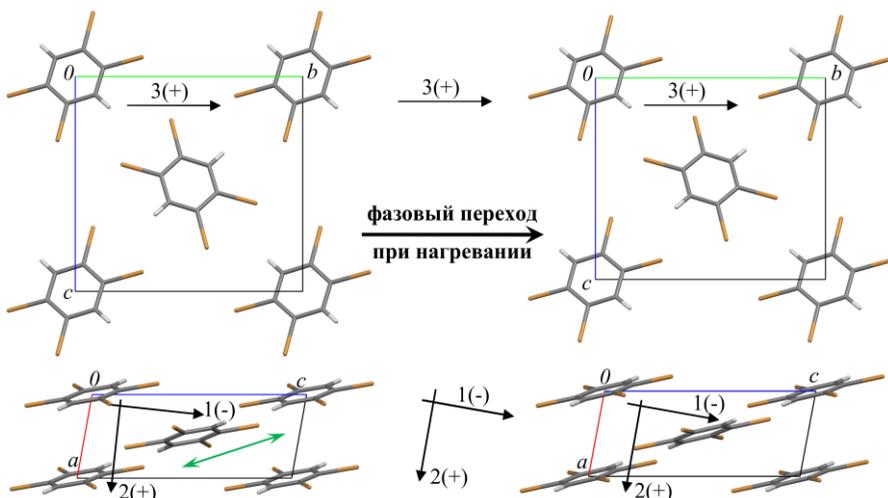
Комплекс [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> являлся единственным из семейства [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]XY (где XY = Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl(NO<sub>3</sub>)), для которого ранее была установлена структура нитрито-формы, образующейся при фотоизомеризации. Кроме того, ранее для него была исследована анизотропия деформации при давлениях до 4 ГПа. В настоящей работе удалось расшифровать кристаллическую структуру нитро-формы этого комплекса при давлениях до 6,9 ГПа, анизотропия деформации структуры сравнивалась с изученной ранее анизотропией деформации комплекса [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> до давлений порядка 3,5 ГПа. Между 6,0 и 6,9 ГПа в кристалле [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> наблюдался фазовый переход. Монокристалл при превращении сохранялся, но пространственная группа симметрии изменилась с *C2/c* на *Cmcm*. Упаковка катионов [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и анионов Br<sup>-</sup> в ходе фазового перехода существенно не изменялась. Основное изменение в структуре было связано со скачкообразным вращением NO<sub>2</sub>-группы (~31°). Ранее было показано, что пространственная группа симметрии кристалла при фотоизомеризации также изменяется с *C2/c* на *Cmcm*. Эти изменения очень похожи на перестройку структуры, вызванную фазовым переходом под давлением в нитро-форме, обнаруженную в настоящей работе (рисунок 7). Сравнивая структуры фазы высокого давления [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> со структурой [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>ONO]Br<sub>2</sub> при нормальных условиях, можно увидеть, что NO<sub>2</sub>-группы в этих структурах, несмотря на разные способы координации, лежат в одной плоскости относительно связей Co-NH<sub>3</sub> в комплексном катионе. Таким образом, для комплекса [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> показано, что структурные изменения при увеличении давления аналогичны структурным изменениям, вызванным твердофазной связевой изомеризацией, включающей вращение нитрогруппы.



**Рисунок 7. Фрагменты кристаллических структур  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  при нормальных условиях (а), при давлении 6,9 ГПа после фазового перехода (б), а также фрагмент кристаллической структуры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ , полученной в результате фотоизомеризации (в)**

Изомеры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  /  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  исследованы при варьировании температуры и разных степенях превращения. Для индивидуальных изомеров определены параметры элементарных ячеек при охлаждении с 300 до 175 К, по ним определена анизотропия деформации в ходе фотоизомеризации при разных температурах. Для комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  также выполнена расшифровка структур в интервале температур 100 – 393 К и определена анизотропия деформации. Полученные данные рентгеноструктурного анализа легли в основу количественной модели изгибной деформации кристалла при фотопревращении, разработанной к.х.н. С.А. Чижиком и д.х.н. А.А. Сидельниковым. Модель позволяет на основе макроскопической деформации кристалла определять такие параметры, как энергии активации и константы прямой и обратной реакции, квантовый выход, параметры обратной связи и др.

Для 1,2,4,5-тетрабромбензола, для кристаллов которого наблюдается макроскопический механический отклик в результате фазового перехода из  $\beta$ -фазы в  $\gamma$ -фазу при нагревании, был выполнен монокристалльный рентгеноструктурный анализ при варьировании температуры вблизи точки фазового перехода. Дифракционные данные были получены для нескольких монокристаллов 1,2,4,5-тетрабромбензола при температурах от 273 до 343 К с шагом по температуре 10 К (рисунок 8). Обнаружено, что коэффициенты теплового расширения кристаллических структур обеих фаз максимальны при температурах, близких к точке фазового перехода. В ходе экспериментов

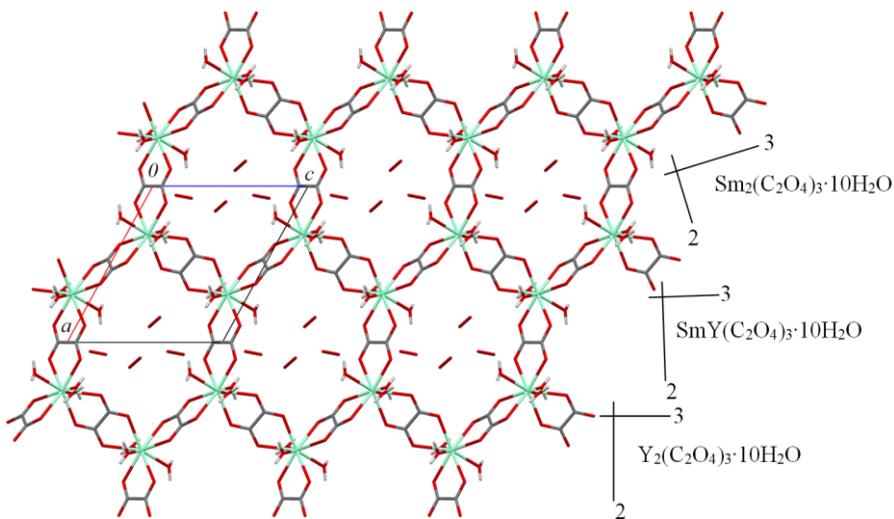


**Рисунок 8.** Фрагменты кристаллической структуры 1,2,4,5-тетрабромбензола до (а) и после (б) фазового перехода, сопровождающегося механическим откликом кристалла. Стрелки показывают направления главных осей эллипсоида деформации до, во время и после фазового перехода при нагреве. Знаки (+) и (-) указывают на положительные и отрицательные значения деформаций при нагреве, соответственно. Двойная стрелка указывает направление относительного сдвига слоёв 1,2,4,5-тетрабромбензола во время фазового перехода

удалось впервые достоверно наблюдать интересный эффект задержки механического отклика кристалла по сравнению с протеканием фазового перехода. В экспериментах, выполнявшихся с использованием кристаллов, находящихся не в капилляре, а на плоском держателе, было обнаружено, что кристалл совершает «прыжок» уже после того, как фазовый переход был детектирован с помощью рентгеновской дифракции. Задержка времени отклика могла составлять не менее 15 часов, что сопоставимо со временем сбора дифракционных данных для кристалла при одном значении температуры. Результаты рентгеноструктурного анализа в совокупности с расчетами, выполненными Ph.D. А.А.Л. Михальчуком и Ph.D. К.А. Моррисон в университете Эдинбурга, позволили предложить усовершенствованный механизм возникновения механического отклика в кристаллах 1,2,4,5-тетрабромбензола при фазовом переходе: (1) «смягчение» акустической моды при нагревании создает возможность протекания самого мартенситного превращения  $\beta \rightarrow \gamma$ , (2) фазовый переход первоначально происходит только в некоторых доменах кристалла, что приводит к возникновению как статических, так и динамических напряжений в кристалле на границах раздела фаз и во вновь образованной  $\gamma$ -фазе, (3) быстрая и согласованная релаксация этих напряжений приводит к

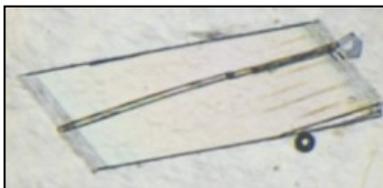
завершению фазового перехода и значительному механическому отклику. Такая модель согласуется с тем, что в результате многократного протекания такого фазового перехода в одном кристалле механический отклик исчезает. Помимо эксперимента при варьировании температуры, для 1,2,4,5-тетрабромбензола было исследовано влияние высоких давлений на кристаллическую структуру в интервале от атмосферного до 3,7 ГПа, что позволило напрямую измерить жесткость кристаллической структуры в отдельных направлениях. Наибольшая жесткость структуры при гидростатическом сжатии наблюдалась в направлении кристаллографической оси  $b$ , в этом же направлении структура претерпевает значительное расширение при фазовом переходе  $\beta \rightarrow \gamma$  при нагревании, который сопровождается механическим откликом кристалла, и деформации в ходе которого соответствуют по величине изменению давления на  $\sim 0,5$  ГПа. Данный результат дополнительно подтверждает, что в ходе фазового перехода может выделяться значительное количество энергии, которую можно преобразовать в механическую работу – «прыжок» или разрушение кристалла.

Выполнено исследование кристаллических структур  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SmY}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в условиях высоких давлений до  $\sim 6$  ГПа. Расшифрованы кристаллические структуры продуктов дегидратации –  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Оксалаты редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в различных областях химического синтеза, от металлургических процессов до производства катализаторов. Ранее сообщалось, что даже если кристаллогидраты разных редкоземельных элементов изоструктурны, при разложении они могут давать продукты одного и того же химического состава, но с различной кристаллической упаковкой. Исходные декагидраты и продукты их дегидратации – гексагидраты, были получены П.А. Грибовым и к.х.н. А.А. Матвиенко, ими же были проведены эксперименты по оптической микроскопии, в которых было обнаружено, что дегидратация сопровождается значительным изменением формы кристаллов, а в случае иттриевой соли, в зависимости от условий дегидратации можно получить продукты с одинаковым химическим составом,  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , и разной кристаллической структурой. Благодаря проведенным в настоящей работе экспериментам в условиях высоких давлений, удалось показать, что разница в структурах продуктов разложения, полученных при дегидратации солей  $(\text{РЗЭ})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{РЗЭ} = \text{Sm}, \text{Y}$ ), вызвана различной жесткостью металл-оксалатно-водных слоев и разницей в анизотропии деформации кристаллической структуры исходного образца – декагидрата (рисунк 9).



**Рисунок 9.** Фрагмент кристаллической структуры для изоструктурных солей  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SmY}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Направления 2 и 3 соответствуют главным осям эллипсоида деформации, по которым деформация минимальна. Направление, соответствующее максимальной деформации при гидростатическом сжатии, перпендикулярно плоскости рисунка

Различие в направлениях главных осей эллипсоида деформации указывает на различную напряженность координационных полиэдров, которая выше для соли, образованной меньшим по размерам катионом  $\text{Y}^{3+}$ . С этим может быть связано ослабление связи молекул воды с катионом металла, особенно экваториальной, находящейся в металл-оксалатно-водном слое. Ослабление связи приводит к тому, что одна молекула воды удаляется при быстрой дегидратации вместе с частью межслоевой воды и формируется триклинная модификация  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При длительной дегидратации, в квазиравновесных условиях, возможно медленное удаление воды из межслоевого пространства и образование моноклинной модификации гексагидрата. В ходе экспериментов удалось обнаружить необычное явление дегидратации  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  под давлением – при 1 ГПа в исходном монокристалле визуально наблюдалось появление слоя новой фазы (рисунок 10), структура которой соответствовала структуре  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученному в квазиравновесных условиях. Дегидратация приводит к выигрышу по объему и объясняется высокой



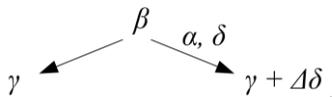
**Рисунок 10.** Образование прослойки моноклинной фазы  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при 1,0 ГПа

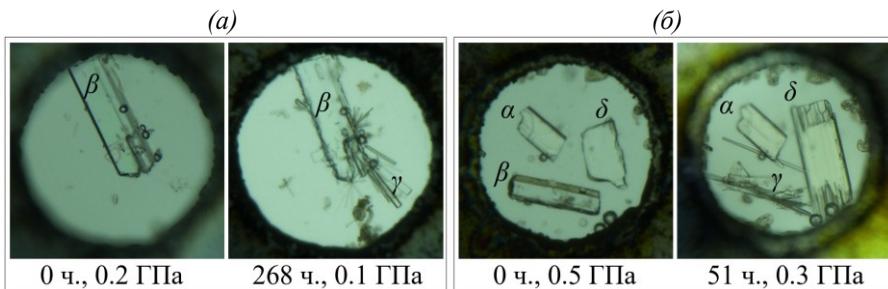
и объясняется высокой

напряженностью иттрий-оксалатно-водного каркаса (по сравнению структурами, содержащими самарий).

**Пятая глава** посвящена описанию влияния кинетических факторов и передающей среды на полиморфизм и фазовые переходы в молекулярных кристаллах под давлением. При проведении эксперимента в условиях высоких давлений, образец не является изолированным от внешней среды, а находится в передающей давлении жидкости, обеспечивающей гидростатические условия. Среда, даже будучи химически инертной, физически взаимодействует с образцом, что может влиять на результат структурного превращения под давлением. Изменение величины давления в ячейке с алмазными наковальнями происходит по определенному протоколу, в зависимости от которого могут образовываться разные фазы высокого давления. Другим фактором, который может влиять на результат структурного превращения под давлением, является выбор исходной полиморфной модификации образца для проведения эксперимента. В настоящей Главе рассматриваются результаты экспериментов, проведенных в данной работе, в которых кинетические факторы оказали значительное влияние на результат превращений под давлением.

На примере хлорпропада (4-хлор-N-[(пропиламино)карбонил]бензолсульфонамид) было описано влияние наличия затравки на перекристаллизацию под давлением. Для хлорпропада известно множество полиморфных модификаций, пять из которых могут существовать при нормальных условиях. Кроме термодинамически стабильной  $\alpha$ -формы при кристаллизации из различных растворителей без нагревания можно получить  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -формы, которые метастабильны при нормальных условиях. В настоящей работе были изучены взаимные превращения четырех существующих при нормальных условиях полиморфных модификаций хлорпропада ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -форм) при высоких давлениях (рисунок 11). Плотность возрастает в ряду  $\beta$ - $\gamma$ - $\alpha$ - $\delta$ . Результаты экспериментов показали, что в отсутствие затравки  $\delta$ -формы,  $\beta$ -хлорпропад перекристаллизуется в игольчатую  $\gamma$ -форму. В то же время, в присутствии затравки  $\delta$ -формы, наблюдалась одновременная перекристаллизация  $\beta$ -формы как в  $\gamma$ -форму (новые игольчатые кристаллы), так и в  $\delta$ -форму (рост затравки). Общую схему перекристаллизации можно представить в следующем виде:





**Рисунок 11.** Рост игольчатых кристаллов  $\gamma$ -хлорпропамида при перекристаллизации исходной фазы  $\beta$ -хлорпропамида (а). Рост кристаллов  $\gamma$ -хлорпропамида и увеличение в размерах затравки  $\delta$ -формы (в ячейку изначально загружены  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ - полиморфные модификации)

Интересно отметить, что  $\alpha$ -форма, будучи термодинамически стабильной полиморфной модификацией при нормальных условиях, хотя и не самой плотной, не действовала как затравка при перекристаллизации  $\beta$ - или  $\gamma$ -полиморфных модификаций, но и не перекристаллизовывалась сама в более плотную  $\delta$ -форму. Наблюдаемые явления интерпретированы с помощью анализа молекулярных упаковок. Ни превращение  $\beta \rightarrow \gamma$ , ни превращение  $\beta \rightarrow \delta$  не требуют принципиального изменения упаковки цепей, образованных связанными водородными связями молекулами хлорпропамида. В то же время, для превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  требуется, чтобы каждая вторая водородно-связанная цепь была перевернута на  $180^\circ$ . Превращение  $\beta \rightarrow \gamma$  требует незначительного поворота бензольного кольца, но не требует изменения конформации пропильного хвоста молекулы, тогда как для превращений  $\beta \rightarrow \delta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$  его конформация должна измениться. Можно заключить, что  $\gamma$ -форма имеет самый низкий энергетический барьер для образования зародыша этой фазы. Образование новых кристаллов  $\gamma$ -формы вблизи кристалла  $\beta$ -формы согласуется с гипотезой о том, что конформация молекул и фрагменты исходного кристалла, из которых впоследствии образуются зародыши  $\gamma$ -формы хлорпропамида, могут сохраняться в данной среде. Кристаллы  $\delta$ -хлорпропамида растут только из затравки, их рост сопровождается изменением конформации молекул.

Исследована стабильность структур указанных полиморфных модификаций при гидростатическом сжатии. Показано, что несмотря на тот факт, что значительные изменения в спектрах КР для  $\alpha$ - и  $\delta$ -хлорпропамида происходят в одном и том же интервале давлений, при 3,3 ГПа они существуют в виде разных фаз.

На примере  $\beta$ -хлорпропамида изучено влияние химически инертных гидростатических сред на твердофазные превращения под давлением. Информация об использовавшихся средах и результатах исследования представлена в таблице 2. Отклик кристаллов  $\beta$ -хлорпропамида на сжатие в

различных средах был разным даже в зависимости от выбора используемого в качестве среды инертного газа. Показано, что перекристаллизация является не единственным возможным механизмом, через который среда может влиять на твердофазное превращение в молекулярном органическом кристалле. Другие механизмы заключаются, во-первых, в проникновении молекул среды в твердый образец, что вызывает дополнительные внутренние напряжения в нем и может быть причиной структурного превращения. Во-вторых, в поверхностных взаимодействиях, которые могут влиять на механические свойства объекта, а также способствовать структурным превращениям. Изменение механических свойств твердых материалов при добавлении жидкости на их поверхность давно известно для металлов и ионных солей (эффекты Иоффе, Ребиндера и Роско). Такие же эффекты можно ожидать и для органических молекулярных кристаллов.

**Таблица 2. Превращения кристаллов  $\beta$ -хлорпропида под давлением в различных средах**

Среда	Фаза высокого давления	Пространственная группа симметрии (сингония) и параметры элементарной ячейки	Диапазон давлений для перехода
Ne	$\alpha$	$P2_12_1$ , 4,9582(4) Å, 26,502(13) Å, 8,9098(7) Å),	1 атм. $\rightarrow$ 0,6 ГПа
	$\alpha'$ ?	Достоверно не идентифицирована (неудовлетворительное качество дифракции)	2,3 $\rightarrow$ 2,6 ГПа
He	Новая фаза, $\beta^I_{HP}$	Моноклиная, 14,349(5) Å, 9,2192(17) Å, 18,84(4) Å, 90,35(8)°	0,3 $\rightarrow$ 0,5 ГПа
	Новая фаза, $\beta^{II}_{HP}$	Моноклиная, 14,041(6) Å, 9,1411(19) Å, 18,71(4) Å, 94,63(11)°	0,7 $\rightarrow$ 1,0 ГПа
Жидкий парафин	Новая фаза, $\beta^I_{HP}$ ?	Моноклиная, 14,399(3) Å, 9,2288(18) Å, 18,87(4) Å, 91,61(3)°	1 атм. $\rightarrow$ 0,1 ГПа
	Новая фаза, $\beta^{III}_{HP}$	Триклиная, 14,200(2) Å, 9,2010(17) Å, 18,858(16) Å, 89,45(3)°, 86,66(3)°, 89,980(13)°	0,1 $\rightarrow$ 0,3 ГПа
	Не идентифицирована	Неудовлетворительное качество дифракции	1,6 $\rightarrow$ 2,2 ГПа

На примере  $\beta$ -аланина исследовано влияние протокола варьирования давления на фазовые переходы под давлением. Для данного объекта ранее наблюдалась серия трудно воспроизводимых фазовых переходов. В результате экспериментов, выполненных в рамках настоящей работы,



**Рисунок 12.** Структурные превращения  $\beta$ -аланина в условиях высоких давлений. Пунктирные стрелки показывают превращения, исследованные в настоящей работе. Непрерывные – превращения, изученные ранее другими авторами

удалось расшифровать структуру ранее неизвестной фазы V, которую можно получить только при выдержке кристалла при определенном давлении, и которая существует в ограниченном временном интервале. Обнаружено, что в зависимости от времени выдержки образца при определенном давлении, наблюдается разная последовательность фазовых переходов (рисунок 12). Превращение фрагмента исходного  $\beta$ -аланина-II в моноклинную полиморфную модификацию V с сохранением монокристаллического образца, наблюдавшееся в настоящей работе, кинетически затруднено. Об этом свидетельствует длительный индукционный период, а также незавершенность фазового перехода и сосуществование фаз II и V при 6,2 ГПа.

Если выдерживать образец  $\beta$ -аланина при меньшем давлении (~6 ГПа) в течение ~15 часов, наблюдается частичное превращение в моноклинную фазу V, отличающуюся от исходной фазы пространственной группой симметрии, упаковкой молекул и сеткой водородных связей. После того, как после частичного превращения образец выдерживали при 6 ГПа в течение еще 15 часов, вместо ожидаемого полного превращения ромбической фазы II в моноклинную фазу V, наблюдался переход всего образца в мелкодисперсную фазу, вероятно, фазу IV. Повышение давления сразу до 8 ГПа позволяет избежать фазового перехода в фазу V даже при очень длительном хранении при этом давлении. Можно заключить, что кинетический барьер для перестройки сетки водородных связей и переупаковки молекул, преодоление которого требуется для образования фазы V, слишком высок при данном давлении, и превращение в фазу V при повышенных давлениях не протекает даже несмотря на выигрыш по объему.

Для толазамида (N-[[гексагидро-1H-азепин-1-ил)амино]карбонил]-4-метилбензолсульфонамид) исследованы взаимные превращения двух «изоэнергетических» полиморфных модификаций под давлением. Расшифрованы структуры формы II при давлениях до 6,8 ГПа, определена анизотропия деформации. Показано, что форма II толазамида не претерпевает твердофазных превращений ни в более плотную форму I, ни в другие фазы в исследованном интервале давлений при использовании нерастворяющей среды (смесь n-пентана с 2-метилбутаном в объемном соотношении 1:1). Перекристаллизация II  $\rightarrow$  I в частично растворяющей

жидкости (метанол) возможна только при низком давлении, при его повышении процесс прекращается, несмотря на то, что во всем интервале давлений плотность формы I выше, чем плотность формы II. Это резко контрастирует с тем, как легко это превращение происходит в растворе при нормальных условиях, при растирании или при нагревании. Образование и рост зародышей формы I при высоких давлениях кинетически затруднены по сравнению с нормальными условиями.

В шестой главе обобщен методический опыт, накопленный при выполнении экспериментов на разном дифракционном оборудовании, включая дифрактометры различных моделей и разные станции на источнике синхротронного излучения. Проанализировано влияние факторов, обусловленных выбором дифракционного оборудования и стратегии обработки экспериментальных данных, полученных в условиях высоких давлений, на качество структурных данных.

**Таблица 3. Основные технические характеристики используемых дифрактометров**

Модель дифрактометра	<i>XtaLAB Synergy-S Dualflex (I)</i>	<i>Oxford Diffraction Gemini R Ultra (II)</i>
Вид излучения	Ag K $\alpha$ (0,56087 Å)	Mo K $\alpha$ (0,71073 Å)
Тип источника	<i>PhotonJet-S source</i> (микрофокусный источник)	<i>Enhance X-ray source</i> (запаивная трубка)
Модель детектора	<i>Pilatus3 X CdTe 300K (Dectris)</i>	<i>Ruby (Oxford Diffraction)</i>
Тип детектора	<i>HPC (Hybrid Photon Counting)</i>	<i>CCD (charge-coupled device)</i>
Режим сбора данных	Без использования заслонки первичного пучка ( <i>shutterless</i> )	С использованием заслонки первичного пучка ( <i>shuttered</i> )

\*Дифрактометр (I): время эксперимента – 6 ч., время экспозиции одного кадра – 45 с.,  $F^2/\sigma(F^2)$  – 18, полнота сбора данных до 0,8 Å – 68 %. Дифрактометр (II): время эксперимента – 32 ч., время экспозиции одного кадра – 60 с.,  $F^2/\sigma(F^2)$  – 10, полнота сбора данных до 0,8 Å – 58 %.

Сопоставлены результаты, полученные при использовании двух современных лабораторных дифрактометров, оборудованных разными типами двухкоординатных детекторов и источников рентгеновского излучения (таблица 3). С использованием вышеуказанных дифрактометров были собраны дифракционные данные от монокристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола, помещенного в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями при давлении 0,4 ГПа. Использование

современного дифрактометра нового поколения с более жестким излучением позволило ускорить сбор данных, увеличить соотношение  $F^2/\sigma(F^2)$  и количество наблюдаемых отражений, по сравнению с более старой моделью дифрактометра. Сбор дифракционных данных для кристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола, помещенного в ячейку с алмазными наковальнями, на дифрактометре *XtaLAB Synergy-S Dualflex* занял шесть часов, что позволило получить данные хорошего качества для уточнения кристаллической структуры в анизотропном приближении без каких-либо ограничений. Использование более старого дифрактометра предыдущего поколения, *Oxford Diffraction Gemini R Ultra* не позволило получить дифракционные данные того же качества даже при большем времени экспонирования, для которого сбор данных занял 32 часа. Уточнить в анизотропном приближении удалось в этом случае только более тяжелые атомы брома. Уточнение кристаллической структуры с использованием одного и того же набора первичных дифракционных данных, но различных стратегий обработки данных показало, что удаление рефлексов от образца с некорректными интенсивностями (таких, как перекрывающиеся с рефлексами от алмазов и металлической гаскеты) из уточнения, является наиболее важной и обязательной частью коррекции дифракционных данных. Для 1,2,4,5-тетрабромбензола способ поправки на поглощение рентгеновского излучения был менее критичен.

**Таблица 4. Основные технические характеристики станций *BM01A* и *ID27*, использовавшихся в экспериментах**

Станция	<i>BM01A</i>	<i>ID27</i>
Устройство генерации синхротронного излучения	Поворотный магнит	Двойной ондулятор
Длина волны излучения	0,7129 Å (~17 кэВ)	0,3738 Å (~33 кэВ)
Модель детектора	<i>Pilatus 2M (Dectris)</i>	<i>MAR165 (MarResearch)</i>
Тип детектора	<i>HPC</i>	<i>CCD</i>
Режим сбора данных	Без использования заслонки первичного пучка ( <i>shutterless</i> )	С использованием заслонки первичного пучка ( <i>shuttered</i> )

Сопоставлены результаты, полученные при использовании двух станций в Европейском центре синхротронного излучения *ESRF* (Гренобль, Франция), также оборудованных *CCD* и *HPC* детекторами и использующих разные устройства для генерации излучения (таблица 4). Применение более современного *HPC* детектора даже в комбинации с меньшим временем экспозиции и поворотным магнитом в качестве устройства генерации синхротронного излучения оказалось в случае дифракционного исследования  $\delta$ -хлорпропамида более предпочтительным, чем комбинация *CCD* детектора

и ондулятора, что позволило получить данные хорошего качества для нахождения значений интенсивностей спутниковых рефлексов несоразмерно модулированной фазы  $\delta'$ -хлорпропамида, достоверное измерение которых критично для расшифровки кристаллической структуры. Использование поворотного магнита также позволило избежать радиационного разрушения образца, в отличие от эксперимента с использованием ондулятора. Использование устаревшего и менее эффективного *CCD* детектора на станции *ID27* не позволило измерить интенсивности спутниковых рефлексов и реализовать потенциал ондулятора как устройства генерации синхротронного излучения высокой интенсивности (таблица 5). Тем не менее, в случае эксперимента с  $\delta'$ -хлорпропамидом также при использовании менее эффективного детектора удалось расшифровать кристаллическую структуру соразмерно модулированной фазы высокого давления (сверхструктуры),  $\delta''$ -хлорпропамида, которая получается при быстром увеличении давления до 6,0 ГПа. Проведенные дифракционные эксперименты позволяют заключить, что в общем случае наиболее предпочтительной является комбинация ондулятора с современным *HPC* детектором. Это позволит использовать потенциал источника максимально

**Таблица 5. Параметры экспериментов и результаты первичной обработки дифракционных данных для несоразмерно модулированной фазы  $\delta'$ -хлорпропамида**

Станция	<i>BM01A</i>	<i>ID27</i>
Давление (ГПа)	2,6	2,8
Время экспозиции одного кадра (с)	10	30
Полнота сбора данных	0,2908	0,4605
Основные рефлексы		
Количество	1635	4182
$F^2/\sigma(F^2)$	12,83	4,43
$R_{int}$	0,033	0,120
$R_\sigma$	0,038	0,120
Спутники первого порядка		
Количество	3252	8374
$F^2/\sigma(F^2)$	7,23	1,46
$R_{int}$	0,063	0,260
$R_\sigma$	0,068	0,310
Спутники второго порядка		
Количество	3302	8413
$F^2/\sigma(F^2)$	2,09	0,32
$R_{int}$	0,197	0,749
$R_\sigma$	0,217	1,197

полно, что недостижимо в случае использования менее эффективных детекторов (в рассмотренном случае – *CCD*). Если же приходится выбирать между более современным детектором и более интенсивным и (или) высокоэнергетическим излучением, то выбор детектора может оказаться значительно важнее.

В **заключении** проводится обобщение полученных в работе результатов, указывается их значимость для областей науки, отмечаются перспективы развития работы.

### **Основные результаты**

1. Для ряда молекулярных кристаллов удалось впервые получить структурные данные при варьировании температуры или давления *in situ* и установить 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.

2. Структурные данные при варьировании внешних условий для ряда исследованных объектов впервые сопоставлены со структурными изменениями, наблюдающимися в результате твердофазных процессов с их участием – фазовых переходов и химических реакций. Продемонстрировано, каким образом такая информация может помочь при изучении твердофазных превращений.

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

4. На примере комплексов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  сопоставлены изменения кристаллических структур, наблюдающиеся при гидростатическом сжатии и связевой нитро-нитрито изомеризации, обнаружена общность структурных изменений, наблюдающихся в результате этих процессов. Для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$  впервые выявлена разная сжимаемость водородных связей, образованных  $\text{NO}_2$ -группой, что обуславливает легкость ее вращения при смене координации на  $\text{ONO}$ . Для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  при 6,9 ГПа обнаружена ранее неизвестная фаза высокого давления, структура которой подобна структуре  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ , за исключением координации  $\text{NO}_2$ -группы и плотности.

5. 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, во-первых, обнаружить, что в ходе этого фазового перехода значительной деформации подвергается самое жесткое направление в структуре, что объясняет совершаемую механическую работу, а во-вторых, достоверно наблюдать, что механический отклик кристалла происходит не одновременно с термически индуцированным фазовым переходом, а существенно позднее. Предложено объяснение данного явления.

6. На примере  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  удалось впервые сопоставить структурные изменения, наблюдающиеся под воздействием давления, с таковыми при частичной дегидратации, сопровождающейся изменением формы кристалла. Благодаря проведенным исследованиям в условиях высоких давлений удалось подтвердить ранее выдвинутую другими авторами гипотезу, что разница в структурах продуктов дегидратации этих объектов вызвана различной жесткостью металл-оксалатно-водных слоев и разницей в анизотропии деформации кристаллических структур исходных образцов. Впервые обнаружено и объяснено явление дегидратации  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  под давлением.

7. Впервые систематически и целенаправленно исследованы такие факторы, влияющие на превращения под давлением, как передающая среда, исходная полиморфная модификация, наличие затравки и протокол варьирования давления. На примере хлорпропада, толазамида и  $\beta$ -аланина установлено, что не только твердофазные превращения, но и перекристаллизация 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  $\beta$ -хлорпропада впервые для молекулярных органических кристаллов показано, что даже нерастворяющие и непроникающие химически инертные среды влияют на протекание структурных превращений под давлением, причем в разных средах продукты превращения могут быть различны.

8. Накопленный в результате экспериментов методический опыт позволил выявить влияние факторов, обусловленных выбором дифракционного оборудования и стратегии обработки экспериментальных данных, полученных для образца в условиях высоких давлений, на качество структурных моделей. Продемонстрировано, что при исследовании молекулярных кристаллов в условиях высоких давлений использование интенсивного синхротронного излучения не всегда оправдано. Анализ дифракционных данных, полученных как на станциях синхротронного излучения, так и на лабораторных дифрактометрах, показал, что более весомым фактором, определяющим пригодность дифракционных данных для расшифровки кристаллической структуры, в современных исследованиях является технология детектирования излучения, а также корректная обработка дифракционных данных, а не высокая интенсивность излучения.

## ВЫВОДЫ

1. Информация о любых, даже монотонных изменениях кристаллической структуры, вызванных варьированием давления или температуры, позволяет существенно помочь в понимании закономерностей протекания твердофазных превращений с участием исследуемого объекта.

2. Превращения в условиях высоких давлений не всегда протекают с образованием термодинамически наиболее стабильной или наиболее плотной фаз, даже при введении в систему их затравок, а структура продукта превращения, во многих случаях, определяется кинетическими факторами. Протокол варьирования давления может влиять на структуру продукта превращения в условиях высоких давлений.

3. Даже нерастворяющиеся и непроницающие химически инертные среды влияют на протекание структурных превращений под давлением, причем в разных средах продукты превращения могут быть различны.

4. Для многокомпонентных кристаллов, содержащих аминокислоты, в одной и той же кристаллической структуре при протекании фазовых переходов могут наблюдаться различные типы отклика отдельных водородных связей на изменение температуры или давления.

5. Структурные изменения в комплексах  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{ClNO}_3$  при гидростатическом сжатии связаны со структурными изменениями при связевой нитро-нитрито изомеризации. Для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  при 6,9 ГПа наблюдается структурное превращение в фазу, структура которой подобна структуре  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$ , за исключением координации  $\text{NO}_2$ -группы и плотности.

6. Макроскопический механический отклик кристаллов 1,2,4,5-тетрабромбензола при их нагревании связан с высокой жесткостью структуры в том же направлении, которое подвергается значительной деформации (расширению) в ходе соответствующего фазового перехода.

7. Повышение давления вызывает дегидратацию  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Разница в структурах продуктов дегидратации  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  при нормальном давлении связана с различной жесткостью металл-оксалатно-водных слоев и разницей в анизотропии деформации кристаллических структур исходных образцов.

8. Использование ондулятора для генерации интенсивного синхротронного излучения не гарантирует получение дифракционных данных, пригодных для расшифровки кристаллической структуры. Технология детектирования излучения, а также корректная обработка дифракционных данных, зачастую, в большей степени определяют возможность получения таких данных, чем высокая интенсивность излучения.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Болдырева Е.В., Захаров Б.А., Ращенко С.В., Сереткин Ю.В., Туманов Н.А. Исследование твердофазных превращений при помощи рентгеновской дифракции в условиях высоких давлений *in situ*. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2016. 144 с. (монография)
2. Zakharov B.A., Losev E.A., Kolesov B.A., Drebuschak V.A., Boldyreva E.V. Low-temperature phase transition in glycine–glutaric acid co-crystals studied by single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry // *Acta Crystallographica Section B*. 2012. V. 68, № 3. P. 287–296.
3. Zakharov B.A., Achkasov A.F. A compact device for loading diamond anvil cells with low-boiling pressure-transmitting media // *Journal of Applied Crystallography*. 2013. V. 46, № 1. P. 267–269.
4. Zakharov B.A., Losev E.A., Boldyreva E.V. Polymorphism of “glycine–glutaric acid” co-crystals: the same phase at low temperatures and high pressures // *CrystEngComm*. 2013. V. 15, № 9. P. 1693–1697.
5. Zakharov B.A., Boldyreva E.V. A high-pressure single-crystal to single-crystal phase transition in DL-alaninium semi-oxalate monohydrate with switching-over hydrogen bonds // *Acta Crystallographica Section B*. 2013. V. 69, № 3. P. 271–280.
6. Naumov P., Sahoo S.C., Zakharov B.A., Boldyreva E.V. Dynamic Single Crystals: Kinematic Analysis of Photoinduced Crystal Jumping (The Photosolient Effect) // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. V. 52, № 38. P. 9990–9995.
7. Bruce-Smith I.F., Zakharov B.A., Stare J., Boldyreva E.V., Pulham C.R. Structural Properties of Nickel Dimethylglyoxime at High Pressure: Single-Crystal X-ray Diffraction and DFT Studies // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V. 118, № 42. P. 24705–24713.
8. Zakharov B.A., Boldyreva E.V. Reversible pressure-induced disordering in bis(DL-serinium) oxalate dihydrate // *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1078. P. 151–157.
9. Zakharov B.A., Ogienko A.G., Yunoshev A.S., Ancharov A.I., Boldyreva E.V. Bis(paracetamol) pyridine – a new elusive paracetamol solvate: from modeling the phase diagram to successful single-crystal growth and structure-property relations // *CrystEngComm*. 2015. V. 17, № 39. P. 7543–7550.
10. Zakharov B.A., Marchuk A.S., Boldyreva E.V. A single-crystal to single-crystal phase transition in  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  at high pressure: a step towards understanding linkage photo-isomerisation // *CrystEngComm*. 2015. V. 17, № 46. P. 8812–8816.
11. Zakharov B.A., Tumanov N.A., Boldyreva E.V.  $\beta$ -Alanine under pressure: towards understanding the nature of phase transitions // *CrystEngComm*. 2015. V. 17, № 10. P. 2074–2079.

12. Boldyreva E. V., Arkhipov S.G., Drebushchak T.N., Drebushchak V.A., Losev E.A., Matvienko A.A., Minkov V.S., Rychkov D.A., Seryotkin Y.V., Stare J., Zakharov B.A. Isoenergetic Polymorphism: The Puzzle of Tolazamide as a Case Study // *Chemistry – A European Journal*. 2015. V. 21, № 43. P. 15395–15404.
13. 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.
14. 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  $\beta$ -chlorpropamide in different inert gas and liquid media // *RSC Advances*. 2016. V. 6, № 95. P. 92629–92637.
15. Sidelnikov A.A., Chizhik S.A., Zakharov B.A., Chupakhin A.P., Boldyreva E.V. The effect of thermal expansion on photoisomerisation in the crystals of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}(\text{NO}_3)$ : different strain origins – different outcomes // *CrystEngComm*. 2016. V. 18, № 38. P. 7276–7283.
16. Matvienko A.A., Maslennikov D.V., Zakharov B.A., Sidelnikov A.A., Chizhik S.A., Boldyreva E.V. Structural aspects of displacive transformations: what can optical microscopy contribute? Dehydration of  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  as a case study // *IUCrJ*. 2017. V. 4, № 5. P. 588–597.
17. Gribov P.A., Matvienko A.A., Zakharov B.A., Chizhik S.A., Sidelnikov A.A. The study of structural and morphological changes during thermal decomposition of  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  // *Materials Today: Proceedings*. 2017. V. 4, № 11. P. 11470–11475.
18. 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.
19. Fedorov A.Y., Rychkov D.A., Losev E.A., Zakharov B.A., Stare J., Boldyreva E.V. Effect of pressure on two polymorphs of tolazamide: why no interconversion? // *CrystEngComm*. 2017. V. 19, № 16. P. 2243–2252.
20. Chizhik S., Sidelnikov A., Zakharov B., Naumov P., Boldyreva E. Quantification of photoinduced bending of dynamic molecular crystals: from macroscopic strain to kinetic constants and activation energies // *Chemical Science*. 2018. V. 9, № 8. P. 2319–2335.
21. Zakharov B.A., Michalchuk A.A.L., Morrison C.A., Boldyreva E.V. Anisotropic lattice softening near the structural phase transition in the thermosolient crystal 1,2,4,5-tetrabromobenzene // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. V. 20, № 13. P. 8523–8532.
22. Zakharov B.A., Gal Z., Cruickshank D., Boldyreva E.V. Studying weak interactions in crystals at high pressures: when hardware matters // *Acta Crystallographica Section E*. 2018. V. 74, № 5. P. 613–619.

23. Zakharov B.A., Boldyreva E.V. High pressure: a complementary tool for probing solid-state processes // *CrystEngComm*. 2019. V. 21, № 1. P. 10–22.

+48 опубликованных тезисов докладов в сборниках трудов международных и российских конференций.