Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

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

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Новосибирск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ
 КРИСТАЛЛАХ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ
1.1 Виды структурных превращений в молекулярных кристаллах при внешнем воздействии 21 1.2 Фазовые переходы в твёрдых телах. Классификация 22 1.2.1 Переходы типа «порядок-беспорядок» 25 1.2.2 Мартенситные переходы 25 1.2.3 Фазовые переходы первого и второго рода 28 1.3 Превращения с изменением химического состава 30 1.4 Превращения, сопровождающиеся макроскопическим механическим откликом кристалла
21 1.2 Фазовые переходы в твёрдых телах. Классификация 22 1.2.1 Переходы типа «порядок-беспорядок» 25 1.2.2 Мартенситные переходы 25 1.2.3 Фазовые переходы первого и второго рода 28 1.3 Превращения с изменением химического состава 30 1.4 Превращения, сопровождающиеся макроскопическим механическим откликом кристалла
1.2 Фазовые переходы в твёрдых телах. Классификация 22 1.2.1 Переходы типа «порядок-беспорядок» 25 1.2.2 Мартенситные переходы 25 1.2.3 Фазовые переходы первого и второго рода 28 1.3 Превращения с изменением химического состава 30 1.4 Превращения, сопровождающиеся макроскопическим механическим откликом кристалла
1.2.1 Переходы типа «порядок-беспорядок»
 1.2.2 Мартенситные переходы
 1.2.3 Фазовые переходы первого и второго рода
 1.3 Превращения с изменением химического состава
1.4 Превращения, сопровождающиеся макроскопическим механическим откликом кристалла
1.5 Методы исследования молекулярных кристаллов и их структурных превращений36
1.6 Дифракционные эксперименты при варьировании температуры и давления41
1.7 Постановка задачи и выбор объектов исследования
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 5
2.1 Исходные реактивы
2.2 Методики синтеза и кристаллизации
2.3 Оптическая микроскопия
2.4 Оборудование для КР-спектроскопических исследований
2.5 Оборудование для дифракционных экспериментов. Контроль температуры образцов в дифракционных экспериментах
2.6 Создание высоких давлений в дифракционных и спектроскопических экспериментах.
Конструкции ячеек высокого давления
2.7 Дифракционные исследования при варьировании температуры
2.7.1 Сольват парацетамола с пиридином
2.7.2 Смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой
2.7.3 [Co(NH ₃) ₅ NO ₂]Cl(NO ₃)
2.7.4 1,2,4,5-Тетрабромбензол70
2.7.5 Определение температурной зависимости деформации кристалла [Co(NH ₃) ₅ NO ₂]Cl(NO ₃) при фотоизомеризации
2.8 Дифракционные исследования при высоких давлениях
2.8.1 Диметилглиоксимат никеля (II)73
2.8.2 Смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой
2.8.3 Моногидрат гидрооксалата DL-аланиния78

2.8.4 Дигидрат оксалата	а <i>бис-</i> DL-сериния	
2.8.5 [Co(NH ₃) ₅ NO ₂]Cl(I	NO ₃)	
2.8.6 [Co(NH ₃) ₅ NO ₂]Br ₂ .		
2.8.7 1,2,4,5-Тетрабром	бензол	
2.8.8 Sm ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·10H ₂ O	у, SmY(C ₂ O ₄) ₃ ·10H ₂ O и Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·10H ₂ O	91
2.8.9 Толазамид (форма	ч II)	97
2.9 Дифракционное иссле, превращения	дование [Co(NH ₃) ₅ (NO ₂) _x (ONO) _{1-x}]Cl(NO ₃) при различни	ых степенях 100
2.10 Исследование структ дегидратации – Sm ₂ (C ₂ O ₄)	хур Sm ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·10H ₂ O и Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·10H ₂ O и продуктов их) ₃ ·6H ₂ O и Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·6H ₂ O	s 104
2.11 Исследование влияни модификаций хлорпропам	ия наличия затравки на перекристаллизацию полиморфн мида под давлением	њх 105
2.12 Исследование влияни давлением	ия передающей среды на полиморфизм β-хлорпропамид	а под 107
2.13 Исследование влияни	ия протокола варьирования давления на полиморфизм β	-аланина 108
2.14 Сравнительное иссле разных моделей. Сравнен	сдование 1,2,4,5-тетрабромбензола на лабораторных диф ие способов обработки дифракционных данных	рактометрах 111
2.15 Сравнительное иссле синхротронного излучени	дование δ-хлорпропамида на разных станциях источник ия	ca 112
2.16 Визуализация и анали	из кристаллических структур, проверка качества их рас	шифровки 114
ГЛАВА З. ПРИМЕНЕНИЕ	ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР Д.	ЛЯ
ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗН	НЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СЛОЖНОЙ С	ЕТКОЙ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ		
3.1 Влияние охлаждения н парацетамола с пиридино	на кристаллическую структуру и водородные связи в солом.	пьвате 117
3.2 Влияние высоких давл диметилглиоксимате нике	1ений на кристаллическую структуру и водородные связ еля (II)	ы в 124
3.3 Исследование фазовых при варьировании темпер	х переходов в смешанном кристалле глицина с глутаров атуры и давления	ой кислотой 132
3.4 Влияние высоких давл DL-аланиния: фазовый пе	тений на кристаллическую структуру моногидрата гидро реход и переключение водородных связей	ооксалата 140
3.5 Исследование устойчи сериния при гидростатиче	ивости кристаллической структуры дигидрата оксалата <i>є</i>	<i>бис-</i> DL- 146
3.6 Заключение к Главе 3		

4.3 Исследование кристаллической структуры 1,2,4,5-тетрабромбензола при варьировании температуры. Связь с механическим откликом кристалла при фазовом переходе 175

4.4 Влияние размера катиона металла на анизотропию деформации $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Связь с кристаллическими структурами продуктов дегидратации индивидуальных солей и возможностью дегидратации под давлением . 190

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ПЕРЕДАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПОЛИМОРФИЗМ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПОД

ДАВЛЕНИЕМ	203
5.1 Влияние наличия затравки на перекристаллизацию полиморфных модификаций	

6.3 Заключение к Главе 6	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	
ВЫВОДЫ	
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	

введение

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 Основными объектами синтеза новых материалов. 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 °C), 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 расшифровку невозможной структур И детектирование незначительных искажений молекулярных фрагментов при использовании поликристаллического образца. Примеры таких успешных исследований единичны и скорее выступают в Единственным способом достоверного определения качестве исключения. координат атомов, а, нередко, и параметров элементарной ячейки ранее неизвестной структуры, остается применение монокристального 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 монокристальных 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 изза 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 единичных работ) информация представлена ЛИШЬ В виде 0 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 смещений, взаимосвязей атомных a также поиск 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, монокристальный 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 монокристального рентгеноструктурного анализа при варьировании температуры и давления, а также применении этих данных для получения дополнительной информации о химических реакциях и фазовых переходов 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 кристаллы. Информация молекулярные 0 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 $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ 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 образцов органических кристаллов в условиях высоких давлений с же 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

кристалла, участвующего в химической реакции, или для которого для фазовый обычно наблюдался переход, проводился непосредственно ЛО превращения. При превращения И сразу после 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 модификации, передающей полиморфной 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 *бис*-DL-сериния.

На примере комплексов [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ и [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃), с точностью до координат атомов, сопоставлены структурные изменения, вызванные гидростатическим сжатием, со структурными изменениями в тех же кристаллах, вызванными твердофазной связевой изомеризацией. Для [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ было впервые обнаружено структурное превращение при 6,9 ГПа, причем структура фазы высокого давления совпала со структурой продукта связевой фотоизомеризации [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ \rightarrow [Co(NH₃)₅ONO]Br₂, за исключением координации NO₂-группы к центральному атому кобальта и абсолютных значений параметров элементарной ячейки.

Для [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) исследована сжимаемость разных типов водородных связей при повышении давления, что позволило прояснить структурный механизм возникновения макроскопического механического отклика при фотоизомеризации.

об Получена информация анизотропии деформации изомеров $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ / $[Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3)$ при охлаждении, установлена структура твердого раствора $[Co(NH_3)_5(NO_2)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO_3)$ при различных позволило значениях X, что 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 0 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 макроскопическим механическим откликом сопровождается кристалла, И деформации в ходе которого соответствуют по величине изменению давления на ~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 $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ при гидростатическом сжатии. Установлена корреляция между анизотропией деформации структур и кристаллическими структурами продуктов дегидратации. Обнаружено и объяснено необычное явление дегидратации под давлением, наблюдавшееся для $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

Влияние кинетических факторов на превращения в условиях высоких давлений исследовано на примере хлорпропамида и толазамида, для которых характерен конформационный полиморфизм, а также β -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 β-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 толазамида 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 → 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 Мо $K\alpha$ 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 δ -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 монокристального 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 расстояния, ИЛИ «прыжки» многократно на 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. структур на Данные об отклике кристаллических 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 воздействии Ha внешнем И его функционировании. 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. Основной метод, использовавшийся в работе, – монокристальный рентгеноструктурный анализ. В качестве вспомогательных методов применялись КР-спектроскопия, оптическая микроскопия, термический анализ. Для создания высоких лавлений 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 *бис*-DL-сериния;

- экспериментальные данные об отклике кристаллических структур [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ и [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) 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 $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 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 β-аланине в условиях высоких давлений;

 экспериментальные данные о влиянии химически инертных гидростатических сред – гелия, неона, парафина, на структурные превращения β-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 воспроизводимостью И взаимной согласованностью. Расшифровка ИХ И визуализация кристаллических структур выполнены с использованием средств и алгоритмов, соответствующих высоким критериям качества Международного кристаллографического союза (*IUCr*). Все журналы, в которых опубликованы являются рецензируемыми. Опубликованные полученные данные, 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 46th Course (30 мая - 8 июня 2013, Эриче, Италия), 28th 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), 29th European Crystallographic Meeting (23-28 Августа 2015, Ровинь, Хорватия), 2015 IUCr High-Pressure Workshop (12-15 сентября 2015, Кампинас, Бразилия), 30th Meeting of the European Crystallographic Association (28 августа – 1 сентября 2016, Базель, Швейцария), 54th 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 РНФ «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), 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (21-28 августа 2017, Хайдарабад, Индия), 55th European High Pressure Research Group Meeting: High Pressure Science and 2017, Technology (3-8)Августа 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), 32nd European Crystallographic Meeting (18-23 августа 2019, Вена, Австрия).

Личный вклад автора. Автор самостоятельно проводил все дифракционные и спектроскопические эксперименты в условиях низких

высоких давлений на лабораторном оборудовании, температур и кроме лиметилглиоксимата было исследования никеля. которое 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 $[Co(NH_3)_5(NO_2)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO_3)$ при различных степенях превращения – д.х.н. Ю.В. Сереткин, к.х.н. С.А. Чижик; исследование влияния передающей среды на полиморфизм β -хлорпропамида 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 β-аланина – д.х.н. Е.В. Болдырева, к.х.н. Н.А. Туманов; сравнительное исследование δ -хлорпропамида на разных станциях д.х.н. Ю.В. Сереткин, к.х.н. С.Г Архипов, д.х.н. Е.В. Болдырева, к.ф.-м.н. С.В. Горяйнов, H.E. 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 $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ и разработке математической модели выполнена д.х.н. А.А. Сидельниковым и к.х.н. С.А. Чижиком. Кристаллы [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) и [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ 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 $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_5$ $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_1$, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_1$ монокристаллов И изучение их дегидратации методом оптической микроскопии выполнены к.х.н. П.А. Грибовым, Д.В. Масленниковым. A.A Матвиенко, Монокристаллы полиморфных модификаций хлорпропамида (кроме β-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,

Рh.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. Дребущаком. 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

Молекулярные кристаллы представляют как практический, так И фундаментальный интерес. Многие из них применяются в реальных изделиях, а также перспективны для создания новых супрамолекулярных устройств на их основе. С точки зрения фундаментальной науки интерес к молекулярным кристаллам обусловлен, в первую очередь, разнообразием их свойств, связанным с их строением. В молекулярных кристаллах присутствует несколько типов взаимодействий. Во-первых, в них можно выделить отдельные молекулы, между которыми отсутствует обмен электронами. Внутри молекул атомы связаны между собой сильными внутримолекулярными связями, что делает молекулу геометрически обособленной в кристалле [24]. Геометрические параметры внутримолекулярных связей обычно хорошо предсказуемы и характеризуются определенными значениями длин и углов. С другой стороны, в молекулярных кристаллах присутствуют и более слабые взаимодействия между молекулами, которые определяют ИХ оптимальную упаковку кристалле. Такими В взаимодействиями, В первую очередь, служат силы Ван-дер-Ваальса (ненаправленные взаимодействия) И водородные связи (направленные взаимодействия). Помимо химического строения вещества именно ЭТИ взаимодействия определяют реакционную способность кристалла, а также обуславливают фазовые переходы и явление полиморфизма. Если параметры внутримолекулярных связей хорошо предсказуемы и определяют химические и физические свойства отдельной молекулы вполне понятным образом, то для межмолекулярных взаимодействий такое утверждение не верно. В общем случае существует несколько способов упаковки молекул в кристалле с весьма близкими энергиями решетки. Это подтверждается явлением «сосуществующих полиморфных модификаций» (в англоязычной литературе – «concomitant polymorphism»), а также многообразием и трудной предсказуемостью фазовых переходов в кристалле. Упаковка молекул в кристалле определяет также и поведение кристаллической структуры при внешнем воздействии. В отличие от

высокосимметричных кристаллов многих неорганических веществ, молекулярные кристаллы органических молекул и комплексов металлов в своем большинстве низкосимметричны и, как следствие, анизотропны. В общем случае они обладают большей сжимаемостью и возможностью перестройки межмолекулярных внешнем воздействии. Именно контактов при ЭТО делает структурные превращения в молекулярных кристаллах интересными для изучения с точки зрения фундаментальной науки. В настоящем обзоре литературы представлены наиболее распространенные типы структурных превращений в кристаллах, их классификация и методы изучения, а также «классические» примеры, которые были описаны в литературе до начала данной работы. Помимо этого, для удобства изложения материала в каждой из Глав 3-6 дополнительно приводится более имеющей отношение непосредственно детальный анализ литературы, к этих Главах результатам, обсуждаемым В И включающий результаты, появившиеся в печати уже в ходе выполнения данной работы.

1.1 Виды структурных превращений в молекулярных кристаллах при внешнем воздействии

В общем случае все структурные превращения с участием кристаллов удобно классифицировать, в первую очередь, по изменению химического состава кристалла. Процессы, при которых не меняется химический состав кристалла – это фазовые переходы, а также монотонные изменения координат атомов, параметров и объема элементарной ячейки. Процессы, при которых химический состав кристалла изменяется – это химическая реакция, внедрение гостевых атомов или молекул в кристалл, разложение сольвата, клатрата, гидрата и пр.

С точки зрения удобства изучения процессов физическими методами их также можно классифицировать:

а) по сохранности монокристалла в результате процесса – превращения монокристалл-монокристалл, с разрушением монокристалла, аморфизация;

б) по гомогенности реагентов и продуктов превращения – гомогенные процессы, в которых реагент(ы) и продукт(ы) находятся в одном агрегатном состоянии, и гетерогенные процессы, в которых реагент(ы) и продукт(ы) находятся в разных агрегатных состояниях.

Наиболее удобным для изложения материала о ранее опубликованных работах представляется рассмотрение процессов в молекулярных кристаллах с точки зрения наиболее общей классификации, используемой ниже. Отдельно будут рассмотрены примеры структурных превращений в кристаллах, которые сопровождаются макроскопическим механическим откликом.

1.2 Фазовые переходы в твёрдых телах. Классификация

Существует несколько способов классификации фазовых переходов в общем. Одной из наиболее распространенных является классификация с точки зрения термодинамики, предложенная Эренфестом [25]. В его классификации экспериментально наблюдаемые фазовые переходы делятся на фазовые переходы первого и второго рода. Термодинамическая классификация применительно к фазовым переходам В твердой фазе является далеко не единственной. Твердофазные фазовые переходы часто подразделяют на монотропные метастабильной (необратимые переходы ИЗ фазы В стабильную) И энантиотропные (обратимые), но такая классификация справедлива только при фиксированном значении давления [26]. Существует классификация, в которой фазовые переходы разделяют на прерывные и непрерывные (англ. *continuous and* discontinuous phase transitions), при которых определенное свойство изменяется либо при определенном значении температуры или давления скачкообразно, либо непрерывно в определенном интервале температур или давлений [27]. В классификации Бюргера фазовые переходы подразделяются на деформационные и реконструктивные, а также переходы типа «порядок-беспорядок» и переходы с изменением типа связи [28–30]. Эти и другие классификации в отношении твердофазных полиморфных переходов критиковались Мнюхом [31]. Одной из

причин критики оказывается тот факт, что полиморфные переходы, по мнению Мнюха, это неравновесные процессы, и согласно экспериментальным данным, они не происходят при строго определенной температуре. Согласно детальному анализу, проведенному Мнюхом, всего в литературе насчитывается более 160 типов твердофазных фазовых переходов [32]. Мнюх предполагал, что все полиморфные превращения сводятся к образованию зародыша на дефектах кристалла и последующему росту новой фазы по аналогии с кристаллизацией из жидкости или газовой фазы. Таким образом, в зависимости от концентрации дефектов и их природы, зародышеобразование происходит при разных температурах, и рост новой фазы происходит с различными скоростями. Тем не менее, и эта классификация подвергалась критике [33], в частности, за то, что в ней утверждалось, что при полиморфных превращениях в молекулярных кристаллах отсутствуют ориентационные соответствия между исходной фазой и фазой продукта [34]. Наиболее распространенные классификации и типы фазовых переходов в твердых телах представлены в таблице 1.

Таким образом, время принятой В настоящее нет однозначно классификации, которая использовалась бы для описания фазовых переходов и в Наиболее классификаций молекулярных кристаллах. типичные примеры твердофазных переходов и их механизмы можно найти в [35]. Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. Выделить одну единственно верную классификацию, которая была бы универсальной и удобно применялась для всех экспериментально наблюдаемых фазовых переходов в твердых телах, не представляется возможным. Это подтверждается и тем, что несмотря на давнюю историю этого вопроса, работы по дальнейшему развитию классификации типов полиморфных превращений не прекращаются и по сей день [36]. В то же время, нельзя не согласиться с определением, предложенным Мегоу [37]: любая твердая фаза характеризуется структурой, поэтому фазовый переход в твердом состоянии подразумевает изменение структуры, которое можно описать в геометрических терминах. Отсюда следует тождественность понятий твердофазного структурного превращения и фазового перехода в твердом веществе при постоянном

химическом составе. Эта тождественность справедлива в большинстве случаев, за редкими исключениями, когда фазовый переход не связан с изменением координат атомов, как, например, в случае изменения магнитной структуры вещества в точке Кюри.

Исходя из того, что фазовый переход в твердой фазе в подавляющем большинстве случаев подразумевает изменение структуры вещества, далее будут рассмотрены 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, то есть те превращения, которые исследованы, помимо остальных методов, дифракционными методами.

Таблица 1. Наиболее распространенные классификации и типы фазовых переходов в твердых телах

Классификация	Тип перехода и его признаки		
Эренфеста [25]	Первого рода (первая производная свободной энергии Гиббса изменяется скачкообразно, наличие гистерезиса, зарождение и рост новой фазы)	Второго рода (вторая производная свободной энергии Гиббса изменяется скачкообразно, первая – непрерывно, нет гистерезиса)	
Уббелоде [27]	Прерывные (некоторое свойство изменяется скачкообразно при определенной температуре)	Непрерывные (некоторое свойство изменяется постепенно в определенном температурном интервале)	
Бюргера [28–30]	Деформационные (структурная перестройка незначительна, наблюдается деформация связей без их разрыва)	Реконструктивные (значительная перестройка кристаллической структуры, включающая разрыв и образование связей)	
	Порядок-беспорядок (изменение взаимного расположения некоторых атомов)	С изменением типа связи (значительное изменение кристаллической структуры)	
-	Мартенситные (наличие границы раздела фаз и ориентационных соответствий, изменение формы кристалла) [38–40]	-	

1.2.1 Переходы типа «порядок-беспорядок»

Во многих кристаллах наблюдаются переходы типа «порядок-беспорядок», которые происходят без значительного изменения кристаллической структуры. Это специфические фазовые переходы в твердом теле, при которых происходит тепловая активация вращения составляющих частей кристалла (молекулярных фрагментов) [35,41]. В качестве классического примера фазового перехода такого типа можно привести фазовый переход в метане [42-44]. В этом веществе при атмосферном давлении и температуре ниже 20,4 К молекулы упорядочены. При повышении температуры вплоть до плавления, все тетраэдрические молекулы метана становятся ориентационно разупорядоченными. Также, например, при в некоторых н-алканах наблюдается увеличении температуры активация вращения цепей и трансляционная диффузия молекул [45,46]. Еще одним характерным примером такого фазового перехода служит переход в фенантрене [47,48], происходящий при температуре 72 °С. При значении температуры выше температуры фазового перехода молекулы фенантрена В структуре ориентационно разупорядочены по двум положениям, симметричным относительно центра инверсии. Возможность данного фазового перехода была объяснена большой амплитудой тепловых колебаний молекул фенантрена, что делает возможным переход между двумя неэквивалентными по энергии положениями при нагревании. Данный фазовый переход был исследован как экспериментально с помощью рентгеноструктурного анализа, так и теоретически с помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов [47,48].

1.2.2 Мартенситные переходы

Мартенситные переходы являются кооперативным процессом, происходящим на границе раздела двух фаз, называемой инвариантной плоскостью. Мартенситные превращения впервые были описаны для металлов и сплавов, такие превращения играют важную роль в металлургии [38–40]. Для мартенситных превращений микроскопическая деформация напрямую связана с

ориентацией распространяющейся границы раздела и изменениями формы кристалла [49,50]. Во время мартенситного превращения атомы движутся кооперативно с высокой скоростью, слабо зависящей от температуры. Такое преобразование всегда сопровождается наличием ориентационных соответствий между фазами и макроскопическим изменением формы кристалла в процессе превращения [51]. При этом обе фазы по разные стороны границы раздела подвергаются упругой деформации, чтобы обеспечить ЭТО соответствие. Большинство примеров мартенситных превращений относятся именно к структурным фазовым переходам. Долгое время считалось, что мартенситные переходы должны быть бездиффузионными и поэтому не могут включать изменение химического состава [50]. Тем не менее, и некоторые химические превращения сопровождаются структурными изменениями, подобными тем, мартенситов. Такие примеры которые наблюдались для были названы диффузионно-деформационными превращениями [52]. Примеры таких превращений – бейнитное превращение в стали [53], разложение твердых растворов [54] и окисление тантала [55].

Мартенситные превращения были описаны не только для металлов, сплавов, неорганических материалов и минералов [56,57] но и для органических кристаллов. Так, сдвиговые превращения были описаны для кристаллических аминокислот DL-норлейцина, L-норвалина L-метионина [58, 59],И октагидроантрацена [60]. Мартенситное превращение можно вызвать не только вырьированием внешних условий, но и путем деформации, как это, например, наблюдается для 1,8-дихлор-10-метилантрацена [61]. Помимо этого было обнаружено, что мартенситные превращения наблюдаются даже для белков и вирусов в ходе биологических процессов [62]. Таким образом, мартенситные сдвиговые превращения относятся к одному из наиболее общих явлений в конденсированных средах.

В качестве одного из классических примеров в данном параграфе представляется интересным рассмотреть фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в 1,4-дихлорбензоле при нагревании. Данный пример хорошо иллюстрирует, что

детальный механизм фазового перехода (и, как следствие, отнесение его к определенному типу) может быть дискуссионным. Кристаллические структуры этих фаз были установлены с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа [63,64]. Фазовый переход можно наблюдать визуально в оптический микроскоп, при этом новая фаза растет в виде ограненного кристалла внутри твердой метастабильной фазы, что и описано в работе [65]. В этой же работе было показано, что и для прямого, и для обратного перехода наблюдается движение границы раздела между фазами. Авторы работы утверждали, что при фазовом отсутствуют ориентационные соответствия между переходе структурами исходной фазы и фазы продукта, и влияние исходной монокристаллической фазы на растущий кристалл новой фазы не отличается от влияния «изотропной среды». При этом зародышеобразование может происходить как в одном месте (переход типа монокристалл-монокристалл), так и в нескольких местах, и тип перехода монокристалл-монокристалл или монокристалл-поликристалл определяется лишь количеством зародышей – «центров кристаллизации». Тем не менее, авторы отмечали, что, несмотря на произвольную ориентацию новой фазы по отношению к исходной, часто наблюдается «память» предыдущей ориентации, которая объясняется «консервацией» потенциальных центров зародышеобразования на дефектах кристалла. В последующей работе [66], все же, было выдвинуто предположение, что природа данного фазового перехода является мартенситной, с той лишь разницей, что в случае молекулярных кристаллов существует больше других путей протекания фазового перехода по мартенситному механизму из-за низкой симметрии кристаллов. По мнению автора [66], дополнительным подтверждением данной теории могут служить примеры фазового перехода типа поликристалл-монокристалл в *пара*-нитрофеноле [67] и димеризация антрацена [68], хотя авторы [67] и считали, что фазовый переход происходит с образованием промежуточной аморфной фазы.

1.2.3 Фазовые переходы первого и второго рода

В термодинамической классификации, предложенной Эренфестом [25], экспериментально наблюдаемые фазовые переходы делятся на фазовые переходы первого и второго рода. В случае фазового перехода первого рода первая производная свободной энергии Гиббса по температуре или давлению (объем, энтропия) изменяется скачкообразно при определенном значении температуры или давления. Таким образом, в кристалле исходная фаза и фаза продукта должны находиться по разные стороны границы раздела и сосуществовать при определенных условиях. Фазовый переход первого рода может наблюдаться не только в одном агрегатном состоянии вещества, но и между разными агрегатными состояниями. В случае фазового перехода второго рода скачкообразно изменяется вторая производная свободной энергии Гиббса по температуре или давлению (теплоемкость, изотермическая сжимаемость и коэффициент термического расширения). При этом первые производные по температуре и давлению изменяются непрерывно. В отличие от фазового перехода первого рода, при фазовом переходе второго рода не происходит образования и последующего роста зародыша новой фазы, а все изменения в процессе фазового перехода в кристалле происходят согласованно. Теория фазовых переходов второго рода активно разрабатывалась Ландау [69,70]. В своем труде [71] Ландау и Лифшиц сформулировали основные положения, которые отличают фазовые переходы первого рода от фазовых переходов второго рода в твёрдой фазе.

1. Фазовый переход второго рода является непрерывным, в том смысле, что состояние тела меняется непрерывным образом. Симметрия в точке перехода второго рода меняется скачком, при этом в каждый момент времени можно указать, к какой из двух фаз относится тело. В точке фазового перехода первого рода твердые тела находятся одновременно в виде двух фаз и перестройка кристаллической структуры происходит скачкообразно.

2. Отсутствие скачка состояния в точке фазового перехода второго рода приводит к тому, что термодинамические функции состояния тела (энтропия, объем) при прохождении через точку фазового перехода остаются непрерывными. То есть

фазовый переход второго рода, в отличие от первого, не сопровождается выделением или поглощением тепла; при этом в точке фазового перехода второго рода испытывают скачок производные термодинамических функций.

3. При фазовых переходах первого рода возможно наблюдение перегрева или переохлаждения. При фазовых переходах второго рода каждая из фаз не может существовать по другую сторону от точки фазового перехода (если не принимать во внимание время установления равновесного состояния).

4. При фазовом переходе первого рода изменения симметрии не подчинены никаким ограничениям. При фазовом переходе второго рода симметрия одной из фаз должна быть более высокой по отношению к симметрии другой фазы (более высокосимметричная фаза должна включать в себя все элементы симметрии низкосимметричной фазы). Впрочем, ничто не запрещает фазовым переходам обоих типов протекать вообще без изменения симметрии. Фазовые переходы второго рода могут быть вообще не связаны со смещениями атомов, например, в случае изменения магнитной структуры вещества в точке Кюри.

Исходя из приведенных выше положений, нетрудно заключить, что для однозначного отнесения фазового перехода к первому или второму роду необходим термический анализ образца. Классическим примером фазового перехода первого рода в молекулярном кристалле служит фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в 1,4-дихлорбензоле при нагревании, описанный в параграфе, посвященном мартенситным превращениям. Для данного перехода был экспериментально измерен тепловой эффект, который составил 214,5±0,9 Дж/моль [72], что позволяет отнести данный переход к переходам первого рода. К другим веществам, для которых был проведен термический анализ, и для которых были обнаружены фазовые переходы первого рода, относятся гексахлорэтан [73], малоновая [74], глутаровая, пимелиновая, субериновая кислоты [75] и множество других молекулярных кристаллов. В качестве примеров классических обзоров, описывающих фазовые переходы первого рода можно привести [76–78].

Фазовые переходы второго рода, как обычно считается, происходят по механизму «мягкой моды», когда частота одного или нескольких решеточных

колебаний (мод) в периодическом кристалле значительно уменьшается или стремится к нулю [79]. Концепция «мягкой моды» устанавливалась постепенно и краткий анализ этого вопроса приводится в работах [79–81]. Изначально данная концепция широко применялась для описания фазовых переходов В сегнетоэлектриках [79], HO B дальнейшем она разрабатывалась И ДЛЯ молекулярных кристаллов [82]. Фазовые переходы второго рода наблюдались в молекулярных кристаллах с π-системами [83], тиомочевине [84], дифениле [85], (CH₃NH₃)₂MnCl₄ [86]. Согласно теории, фазовый переход второго рода происходит в тяжелом метане CD_4 [42]. Интересно отметить, что в одном и том же веществе может наблюдаться серия фазовых переходов, природа у которых разная. Примером такого соединения служит нитрат гуанидиния. Это вещество претерпевает фазовый переход первого рода при температуре 296 К, и «непрерывный фазовый переход», который можно рассматривать как фазовый переход второго рода, при температуре 384 К [87–89].

1.3 Превращения с изменением химического состава

протекающие фазе, Химические реакции, В твердой значительно отличаются от реакций, протекающих в газовой фазе. Это справедливо и для молекулярных кристаллов. Многие молекулярные кристаллы являются присутствует несколько гетеродесмическими, в них типов связей, как межмолекулярных [90,91]. Соответственно, в внутримолекулярных, так и кристалле протекание химического превращения будет определяться не только строением молекулы, но и ее взаимодействием с окружением. Таким образом, молекулярный кристалл уже можно рассматривать как супрамолекулярную систему, структура, свойства и реакционная способность которой определяются Протекание взаимодействиями [92–94]. межмолекулярными реакций В молекулярных кристаллах определяется топохимическим принципом, который справедлив и для других твердофазных реакций – «предпочтительны такие реакции, в результате которых происходят минимальные изменения в положениях

атомов и электронной конфигурации» [95]. Шмидт и Коэн сформулировали похожий принцип – «образование продукта в твердофазной реакции определяется взаимной ориентацией молекул в кристалле-реагенте» [96–99]. Одним из наиболее распространенных примеров проявления топохимического принципа является реакция фотодимеризации коричной кислоты [100]. Это вещество кристаллизуется в виде трех полиморфных модификаций, причем одна из форм не подвергается фотодимеризации, а две другие дают различные продукты при фотодимеризации. Ни одна ИЗ трех твердых форм подвергается не фотоизомеризации. В расплаве при этом димеризация не наблюдается, но наблюдается цис-транс фотоизомеризация. Другим примером служит полимеризация и димеризация в диенах и диацетиленах, при которых реакционная способность и структуры продуктов определяются топохимическим принципом и взаимным расположением молекул в кристалле [101–104].

При рассмотрении твердофазных химических реакций нельзя не упомянуть концепцию реакционной полости. Реакционной полостью называют определенную область в кристалле, характеризующуюся объемом и формой, в которой находятся молекулы (или молекулярные фрагменты), участвующие в твердофазном превращении [97]. Такое определение полностью соотносится с топохимическим принципом. Эта концепция была впоследствии развита различными научными группами [105–112]. Несмотря на то, что они предлагали немного различные способы расчета объема реакционной полости, многие сходились на том, что рассматривалось только ближайшее окружение молекулы или фрагмента, вступающего в химическую реакцию, и полагалось, что это Таким образом, окружение является жестким. реакционная полость рассчитывалась исходя из положений атомов в кристалле до реакции, а любыми их изменениями в процессе реакции пренебрегали. Такая реакционная полость называлась жесткой, и могла быть пассивной или активной [113]. В случае модели пассивной реакционной полости предполагалось, что отсутствуют специфические взаимодействия реагирующих молекул со стенками реакционной полости – например, водородные связи и перенос заряда. Влияние реакционной полости на

реакцию в данном случае полностью стерическое. В случае модели активной реакционной полости принимались во внимание и направленные специфические взаимодействия. Модель жесткой реакционной полости хорошо работает в случае систем «гость-хозяин», в которых каркас «гостя» жесткий [114–117]. Для органических кристаллов, которые могут релаксировать при твердофазном превращении, была предложена концепция «гибкой» реакционной полости [113]. В такой концепции учитывалась возможность деформации реакционной полости изменения объема, доступного ДЛЯ реагирующих фрагментов, из-за И изменений [118]. Классическими кооперативной природы структурных примерами твердофазных реакций, в которых изменения происходят В ограниченной реакционной полости, являются взаимные превращения нитро- и кобальта [119,120]. При этих нитрито-комплексов реакциях изменяется координация нитро- или нитрито-группы, и накопление продукта происходит образование твердого раствора, сопровождающееся через непрерывной деформацией структуры, которая обеспечивает адаптацию кристаллического окружения к изменениям в отдельных комплексных катионах. Больше примеров твердофазных реакций молекулярных кристаллов можно найти в книгах и обзорах [76,105,107,121–123].

1.4 Превращения, сопровождающиеся макроскопическим механическим откликом кристалла

Такие твердофазные превращения, как фазовые переходы и химические реакции, сопровождаются возникновением и релаксацией напряжений. Одним из является деформация механизмов релаксации кристаллической структуры. Именно поэтому при некоторых процессах наблюдается значительный макроскопический механический отклик кристалла. В зависимости от вещества и природы процесса, а также режима его проведения, кристалл может совершать «прыжки», изгибаться, скручиваться, разрушаться и т.д. Наиболее полная информация о таких молекулярных процессах в кристаллах, а также

математическая модель, связывающая элементарные процессы И макроскопическую изгибную деформацию кристалла, представлены в обзоре [124]. Процессы, сопровождающиеся механическим откликом, позволяют не только изучать возможные механизмы перевода световой, тепловой и химической энергии в механическую работу, но и представляют практический интерес с точки зрения материаловедения при создании новых супрамолекулярных устройств [125-128]. Основным фактором, который определяет наличие или отсутствие макроскопического механического отклика кристалла при твердофазном процессе, является, в первую очередь, распределение напряжений в кристалле, которое зависит от тензоров деформации (как от величин деформации, так и от ориентации осей эллипсоида деформации относительно граней кристалла), распределения продукта в объеме кристалла, и наличия дефектов [124]. Так, например, при гомогенной внутримолекулярной твердофазной изомеризации можно считать, что каждая молекула продукта выступает в роли локального дефекта. Если известна информация о кристаллических структурах продукта реакции и исходного вещества, можно рассчитать эллипсоид деформации кристалла при реакции [129]. Это позволяет визуализировать направления, соответствующие сжатию или растяжению кристаллической структуры, а также соотнести их с межмолекулярными взаимодействиями в кристалле (например, водородными связями). Именно такой подход успешно применялся в ряде работ по исследованию фотоиндуцированной связевой изомеризации, сопровождающейся механическим откликом кристалла, в комплексах кобальта $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$, где X,Y = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻ [107,126,130–137]. Тензоры деформации рассчитывались исходя из параметров элементарных ячеек реагента и продукта, измеренных на основании данных порошковой рентгеновской дифракции, но координаты атомов для продукта реакции были установлены только в случае комплекса [Co(NH₃)₅ONO]Br₂ [133].

Одним исследовавшихся ранее объектов ИЗ является комплекс $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3),$ для которого наблюдается макроскопический отклик механический кристалла при реакции фотоизомеризации

 $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3) \xrightarrow{h\nu} [Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3).$ Тип механического отклика, изгибная деформация или разрушение, определяется размерами и дефектностью кристалла, а также режимом облучения. Комплекс [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) кристаллизуется в виде тонких игольчатых кристаллов. При облучении их светом с длиной волны порядка 254-560 нм, направленным перпендикулярно к оси кристалла, кристаллы заметно изгибаются в направлении потока излучения [126]. Изгиб можно контролировать, прикрепляя зеркало к свободному концу кристалла и направляя на него луч света от лазера [138]. Изгиб при этом полностью обратим, и первоначальную форму кристалла можно восстановить путем нагревания. Таким образом, наклон зеркала количественно связан с мощностью излучения и степенью превращения кристалла. Оказалось, что изгибная деформация кристалла при облучении и обратной термически индуцированной реакции полностью воспроизводится, что позволило количественно описать изгиб кристаллов и связать его с квантовым выходом. Обратимость процесса как в масштабе кристалла, так и на молекулярном уровне, позволяет применять такую установку на основе монокристалла в качестве фотометра [138]. Прямая связь между деформацией макроскопической кристалла и степенью фотопревращения позволила отследить кинетику реакции в «свободном» кристалле, а также в кристалле, подверженном упругой деформации с помощью внешней нагрузки. Таким образом, была получена количественная зависимость квантового выхода от величины внешней одноосной механической нагрузки. Было показано, что механическое нагружение приводит к замедлению реакции фотоизомеризации. Это связано с анизотропией деформации – кристаллическая структура расширялась вдоль оси кристалла при облучении и сжималась в этом же направлении при внешнем механическом воздействии или, как было показано позже, при гидростатическом сжатии [130-133,139]. Механический отклик при химическом превращении может наблюдаться и при разложении кристаллов, как, например, в случае с некоторыми гетероспиновыми комплексами металлов, при разложении которых выделяется кислород. В этих случаях «прыжки» и смещения кристалла наблюдались в течение нескольких недель [140].

Механический отклик кристалла может наблюдаться не только при химических реакциях, но и при фазовых переходах. Так, для некоторых веществ обнаружено самоскручивание и изгиб кристаллов при кристаллизации [141–146]. Наиболее распространен среди ряда веществ механический отклик при фазовом переходе, вызванном изменением температуры. Одним из классических примеров фазового перехода, сопровождающегося механическим откликом, служит фазовый гексафторацетилацетонатофенилазофенилпалладии переход в при нагревании [147]. При сравнении кристаллических структур двух фаз до и после перехода было обнаружено, что при переходе стопки молекул скользят в определенном кристаллографическом направлении. Это позволило предположить, что превращение носит мартенситный характер. В последующей работе удалось установить механизм возникновения механического отклика более детально, а также с помощью высокоскоростной камеры измерить скорость движения границы раздела фаз при фазовом переходе, составившую примерно 0,5 м/с, что соответствует изменению порядка 10⁹ молекул в секунду [148]. Механический отклик кристалла не обязательно должен быть вызван непосредственно фазовым переходом. Так, для кристаллов ферроцена было обнаружено, что при их охлаждении до 77 К наблюдается разрушение кристаллов [149]. Авторы [150] утверждали, что фазовый переход и разрушение являются отдельными явлениями, а позже было показано, что разрушение происходит из-за релаксации напряжений, накопленных во время фазового перехода [151].

Механический отклик кристалла при фазовом переходе не обязательно подразумевает значительные перестройки молекул и молекулярных фрагментов кристалла. Так, нагревании β-полиморфной модификации внутри при 1,2,4,5-тетрабромбензола наблюдается фазовый у-форму, переход В сопровождающийся «прыжками» кристалла или его разрушением, однако структурные перестройки, соответствующие фазовому переходу, практически незаметны и заключаются в незначительном повороте молекул относительно друг друга без изменения общей упаковки и пространственной группы симметрии кристалла [152–159]. Исследования методом индентирования показали, что

кристаллы 1,2,4,5-тетрабромбензола склонны к упругой деформации, что, вероятно, является ключевым свойством, позволяющим в ходе структурного превращения накапливать напряжения, при релаксации которых наблюдается макроскопический механический отклик [156].

Еще одним примером процесса, сопровождающегося механическим откликом, служит фазовый переход в кристаллах пироглутамовой кислоты. Механический отклик для этого вещества наблюдается только тогда, когда расширение происходит перпендикулярно поверхности, на которой лежит кристалл, и наблюдается только для кристаллов индивидуальных энантиомеров, а для рацемата – нет [160,161]. Это также свидетельствует о том, что механический отклик определяет не только химическая природа вещества, но и упаковка молекул в кристалле. Больше примеров фазовых переходов и химических превращений, сопровождающихся механическим откликом, можно найти в обзоре [124].

1.5 Методы исследования молекулярных кристаллов и их структурных превращений

Основные методы, использующиеся для экспериментального изучения процессов в молекулярных кристаллах, можно разделить на четыре группы – термический анализ, спектроскопические, микроскопические и дифракционные методы. До того, как дифракционные методы получили широкое распространение, достигли современного уровня и позволили достоверно определять координаты атомов даже для кристаллов, состоящих из слабо рассеивающих элементов, для исследования применялись, в основном, первые три группы методов.

Основным методом термического анализа при исследовании процессов в молекулярных кристаллах служит дифференциальная сканирующая калориметрия. Этот метод позволяет измерять теплоемкости веществ, энтальпии химических реакций и фазовых переходов, изучать кинетику превращений и
строить фазовые диаграммы [162–168]. Для молекулярных кристаллов этот метод позволяет оценить энергии межмолекулярных взаимодействий и оценить их роль в протекании химической реакции или фазового перехода [169,170].

Широкое распространение при исследовании молекулярных кристаллов получили спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасная спектроскопия (ИК). С помощью этих методов можно получать информацию о частотах внутри- и межмолекулярных колебаний, и эти методы являются взаимно дополняющими, так как для колебаний, которые можно ими зафиксировать, действуют разные правила отбора [171]. В некоторых случаях КР-спектроскопия более предпочтительна по сравнению с ИК, так как позволяет работать с монокристаллическими образцами, и использовать поляризованное излучение. Это позволяет при наличии данных о кристаллической структуре и огранке кристалла, а также записанных поляризованных КР-спектров для разных ориентаций кристалла, отнести колебания, поэтому часто этот метод применяется совместно с рентгеноструктрным анализом [171–178]. Тем не менее, и метод ИКспектроскопии успешно используется в исследованиях молекулярных кристаллов [171,179–181]. Одним из примеров успешного использования ИК-спектроскопии для исследования химического превращения служит изучение кинетики $[Co(NH_3)_5ONO]Br_2 \xrightarrow{T} [Co(NH_3)_5NO_2]Br_2.$ гомогенной реакции Ha основе данных, полученных с помощью этого метода, удалось исследовать кинетику реакции при высоких давлениях [182].

Нельзя не упомянуть спектроскопию электронного парамагнитного резонанса и магнитные измерения как метод исследования молекулярных магнетиков. Эти методы применяются для исследования кристаллов, в которых наблюдается эффект спин-кроссовера (изменение спинового состояния атома в координационном соединении) и магнитных материалов [183]. В комбинации с рентгеноструктурным анализом при варьировании температуры и другими вспомогательными методами они позволили изучить фазовые переходы в ряде молекулярных магнетиков [183–185].

Высокоинформативным, хотя и незаслуженно всё менее используемым в последнее время методом, является оптическая микроскопия. В некоторых случаях при использовании монокристалла в качестве образца удается наблюдать кооперативной перестройкой атомов во время процесса практически 3a «невооруженным глазом». Это справедливо, например, в случае мартенситных превращений, в которых изменение кристаллической структуры напрямую связано с изменением формы кристалла. На основе простых наблюдений можно даже делать выводы о межмолекулярных взаимодействиях в кристалле [186,187], которые подтверждаются с помощью рентгеноструктурного анализа [188]. Если известна кристаллическая структура исходного образца, то измеряя углы между гранями кристалла до и после превращения, а также ориентацию границы раздела фаз относительно граней, можно получить данные о параметрах элементарной ячейки и даже кристаллической структуре продукта превращения [16]. В некотором смысле это вариант классического подхода Гаюи, в котором углы между гранями кристалла связывались с внутренней кристаллической структурой [189–191]. Имея информацию о кристаллической структуре исходного образца, об изменении параметров элементарной ячейки в результате превращения, об ориентационных соответствиях между кристаллографическими осями продукта и реагента, а также о положении границы раздела фаз, можно предложить модель атомных смещений, которая будет соответствовать наблюдаемому изменению формы кристалла. Подобный подход используется при анализе топотаксиальных твердофазных превращений [192,193].

Широкое распространение в последнее время получил метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Благодаря широким возможностям ЯМР-спектроскопии в западной литературе даже появился термин «ЯМР-кристаллография» [194], что говорит о том, что данный метод позволяет устанавливать структуру веществ наряду с рентгеноструктурным анализом [195]. Это стало возможным благодаря предложенным точным методам расчета химсдвигов [196–198]. Метод ЯМР-кристаллографии используется при изучении процесса кристаллизации [199]. В комбинации с рентгеновской дифракцией и

расчетными методами он был успешно использован при изучении динамики молекул воды в органическом молекулярном кристаллогидрате [200]. Общую информацию о методе и больше примеров его применения можно найти в обзоре [201].

Гораздо менее распространенными методами при исследовании молекулярных кристаллов являются спектроскопия рентгеновского поглощения, мёссбауэровская спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, бриллюэновская спектроскопия, термогравиметрия, нейтронное и рентгеновское рассеяние [105,107]. Связано это не только с тем, что многие из этих методов «экзотические» И малодоступны для широкого круга исследователей, но и с тем, что они накладывают определенные требования на образец и его окружение, а также пробоподготовку.

Большинство процессов, задействованы В которых молекулярные кристаллы, связаны с изменениями, которые можно описать в терминах координат атомов и геометрии молекул. Ни один из методов, перечисленных выше, не позволяет напрямую установить координаты атомов в кристаллической структуре. Только дифракционные методы позволяют устанавливать кристаллическую структуру вещества напрямую. На практике для установления структуры вещества применяют дифракцию рентгеновского излучения, нейтронов и электронов. Метод электронной дифракции [202], хотя и получил в последнее время довольно широкое распространение при анализе молекулярных кристаллов [203–205], остается малопригодным для изучения процессов с использованием одного и того же кристалла. Это связано, во первых, со сложностью эксперимента с технической точки зрения, так как требуется прецессия электронного пучка и вращение образца [206], и, во-вторых, с разрушением образца под действием электронного пучка [207–209]. Значительно меньше влияют на образец рентгеновское и нейтронное излучение, а в случае использования рентгеновского излучения эксперимент намного проще реализовать и технически. Общее сравнение преимуществ и недостатков этих методов можно найти, например, в [210]. Основными преимуществами нейтронной дифракции по сравнению с

рентгеновской является возможность напрямую устанавливать координаты атомов водорода и отсутствие радиационного разрушения образца. Одними из наиболее существенных недостатков нейтронной дифракции по сравнению с рентгеновской, являются низкая доступность метода (невозможность реализации В лабораторных условиях), низкая интенсивность нейтронного излучения, необходимость использования большего объема образца для эксперимента, низкая скорость сбора данных. Это делает нейтронную дифракцию не самым популярным методом для изучения даже кристаллических структур самих по себе, не говоря уже о процессах, происходящих в кристалле относительно быстро. Поэтому рентгеновская дифракция остается самым распространенным методом исследования кристаллических структур и процессов, происходящих с их участием. Одним из факторов, предопределивших широкое распространение метода рентгеновской дифракции, является как раз возможность его реализации в лабораторных условиях, при этом стоимость необходимого оборудования (по сравнению с оборудованием для метода электронной дифракции) относительно небольшая, а само оборудование – простое и надежное в эксплуатации. В качестве источников рентгеновского излучения для экспериментов используются либо лабораторные рентгеновские трубки (обычные запаянные, микрофокусные, с вращающимся анодом, с жидкометаллическим анодом), либо устройства для генерации синхротронного излучения, установленные на ускорителе-синхротроне [211-215]. Для (поворотные магниты, вигглеры, ондуляторы, шифтеры) дифракционных экспериментов основным преимуществом синхротронного излучения по сравнению с излучением лабораторного источника, являются высокая интенсивность и высокая яркость, а также возможность непрерывного варьирования энергии излучения [211]. Это на первых порах сделало источники синхротронного излучения практически незаменимыми при исследованиях in situ, так как высокая интенсивность синхротронного излучения позволяет ему проникать через стенки химических реакторов и различных камер, в которых находится образец [216]. Тем не менее, в настоящее время выбор источника рентгеновского излучения для эксперимента представляется не таким уж

однозначным, так как высокая интенсивность синхротронного излучения образца, а зачастую вызывает радиационное разрушение интенсивность современных лабораторных источников уже приближается к интенсивности синхротронного излучения, генерируемого поворотными магнитами источников первого и второго поколений [217]. Поэтому комбинация современных лабораторных источников рентгеновского излучения современными с детекторами позволяет приблизить качество дифракционных данных и скорость их получения на лабораторном приборе к результату, получаемому при синхротронного излучения. Для использовании источника исследования процессов, происходящих В кристаллах, скорость сбора данных играет определяющую роль, так как в общем случае, в дифракционном эксперименте получаемая информация о кристаллической структуре усреднена по времени. Возможность исследования образцов, помещенных в различные камеры и при воздействии, выступает внешнем еще ОДНИМ ИЗ преимуществ рентгеноструктурного анализа. Примеры таких исследований представлены подробнее в следующем параграфе.

1.6 Дифракционные эксперименты при варьировании температуры и давления

Начиная с первой в истории расшифровки кристаллической структуры NaCl в 1914 году [218], рентгеноструктурный анализ уже более века представляет ИЗ себя отдельную область исследования. Изначально большинство дифракционных экспериментов и расшифровок кристаллических структур проводилось в нормальных условиях. Первые эксперименты при варьировании температуры внесли весомый вклад в исследование твердофазных превращений, включая фазовые переходы, химические реакции, а также изменения атомных координат, кристаллической упаковки и конформаций молекул [219–232]. При зарождении рентгеноструктурного анализа к охлаждению образца прибегали также в случаях, когда было необходимо установить структуру вещества, которое

при нормальных условиях является жидким или газообразным. Так были установлены кристаллические структуры бензола [219], брома [233], муравьиной [234], оксидов серы [235], азота [236,237] и других веществ. кислоты Преимущества рентгеноструктурного анализа при охлаждении образца обобщены Ларсеном в обзоре [238]. Эти преимущества, в общем, состоят в уменьшении радиационного разрушения образца, улучшении разрешения, уменьшении влияния тепловых колебаний на распределение электронной плотности. В качестве основных областей применения ОН при ЭТОМ выделял рентгеноструктурный анализ белков, установление нестабильных структур малых молекул, исследование фазовых переходов, и прецизионное определение распределения электронной плотности. Эти исследования остаются актуальными и в настоящее время.

Применение рентгеноструктурного анализа при охлаждении позволяет получить информацию о распределении электронной плотности в кристалле. Это помогает не только детально проанализировать строение молекул, но и решить ряд проблем в химии, причем это касается реакционной способности вещества в общем, а не только в твердофазных реакциях [239]. С помощью данного метода можно не только устанавливать структуры веществ с низкой температурой плавления или температурно-чувствительных образцов, но и изучать структуры нестабильных промежуточных продуктов химических реакций [240–242].

Еще одна возможность, которую предоставляет рентгеноструктурный анализ при варьировании температуры – это изучение межмолекулярных взаимодействий. Изучение анизотропии монотонного изменения кристаллической структуры при охлаждении и гидростатическом сжатии в отсутствие фазовых переходов, может дать ценную информацию о таких межмолекулярных взаимодействиях, как водородные связи. Этот метод обнаружения сильных и слабых водородных связей использовался даже в ранних дифракционных исследованиях, в которых было трудно определить положение атома водорода в структуре [243–246]. Позднее результаты низкотемпературных дифракционных экспериментов применялись для анализа энергетических характеристик

водородных связей в кристаллах [247]. Несмотря на то, что в настоящее время положение атомов водорода по монокристальным рентгеновским данным определяется весьма надежно, данные об анизотропии деформации структуры при варьировании температуры все еще имеют значение при изучении межмолекулярных взаимодействий, в том числе, водородных связей. Эту информацию можно использовать для выявления роли водородных связей в кооперативных изменениях структуры, возникающих в результате внешних воздействий, фазового перехода или химической реакции в кристалле. Особенно информативно сравнивать влияние варьирования температуры и давления на одну и ту же кристаллическую структуру со структурными изменениями в ходе твердофазного превращения, как это было продемонстрировано на примере комплексов кобальта, претерпевающих твердофазную связевую изомеризацию [130,133–136,139,248,249]. Это помогло выявить роль различных типов водородных связей и других нековалентных взаимодействий в этих процессах. Информация о распределении электронной плотности и межмолекулярных взаимодействиях, низкотемпературных полученная В дифракционных экспериментах, также помогает объяснять физические свойства кристаллических веществ [250-252].

Низкотемпературные дифракционные эксперименты позволяют выявлять фазовые переходы и разупорядочение в кристаллах. В качестве примеров таких пионерских работ привести изучение структур можно тиофена [253]. циклопентана [254], циклогексана [255], 1,2-дихлорэтана [256]. Для изучения фазовых переходов часто монокристальный рентгеноструктурный анализ при охлаждении используется в комбинации с другими вспомогательными методами. Так, при исследовании фазовых переходов в молекулярных магнетиках рентгеноструктурный анализ часто комбинируют с термическим анализом и [257–259]. Уменьшение магнитными измерениями амплитуды тепловых колебаний при охлаждении позволяет улучшить точность определения [260]. геометрических параметров химических связей Эту особенность используют при определении типа разупорядочения в кристалле – динамического

или статического [261–263]. С помощью рентгеноструктурного анализа при варьировании температуры можно получать даже информацию о динамике молекул в кристаллах и о частотах колебаний химических связей, исходя из анализа анизотропных тепловых параметров смещения атомов [264].

Поскольку охлаждение и нагрев кристаллического образца с технической точки зрения реализуются довольно просто, после первых новаторских исследований рентгеновские дифракционные эксперименты при варьировании температуры стали довольно обычными. Множество примеров применения рентгеноструктурного анализа при низких температурах для решения физикохимических проблем можно найти в литературе [238,265].

В десятилетий течение нескольких после открытия дифракции рентгеновского излучения варьирование температуры оставалось основным инструментом влияния на кристаллическую вещества структуру В кристаллографических экспериментах. Этого нельзя сказать о дифракционных экспериментах при варьировании давления, хотя давление, наряду С температурой, служит инструментом воздействия на кристаллическую структуру. Проведенные Бриджменом пионерские исследования, удостоенные впоследствии Нобелевской премии [266], позволили изучить при высоком давлении *in situ* такие явления, как изменения объема, электрического сопротивления, вязкости или теплопроводности. При этом дифракционные и спектроскопические исследования проводились уже при нормальных условиях *ex situ*, то есть на закаленных образцах. Рентгеноструктурный анализ для изучения образцов под давлением на первых порах применялся довольно редко [267]. Ситуация резко изменилась в 1950-х годах, когда несколько исследовательских групп одновременно и независимо разработали различные модели ячеек с алмазными наковальнями (работы [268,269] и ссылки в них). Это позволило не только наблюдать фазовые переходы, вызванные давлением, визуально *in situ*, но и проводить как спектроскопические, так и дифракционные эксперименты in situ [270-272]. Эти достижения сделали возможным отслеживать отклик структуры кристалла на

приложенное давление, а также изучать кинетику превращений в условиях высоких давлений.

Исследования в условиях высоких давлений, как правило, направлены на изучение структурных изменений в образце, непосредственно вызванных высокими давлениями. В таких работах определяются уравнения состояния, исследуется сжимаемость, фазовые переходы, изменения параметров химических связей, конформации молекул, межмолекулярные взаимодействия. Результаты таких исследований получены для широкого круга объектов и описаны во множестве публикаций, в качестве примеров таких работ можно привести [273-276] и ссылки в них. С развитием рентгеноструктурного анализа был достигнут значительный прогресс в усовершенствовании дифрактометров, детекторов (например, появились двумерные детекторы вместо точечных детекторов [277-280]) и ячеек высокого давления (в том числе, ячеек с большими углами раскрытия [277,281–283]). Значительный прогресс также был достигнут и в методах обработки дифракционных данных [1,284–288]. Благодаря ЭТИМ разработкам И усовершенствованиям наблюдать стало возможно даже незначительные изменения в кристаллической структуре под давлением. В настоящее время с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа в условиях высоких давлений можно наблюдать не только изменения параметров элементарной ячейки, координат атомов и параметров тепловых колебаний, но также исследовать распределение электронной плотности [289,290].

Измерение сжимаемости и установление уравнений состояния вещества под давлением является обычной практикой при исследовании различных материалов и минералов [291]. Эта информация необходима для прогнозирования поведения материалов, которые эксплуатируются при повышенных давлениях, или для изучения явлений, которые происходят в недрах планет или на глубине в океанах [292–297]. Для высокосимметричных кубических структур для этих целей достаточно установить зависимость объема от величины давления. Для менее симметричных некубических структур этого недостаточно. В этих случаях

необходимо учитывать анизотропию кристалла, и рассчитывать тензор деформации и эллипсоид деформации [298].

Результаты деформации исследования анизотропной кристаллов, варьированием температуры, были использованы вызванной для оценки относительной силы различных типов водородных связей в органических кристаллах [243–246]. Подобный подход был также успешно применен в случае деформации. [134–136,299–304]. вызванной гидростатическим сжатием Монокристальный рентгеноструктурный анализ в условиях высоких давлений позволяет получить информацию о сжимаемости водородных связей в молекулярных кристаллах и их роли в фазовых переходах [299,305–309]. Эксперименты, которые первоначально были направлены изучение на водородных связей, получили развитие, и в дальнейшем с помощью высоких давлений уже исследовались различные типы нековалентных взаимодействий. Эти исследования позволили качественно ранжировать такие взаимодействия по энергии [7,19,310–325]. Данные об анизотропии межмолекулярных взаимодействий также оказались полезными для разработки эмпирических потенциалов для расчетных методов. Такие потенциалы использовались для моделирования свойств материалов, а также предсказания кристаллических структур и их превращений в различных термодинамических условиях [326–331].

В случае исследования кристаллов, которые под давлением сжимаются непрерывно, не претерпевая фазовых переходов, можно проверять модели, описывающие физические свойства вещества, а также параметры этих моделей. Так, можно установить зависимость оптических, магнитных и сегнетоэлектрических свойств веществ, а также их проводимости, от небольших монотонных изменений координат атомов в структуре, а также управлять этими свойствами, что позволяет на фундаментальном уровне изучать природу возникновения этих свойств [310,325,332–344].

Информация о непрерывном монотонном сжатии материала позволяет устанавливать зависимость между реакционной способностью твердого вещества и кристаллографическими параметрами, включая свободный объем, размер и

форму реакционной полости и химическое давление [118]. В некоторой степени этот подход аналогичен использованию информации о значении и знаке активационного объема для того, чтобы различать внутри- и межмолекулярные механизмы химических реакций в растворах [345-349]. В то же время, для твердофазных реакций интерпретация влияния давления на скорость реакции, энергию активации, состав и структуру продуктов, может быть даже более сложной, чем для той же реакции в растворе. Во многом это связано с тем, что структурная деформация анизотропна и большинство реакций негомогенны. Тем не менее, оказалось, что в некоторых случаях можно связать структурную деформацию и реакционную способность на качественном [107,350-352] и количественном уровнях [20,124,353–357], и эксперименты в условиях высоких давлений играют важную роль в установлении этих взаимосвязей. В первую очередь, эксперименты в условиях высоких давлений позволяют получить информацию, необходимую для оценки жесткости реакционной полости и возможности отклика кристаллической структуры на деформации, вызванные химическим превращением. Также, например, если в гидростатически сжатом кристалле происходит фотохимическая реакция, можно выяснить влияние давления (и, как следствие, размера и формы реакционной полости) на фотохимическое превращение [182,358–365]. Это позволяет связать форму и размер реакционной полости с кинетикой реакции и квантовым выходом.

Менее распространенным применением экспериментов в условиях высоких давлений является использование давления в качестве дополнительного инструмента исследования твердофазных структурных превращений, которые происходят при нагреве, охлаждении или облучении образца и сами по себе не требуют внешнего нагружения. Этот подход использовался в 1980–1990-х годах для изучения механизмов химических реакций в растворах под давлением [345-349]. В 1990-х годах эксперименты по ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции в условиях высоких давлений впервые были использованы для изучения твердофазной связевой фото- и термоизомеризации в кристаллических кобальта, которая происходит атмосферном комплексах при лавлении

([107,130,131] и ссылки в них), так как твердофазная изомеризация сама по себе генерирует значительные напряжения и деформации в кристалле (т.н. внутреннее давление). Эксперименты в условиях высоких давлений использовались для исследования механических свойств кристаллов при гидростатическом сжатии, чтобы выяснить роль механических напряжений и деформации в реакционной способности кристалла [107,136,139,182,366–368].

Вышеупомянутый пример твердофазной связевой изомеризации, сопровождающейся возникновением механического напряжения и деформаций не явление Это же характерно для большинства твердофазных уникален. превращений. Оно может оказывать ключевое влияние на реакционную способность определять кинетику пространственное твердых тел И И распространение фронта превращения. Кроме того, напряжения и деформации могут влиять на структуру продукта, а также инициировать само твердофазное превращение [20,107,111,124,350-354,369-371]. Было высказано предположение, что гидростатическое сжатие можно использовать для имитации деформаций, вызванных термо- или фотоиндуцированными реакциями, которые обычно происходят при атмосферном давлении. Таким образом, применение высокого давления было предложено в качестве метода не только управления твердофазными превращениями, исследования механизмов но И ИХ [6,130,133,136,139,248,366].

Одним из наиболее распространенных видов исследований в условиях высоких давлений является выявление фазовых переходов и расшифровка структур фаз высокого давления [273,275,276]. Полиморфизм в условиях высоких давлений часто контролируется кинетически [11,177,312,372–375]. Это означает, что формы, полученные при гидростатическом сжатии, часто метастабильны. Эти метастабильные фазы могут оставаться «кинетически закаленными» под давлением из-за больших барьеров зародышеобразования термодинамически стабильной фазы. Если фазу высокого давления можно закалить при сбросе давления, то новую полиморфную модификацию можно сохранить при нормальных условиях в виде метастабильной формы. Эти метастабильные формы

потенциально применимы в качестве новых материалов или фармацевтических форм с улучшенными свойствами [376–378].

За последнее время опубликовано несколько примеров превращений в условиях высоких давлений, которые контролировались кинетически. Подобное наблюдалось поведение вещества В условиях высоких давлений для 2-фторфенилацетилена [379], L-серина [374], *β*-аланина [375]. Для этих соединений скорость повышения давления оказала сильное влияние на структуру фаз высокого давления. Для β-аланина изначально было обнаружено, что при высоких давлениях наблюдается серия трудно воспроизводимых фазовых переходов, зависящих от протокола варьирования давления. Кристаллизация 2-фторфенилацетилена под давлением приводит к образованию трех различных полиморфных модификаций в зависимости от скорости сжатия. Медленное и непрерывное сжатие L-серина приводит к образованию фазы IV, тогда как фазу II можно получить при быстром сжатии. Примечательно, что для L-серина, не наблюдается прямое взаимное превращение фаз высокого давления. Другие примеры кинетически затрудненных превращений под давлением были выявлены при изучении парацетамола [300,373] и сольватов L-аланина [177], в которых при быстром сжатии образовывались «передавленные фазы», т.е. существующие при давлениях выше, чем граница термодинамической стабильности фазы. Эти примеры подтверждают, что кинетические факторы и предыстория образца должны учитываться при планировании эксперимента в условиях высоких давлений, а также при поиске новых полиморфных модификаций.

Еще одним направлением исследований является кристаллизация в условиях высоких давлений [266]. Низкотемпературные фазы и фазы высокого давления одного и того же вещества обычно отличаются по структуре, за редким [316,380,381]. Сравнение структур фаз, исключением образующихся при гидростатическом сжатии, с фазами, полученными при охлаждении, позволяет изучить факторы, влияющие на структуру и механизмы образования и роста зародышей. С точки зрения термодинамики одну и ту же фазу можно получить определенной температуре при И давлении, независимо ОТ протокола

варьирования параметров, который привел систему в это состояние. На практике, однако, жидкость часто кристаллизуется в разных фазах, в зависимости от протокола варьирования давления, продолжительности выдерживания вещества при определенном фиксированном давлении и т.д. [372]. При рассмотрении кристаллизации или перекристаллизации твердого вещества ИЗ раствора появляются дополнительные трудности. Помимо протокола варьирования давления необходимо учитывать структуру исходных кристаллических фаз, которые присутствовали в ячейке высокого давления, а также природу среды, передающей давление. Даже при использовании химически инертных сред возможно их влияние на структурные превращения под давлением. Так, гелий, часто использующийся в качестве передающей среды, может проникать в пустоты в различных твердых веществах, таких, как, например, кристаллический SiO₂ (кристобалит) [382], As₄O₆ (арсенолит) [383,384] или лёд [385].

1.7 Постановка задачи и выбор объектов исследования

Таким образом, из анализа литературы видно, что до начала данной работы при изучении молекулярных кристаллов основной акцент делался на изучении структурных превращений, вызванных непосредственно варьированием внешних химической реакцией. Обычно изучались и условий ИЛИ сравнивались кристаллические структуры до и после превращения. Работы, в которых на основе монотонных изменений структуры делались выводы об особенностях процессов, не вызванных непосредственно изменением давления или температуры, были единичными. В качестве одного из примеров таких работ можно привести изучение связевой фотоизомеризации в комплексах кобальта, упомянутых в литературном обзоре. Кроме того, в этих работах, в основном, использовались спектроскопические методы и метод рентгеновской дифракции с использованием порошкового образца. Это позволяло получить информацию об анизотропии деформации структуры, но не позволяло устанавливать координаты атомов с необходимой точностью. Таким образом, сформировалась ситуация, когда стало

необходимо не только устанавливать отклик кристаллических структур на варьирование температуры и давления, но и применять полученную информацию, в том числе о монотонных изменениях структуры, для изучения химических реакций и фазовых переходов в молекулярных кристаллах. Это возможно сделать напрямую только применяя монокристальный рентгеноструктурный анализ. Несмотря существенное монокристального на развитие техники рентгеноструктурного анализа, в настоящее время многие аспекты структурных превращений в кристаллах до сих пор остаются малоизученными. Так, до начала данной диссертационной работы 1) систематически не сопоставлялись данные рентгеноструктурного анализа при варьировании внешних условий co в результате структурными изменениями 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 диссертационной работы (см. Введение), решению которых посвящены Главы 3-6

Так как структура и, во многом, физические и химические свойства молекулярных кристаллов определяются межмолекулярными взаимодействиями, такими, как водородные связи, то необходимость установления геометрических параметров водородных связей при внешнем воздействии на молекулярный кристалл также становится очевидной. Для изучения поведения водородных связей в молекулярных кристаллах при внешнем воздействии были выбраны четыре разных объекта – сольват парацетамола с пиридином, диметилглиоксимат никеля, гидратированные оксалаты DL-сериния и DL-аланиния. Их выбор

обусловлен тем, что в этих объектах наблюдаются различные типы отклика водородных связей на варьирование температуры или давления – смена геометрии водородных связей при монотонном изменении структуры или фазовом переходе, либо перестроение сетки водородных связей при структурном превращении. Результаты исследования этих объектов в рамках поставленной задачи излагаются в Главе 3.

Для получения дополнительной информации о структурных механизмах твердофазных процессов и природе макроскопического механического отклика кристаллов при фазовом переходе или химической реакции необходимо выявление отклика кристаллических структур на варьирование температуры и (или) давления. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны молекулярные кристаллы, в которых механический отклик наблюдается при разных типах процессов – химической реакции или фазовом переходе. Первый тип объектов – уже упоминавшиеся в обзоре литературы комплексы кобальта с общей формулой $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$, где $XY = Cl(NO_3)$, Br_2 , для которых наблюдается механический отклик («прыжок», изгиб кристалла) при твердофазной связевой изомеризации. Второй тип объектов – гидратированные оксалаты редкоземельных элементов (Sm, Y), для кристаллов которых наблюдается значительное изменение формы при частичной дегидратации. Третий объект – 1,2,4,5-тетрабромбензол, для кристаллов которого наблюдается механический отклик («прыжок» кристалла) в результате фазового перехода при нагревании. Результаты исследования структур объектов при варьировании температуры и (или) давления, а также применение полученной информации для изучения самих процессов, сопровождающихся механическим откликом, излагаются в Главе 4.

При структурных превращениях в условиях высоких давлений часто невозможно предсказать, какая именно фаза будет образовываться при тех или иных значениях давления, так как на это влияет множество факторов, например, среда для передачи давления, выбор стартовой полиморфной модификации, наличие затравки и протокол варьирования давления. В литературе систематической информации об этом представлено не было. Для изучения каждого из этих факторов в качестве объектов исследования были выбраны хлорпропамид, толазамид и β -аланин, так как для них удалось достоверно пронаблюдать влияние данных факторов на превращения под давлением. Для изучения влияния затравки, гидростатической среды и выбора исходной модификации на то, какие именно фазы образуются в условиях высоких давлений, был выбран хлорпропамид, склонный к полиморфизму [386–395]. Для изучения влияния протокола варьирования давления на полиморфизм был выбран β -аланин, для которого ранее были обнаружены трудно воспроизводимые фазовые переходы, которые зависели от протокола варьирования давления [375]. Для изучения влияния кинетических факторов на структурное превращение в условиях высоких давлений был выбран толазамид, для которого существует две полиморфные модификации с близкими значениями энергии кристаллической решетки. Результаты исследования этих объектов в рамках поставленной задачи излагаются в Главе 5.

В ходе выполнения данной работы ряд дифракционных экспериментов выполнялся как с использованием различных лабораторных дифрактометров, так и на различных станциях на источнике синхротронного излучения, в том числе, для кристаллов одних и тех же веществ. Это позволило накопить и обобщить информацию о том, какие параметры эксперимента наиболее важны для получения высококачественных дифракционных данных именно в случае некоторых органических молекулярных кристаллов под давлением, в том числе, слабо рассеивающих рентгеновское излучение. Для иллюстрации накопленного были выбраны дифракционные опыта эксперименты, проведенные ДЛЯ 1,2,4,5-тетрабромбензола и хлорпропамида. В первом объекте наблюдается фазовый переход при нагревании, сопровождаемый сильным механическим откликом кристалла, но при этом незначительными структурными изменениями [152–159]. Именно в случае такого объекта точность определения структурных параметров наиболее критична для изучения процесса. Второй объект склонен к полиморфизму [386-395], и предварительные эксперименты показали, что одна из

его кристаллических форм, δ-хлорпропамид, образует несоразмерно модулированную фазу при гидростатическом сжатии. В случае модулированных фаз для установления их структуры критичным является достоверное измерение интенсивностей слабых сателлитных рефлексов, поэтому данный объект также подходит для сравнения эффективности дифракционного оборудования и выявления факторов, наиболее сильно влияющих на качество структурной модели. Результаты данных исследований излагаются в Главе 6.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реактивы

Для приготовления монокристаллов объектов исследования И гидростатических сред использовались коммерчески доступные реактивы: парацетамол (N-(4-гидроксифенил)ацетамид, MERCK-Schuchardt, х.ч.), хлорид никеля (II) в виде гексагидрата (х.ч.), диметилглиоксим (диоксим бутандиона-2,3, х.ч.), глицин (аминоэтановая кислота, *Реактив*, ч. ≥ 98 %), глутаровая кислота 99 %), (пентандиовая кислота, Sigma-Aldrich, Х.Ч. \geq DL-аланин (2-аминопропановая кислота, *Fluka*, х.ч. ≥ 99,0 %), DL-серин (2-амино-3гидроксипропановая кислота, ICN Biomedicals, х.ч.), щавелевая кислота (этандиовая кислота) в виде дигидрата (Реахим, х.ч.), 1,2,4,5-тетрабромбензол (Sigma-Aldrich, ч. \geq 97 %), нитрат самария (III) (тех.), нитрат иттрия (III) (тех.), аммония бромид (х.ч.), хлорпропамид (4-хлор-N-[(пропиламино)карбонил]бензолсульфонамид, Sigma, ч. \geq 97 %), β -аланин (3-аминопропановая кислота, *Fluka*, х.ч. ≥ 99,0 %), толазамид (N-[[(гексагидро-1Н-азепин-1-ил)амино]карбонил]-4-метилбензолсульфонамид, Sigma). дистиллированная вода, пиридин (х.ч.), этанол (х.ч.), метанол (х.ч.), хлороформ (База №1 химреактивов, ч. ≥ 98 %), 1,4-диоксан (Реактив, ч.д.а.), парафин (Roth), гептан (х.ч.), этилацетат (х.ч.), н-пентан (*Peaxum*), 2-метилбутан (*Aldrich*, х.ч. ≥ 99 %).

2.2 Методики синтеза и кристаллизации

Сольват парацетамола с пиридином. Монокристаллы были выращены к.х.н. А.Г. Огиенко. Методика описана в [9]. 1,4 г парацетамола растворяли при перемешивании при 330 К в 2,11 г пиридина. Горячий раствор был перелит на медную пластину, предварительно охлажденную до 77 К. Полученный замороженный раствор был измельчен в ступке, кристаллизация производилась с

помощью циклического нагрева/охлаждения замороженного раствора в температурном интервале 230-260 К.

Диметилглиоксимат никеля (II). Монокристаллы были выращены магистрантом университета Эдинбурга Я. Брюс-Смитом. Методика описана в [7]. На дно пробирки был помещен 0,01 М раствор NiCl₂·6H₂O в 40 % этаноле (3 мл). Избегая перемешивания, сверху раствора хлорида никеля были последовательно помещены слои 40 % этанола (3 мл) и 0,01 М раствора диметилглиоксима в этаноле (3 мл). Рост кристаллов диметилглиоксимата никеля наблюдался в растворе хлорида никеля.

Смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой. Монокристаллы были выращены к.х.н. Е.А. Лосевым. Методика описана в [396]. Кристаллы были получены при медленном испарении растворителя из исходного насыщенного при комнатной температуре водного раствора глицина и глутаровой кислоты в мольном соотношении 1:1.

Моногидрат гидрооксалата DL-аланиния. Методика выращивания кристаллов описана в [397]. Кристаллы были получены при медленном испарении растворителя из исходного насыщенного при комнатной температуре водного раствора DL-аланина и щавелевой кислоты в мольном соотношении 1:1.

Дигидрат оксалата *бис*-DL-сериния. Методика выращивания кристаллов описана в [398]. Кристаллы были получены при медленном испарении растворителя из исходного насыщенного при комнатной температуре водного раствора DL-серина и щавелевой кислоты в мольном соотношении 2:1.

Комплекс [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂. На первом этапе А.С. Скрыпником был синтезирован прекурсор [Co(NH₃)₅NO₂](NO₃)₂ путем обменной реакции [Co(NH₃)₅CO₃]NO₃ с NaNO₂ в водном растворе азотной кислоты и аммиака; [Co(NH₃)₅CO₃]NO₃ был синтезирован из нитрата кобальта (II), аммиака, карбоната аммония и концентрированной перекиси водорода в качестве окислителя [399]. Дальнейший синтез [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ был выполнен А.С. Марчуком. Методика описана в [10]. 3,22 г порошка [Co(NH₃)₅NO₂](NO₃)₂ растворялось в 105 мл дистиллированной воды при 348 К. К раствору было добавлено 7,45 г NH₄Br. Образовавшийся осадок [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ был промыт дистиллированной водой, этанолом, и перекристаллизован из насыщенного водного раствора методом медленного испарения растворителя при комнатной температуре.

Комплекс [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃). Монокристаллы были выращены д.х.н. Е.В. Болдыревой и д.х.н. А.А. Сидельниковым из водного раствора [Co(NH₃)₅NO₂](NO₃)₂ и [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ в мольном соотношении 1:1. Синтезы [Co(NH₃)₅NO₂](NO₃)₂ и [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ осуществлялись по методикам, аналогичным описанным в предыдущем абзаце.

1,2,4,5-Тетрабромбензол. Методика описана в [21]. Монокристаллы были получены путем медленного испарения растворителя из раствора 200 мг 1,2,4,5-тетрабромбензола в 9 мл хлороформа при комнатной температуре.

 $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Методика описана в [18]. Монокристаллы были выращены П.А. Грибовым и к.х.н. А.А Матвиенко. Кристаллы были получены при медленном смешивании 1 % растворов нитратов соответствующих металлов и щавелевой кислоты при 60-70 °C.

а-Хлорпропамид. Монокристаллы были выращены к.х.н. Н.В. Чукановым. Методика описана в [393]. Кристаллы получены при медленном охлаждении раствора коммерческого реактива в смеси гептана и этилацетата (1:1) с 328 К до комнатной температуры.

β-Хлорпропамид. Монокристаллы были получены при медленном испарении растворителя из исходного насыщенного при комнатной температуре раствора коммерческого реактива в этаноле.

у-Хлорпропамид. Монокристаллы были выращены к.х.н. Н.В. Чукановым. Методика описана в [393]. Кристаллы были получены при заморозке до 253 К раствора коммерческого реактива в смеси гептана и этилацетата (1:2).

δ-Хлорпропамид. Монокристаллы были выращены А.С. Марчуком. Методика описана в [393]. Кристаллы были получены при медленном испарении насыщенного раствора коммерческого реактива в смеси гептана и этилацетата (2:1).

β-аланин. Монокристаллы были получены при медленном испарении растворителя из исходного насыщенного при комнатной температуре водного раствора коммерческого реактива.

Толазамид (форма II). Монокристаллы были выращены к.х.н. С.Г. Архиповым. Методика описана в [12]. Кристаллы были получены при кристаллизации из капли горячего (338 К) раствора толазамида в диоксане (концентрация 50 г/л).

2.3 Оптическая микроскопия

Для наблюдения за образцами и фотографии использовались микроскопы ЛОМО МСП-1, ПОЛАМ Л-213M, Nikon AZ100, Olympus BX41 (КР-микроскоп).

2.4 Оборудование для КР-спектроскопических исследований

Для записи КР-спектров использовался спектрометр *LabRAM HR 800* фирмы *HORIBA Jobin Yvon* с *CCD* (*charge-coupled device*) детектором. Для спектрального возбуждения использовалась линия 488 нм Ar^+ -лазера или линия 532 нм Nd:Y₃Al₅O₁₂-лазера. Мощность излучения лазера на образце составляла не более 10 мВт, размер лазерного пятна – не более 2 мкм. Все спектры записаны с помощью КР-микроскопа в геометрии обратного рассеяния под углом 180° и разрешением не хуже 2 см⁻¹. Для записи спектров от образцов в ячейках высокого давления использовались длиннофокусные объективы.

2.5 Оборудование для дифракционных экспериментов. Контроль температуры образцов в дифракционных экспериментах

Дифракционные эксперименты в настоящей работе выполнялись с использованием как лабораторных дифрактометров, так и дифрактометров на источнике синхротронного излучения *European Synchrotron Radiation Facility* (сокр. *ESRF*), г. Гренобль, Франция. При необходимости варьирования

температуры в ходе дифракционного эксперимента использовалась криосистема 700 Series Cryostream Cooler фирмы Oxford Cryosystems с дополнительной осушкой тока азота. Данная установка позволяла контролировать температуру образца в интервале 100-400 К с точностью не хуже $\pm 0,5$ К. Ниже приведено описание использовавшегося дифракционного оборудования.

Дифрактометр *Gemini R Ultra*. Четырехкружный дифрактометр с *к*-гониометром. Изготовлен фирмой *Oxford Diffraction* (в настоящее время – *Rigaku Oxford Diffraction*). Оборудован двухкоординатным *CCD* (*charge-coupled device*) детектором *Ruby*, запаянной рентгеновской трубкой (Mo *Ka*, 0,71073 Å) и графитовым монохроматором. Для сбора и первичной обработки дифракционных данных использовалось программное обеспечение *CrysAlisPro* [400,401]. Более подробно технические характеристики дифрактометра представлены в Главе 6.

Дифрактометр *XtaLAB Synergy-S Dualflex.* Четырехкружный дифрактометр с κ -гониометром. Изготовлен фирмой *Rigaku Oxford Diffraction*. Оборудован двухкоординатным гибридным детектором прямого счета фотонов (*Hybrid Photon Counting, HPC* детектором) *Dectris Pilatus3 X CdTe 300K*, микрофокусной рентгеновской трубкой (Ag $K\alpha$, 0,56087 Å) с многослойной фокусирующей оптикой. Для сбора и первичной обработки дифракционных данных использовалось программное обеспечение *CrysAlisPro* [401]. Более подробно технические характеристики дифрактометра представлены в Главе 6.

Дифрактометр *IPDS 2.* Двухкружный дифрактометр. Изготовлен фирмой *STOE*. Оборудован двухкоординатным *Image Plate* детектором, запаянной рентгеновской трубкой (Мо *Ka*, 0,71073 Å) и графитовым монохроматором. Для сбора и первичной обработки дифракционных данных использовалось программное обеспечение *X-AREA* и *X-RED* [402]. Определение ориентации кристаллографических осей относительно граней и визуализация кристалла выполнялись с помощью программного обеспечения *FaceIt*^{Video} [403].

Станция ESRF BM01A. Станция оборудована системой позиционирования IDT и однокружным гониометром Huber [404]. В качестве детектора использовался Dectris Pilatus 2M – двухкоординатный гибридный детектор с прямым счетом фотонов (*HPC* детектор). Для монохроматизации пучка использовался двухкристальный Si(111) монохроматор. Для сбора и первичной обработки дифракционных данных использовалось программное обеспечение *Pylatus* [404], *SNBL Toolbox* [405] и *CrysAlisPro* [401]. Более подробные технические характеристики станции представлены в Главе 6.

Станция ESRF ID15B (ID09A). Станция оборудована системой подвижек, однокружным гониометром [406], и *Flat Panel* детектором *MAR555*. Для монохроматизации пучка использовался Si(111) монохроматор. Сбор и первичная обработка дифракционных данных проводились в соответствии с процедурой, описанной в [407]. Интегрирование и дальнейшая обработка дифракционных данных проводились с помощью программного обеспечения *CrysAlisPro* [401].

ESRF ID27. Станния Станция оборудована системой подвижек, И CCD детектором *MAR165* [408]. Для однокружным гониометром, монохроматизации пучка использовался двухкристальный Si(111) монохроматор. Сбор и первичная обработка дифракционных данных проводились с помощью внутреннего программного обеспечения станции. Интегрирование и дальнейшая обработка дифракционных данных проводились с помощью программного обеспечения *CrysAlisPro* [401]. Более подробно технические характеристики станции представлены в Главе 6.

2.6 Создание высоких давлений в дифракционных и спектроскопических экспериментах. Конструкции ячеек высокого давления

Для проведения дифракционных и спектроскопических экспериментов в условиях высоких давлений использовались ячейки с алмазными наковальнями различных моделей.

Almax-Boehler. Винтовая ячейка. Посадочные основания под алмазы изготовлены из карбида вольфрама, без использования бериллия. Угол раскрытия окна ячейки по 2*θ* составляет ~ 80°. Подробное описание представлено в публикации [282].

ЕТН. Винтовая ячейка. Посадочные основания под рабочие алмазы изготовлены из алмаза, без использования бериллия. Угол раскрытия окна ячейки по 2*θ* составляет ~ 80°. Подробное описание представлено в публикации [409].

BX-90. Винтовая ячейка. Посадочные основания под алмазы изготовлены из карбида вольфрама, без использования бериллия. Угол раскрытия окна ячейки по 2*θ* составляет ~ 80°. Подробное описание представлено в публикации [279].

Letoullec. Мембранная ячейка. Посадочные основания под алмазы – *Almax-Boehler* [410], изготовлены из карбида вольфрама, без использования бериллия. Угол раскрытия окна ячейки по 2*θ* составляет ~ 64°. Подробное описание представлено в публикации [411].

B качестве гаскеты (прокладки между алмазами) использовалась предварительно индентированная сталь с исходной толщиной 200 мкм (более подробно описано для каждого эксперимента в следующих параграфах). Для использовались спектроскопических экспериментов ячейки только С натуральными алмазами, имеющими низкую концентрацию примесей и не обладающими люминесценцией. Для дифракционных экспериментов использовались ячейки как с натуральными высокочистыми алмазами, так и с искусственными. Давление в ячейках измерялось с точностью ±0,05 ГПа [412,413] по сдвигу полосы люминесценции рубина, который помещался в ячейку при загрузке вместе с образцом.

Во всех экспериментах использовались различные гидростатические среды для передачи давления (см. описания экспериментов в следующих параграфах). Для загрузки ячеек низкокипящей смесью н-пентана и 2-метилбутана была разработана специальная камера, позволяющая выполнять загрузку ячейки при пониженной температуре (243 К и ниже) для уменьшения скорости испарения жидкости. Камера изготовлялась из пенопласта, крышка камеры – из пенополистирола. На дно камеры для стабилизации температуры помещалась массивная латунная пластина с отверстием для термопары термометра. На пластину помещалась ячейка высокого давления и емкость с легкокипящей жидкостью, после чего пластина охлаждалась жидким азотом до требуемой температуры при закрытой крышке камеры. После охлаждения пластины и ячейки высокого давления до необходимой температуры выполнялась загрузка ячейки при открытой крышке камеры. Подробное описание конструкции камеры представлено в статье [3].

Для загрузки ячеек газовой средой (неон, гелий) использовалась методика, описанная в [414]. Загрузка производилась на специализированных установках Байройтского Геологического Института (*BGI*, Байройт, Германия) и Европейского центра синхротронного излучения (*ESRF*, Гренобль, Франция) без предварительного охлаждения ячейки.

2.7 Дифракционные исследования при варьировании температуры

2.7.1 Сольват парацетамола с пиридином

Исследование сольвата парацетамола с пиридином при варьировании температуры выполнялось на дифрактометре *IPDS 2*. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены в интервале температур 100 – 275 К. излучения Поглощение рентгеновского кристаллом не учитывалось $(\mu = 0.09 \text{ мм}^{-1})$. Для предотвращения разложения кристалла он был дополнительно покрыт слоем криомасла. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-97 [415] и уточнены с помощью SHELXL-97 графической оболочки [415]. В качестве для расшифровки структур использовалось программное обеспечение X-STEP32 [416]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с помощью программного обеспечения STRAIN [417]. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных И таблице 2. кристаллической представлены уточнения структуры В Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных *CSD* [418,419] за номерами *CCDC* 816885 – 816892.

Таблица 2. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры сольвата парацетамола с пиридином при низких температурах. Для всех структур: $2(C_8H_9NO_2)\cdot C_5H_5N$, $M_r = 381,42$, моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4, размеры кристалла (мм) $0,35 \times 0,30 \times 0,30$, $\mu = 0,09$ мм⁻¹, диапазон *h*, *k*, *l*: $h = -21 \rightarrow 20$ (для структуры при 100 К $h = -21 \rightarrow 21$), $k = -11 \rightarrow 11$, $l = -24 \rightarrow 24$, Мо Ка излучение, уточнение по 281 параметру без ограничений, параметры Н-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Температура (К)	100	125	150	175
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15,5127 (13),	15,5180 (14),	15,5225 (14),	15,5304 (15),
	8,2524 (5),	8,2664 (5),	8,2788 (5),	8,2953 (6),
	17,957 (2)	17,978 (2)	17,997 (2)	18,026 (2)
β (°)	122,004 (6)	121,982 (7)	121,964 (7)	121,942 (8)
$V(Å^3)$	1949,4 (3)	1956,1 (3)	1962,1 (3)	1970,7 (3)
$D_x (\Gamma/cm^3)$	1,300	1,295	1,291	1,286
Число рефлексов для	10933	10046	9208	8433
определения параметров				
элементарной ячейки				
Число измеренных,	18297, 5247,	18352, 5267,	18407, 5289,	18493, 5314,
независимых и наблюдаемых	3690	3547	3404	3219
[<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] рефлексов				
R _{int}	0,046	0,045	0,047	0,048
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,040, 0,095,	0,040, 0,093,	0,041, 0,092,	0,041, 0,096,
	1,00	0,98	0,94	0,92
Число рефлексов в уточнении	5247	5267	5289	5314
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,24, -0,22	0,24, -0,22	0,20, -0,18	0,19, -0,18
Температура (К)	200	225	250	275
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15,5367 (16),	15,5427 (16),	15,5486 (17),	15,5533 (18),
	8,3081 (6),	8,3248 (6),	8,3370 (7),	8,3475 (7),
	18,051 (2)	18,084 (2)	18,116 (3)	18,151 (3)
β (°)	121,906 (8)	121,851 (8)	121,807 (8)	121,742 (9)
$V(Å^3)$	1978,0 (4)	1987,6 (4)	1995,7 (4)	2004,1 (4)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,281	1,275	1,269	1,264
Число рефлексов для	7780	7347	6744	6367
определения параметров				
элементарной ячейки				
Число измеренных,	18597, 5341,	18685, 5363,	18770, 5386,	18870, 5416,
независимых и наблюдаемых	3081	2915	2702	2570
$[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов				
R _{int}	0,050	0,050	0,053	0,052
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,043, 0,095,	0,043, 0,098,	0,043, 0,101,	0,045, 0,108,
	0,89	0,89	0,86	0,87
Число рефлексов в уточнении	5341	5363	5386	5416
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (e {\rm \AA}^{-3})$	0,17, -0,17	0,17, -0,14	0,16, -0,14	0,16, -0,14

2.7.2 Смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой

Исследование смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при варьировании температуры выполнялось на дифрактометре *IPDS 2*. Эксперимент проведен с использованием двух кристаллов. Для первого кристалла удалось собрать дифракционные данные при охлаждении, при температурах 300, 275, 250, 225 К. При охлаждении до 200 К кристалл отклеился от стеклянного держателя в результате значительного изменения объема при фазовом переходе в интервале температур 225 – 200 К. Поэтому эксперимент был продолжен с другим кристаллом, зафиксированном на пластиковом держателе MiTeGen с помощью криомасла. Для этого кристалла были собраны дифракционные данные при температурах 200, 175, 150, 125, 100 К. Перед охлаждением второго кристалла от K. него были собраны дифракционные данные при 300 Полученная кристаллическая структура не отличалась от структуры, полученной для первого кристалла при той же температуре в пределах экспериментальной ошибки. Поглощение рентгеновского излучения кристаллом не учитывалось (µ = 0,13 мм⁻¹). В результате фазового перехода при охлаждении в интервале температур 225 – 200 К в кристалле образовалось два домена с разной ориентацией и соотношением количества рефлексов ~ 3:1. Кристаллическая структура низкотемпературной фазы была расшифрована с использованием рефлексов от большего домена, не перекрывающихся с рефлексами от меньшего домена. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-97 [415] и уточнены с помощью SHELXL-97 [415]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение *X-STEP32* [416]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась обеспечения STRAIN [417]. помощью программного Основные С кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблицах 3 и 4. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 889409 – 889417.

Таблица 3. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой (высокотемпературная фаза I) при низких температурах. Для всех структур: $C_5H_8O_4 \cdot C_2H_5NO_2$, $M_r = 207,18$, моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4, размеры кристалла (мм) $0,32 \times 0,17 \times 0,10$, $\mu = 0,13$ мм⁻¹, диапазон *h*, *k*, *l*: $h = -5 \rightarrow 6$, $k = -28 \rightarrow 24$, $l = -14 \rightarrow 14$, Мо Ка излучение, уточнение по 130 параметрам без ограничений, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Температура (К)	225	250	275	300
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4,8888 (6), 20,859	4,8960 (6), 20,878	4,9022 (7), 20,901	4,9110 (7), 20,922
	(2), 10,2664 (13)	(2), 10,2701 (13)	(3), 10,2730 (15)	(3), 10,2744 (15)
β (°)	90, 114,648 (9), 90	90, 114,634 (9), 90	90, 114,60 (1), 90	90, 114,586 (10),
				90
$V(\text{\AA}^3)$	951,6 (2)	954,3 (2)	957,0 (2)	959,9 (2)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,446	1,442	1,438	1,434
Число рефлексов	3782	3499	3205	3307
для определения				
параметров				
элементарной				
ячейки				
Число	6775, 2558, 1594	6775, 2562, 1535	6792, 2570, 1461	6828, 2578, 1421
измеренных,				
независимых и				
наблюдаемых				
$[I > 2\sigma(I)]$				
рефлексов				
R _{int}	0,043	0,045	0,047	0,046
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$	0,042, 0,081, 0,88	0,044, 0,086, 0,88	0,043, 0,085, 0,87	0,048, 0,096, 0,89
$wR(F^2), S$				
Число рефлексов	2558	2562	2570	2578
в уточнении				
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,21, -0,18	0,16, -0,20	0,16, -0,17	0,19, -0,17

Таблица 4. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой (низкотемпературная фаза II) при низких температурах. Для всех структур: $C_5H_8O_4 \cdot C_2H_5NO_2$, $M_r = 207,18$, триклинная, *P*-1, *Z* = 4, размеры кристалла (мм) 0,40 × 0,23 × 0,10, $\mu = 0,13$ мм⁻¹, диапазон *h*, *k*, *l*: $h = -6 \rightarrow 5$, $k = -27 \rightarrow 27$, $l = -13 \rightarrow 13$, Мо *Ка* излучение, уточнение по 259 параметрам без ограничений, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Температура (К)	100	125	150	175	200
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4,8884 (7),	4,8952 (6),	4,9021 (7),	4,9098 (7),	4,9155 (7),
	20,136 (3),	20,151 (3),	20,167 (3),	20,194 (3),	20,215 (3),
	10,1518 (15)	10,1585 (13)	10,1686 (15)	10,1777 (15)	10,1862 (16)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> (°)	85,486 (13),	85,518 (11),	85,540 (11),	85,571 (13),	85,578 (14),
	113,065 (10),	113,088 (9),	113,122 (10),	113,118 (10),	113,133 (11),
	88,263 (12)	88,264 (11)	88,270 (11)	88,306 (12)	88,301 (13)
$V(Å^3)$	914,5 (2)	916,9 (2)	919,7 (2)	923,3 (2)	926,1 (2)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,505	1,501	1,496	1,490	1,486
Число рефлексов	8917	8370	7886	7461	6919
для определения					
параметров					
элементарной					
ячейки					
Число	8816, 4247,	9997, 4391,	10066, 4417,	9568, 4319,	9663, 4312,
измеренных,	2766	2935	2840	2580	2491
независимых и					
наблюдаемых					
$[I > 2\sigma(I)]$					
рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,052	0,038	0,040	0,052	0,055
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$	0,053, 0,097,	0,039, 0,075,	0,039, 0,077,	0,049, 0,088,	0,049, 0,081,
$wR(F^2), S$	0,98	0,90	0,88	0,89	0,89
Число рефлексов	4247	4391	4417	4319	4312
в уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,31, -0,29	0,23, -0,20	0,21, -0,20	0,22, -0,23	0,19, -0,21

2.7.3 [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃)

 $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ Исследование кристалла комплекса при **IPDS** 2. варьировании температуры выполнялось на дифрактометре Дифракционные данные были собраны в интервале температур 100 – 393 К. Сначала дифракционные данные были собраны при нагреве от 293 до 393 К с шагом 10 К. После этого кристалл был охлажден до комнатной температуры и сбор данных продолжили при охлаждении до 213 К с шагом 20 К. В данной точке началось обледенение кристалла, поэтому его пришлось нагреть до комнатной

температуры, после чего снова охладить уже до 193 К и продолжить эксперимент. Минимальная температура, достигнутая в эксперименте – 100 К. Поглощение излучения кристаллом учтено численно В рентгеновского программном обеспечении X-RED [402]. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-2014 [420] и уточнены с помощью SHELXL-2014 [420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение X-STEP32 [416]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Расчет объема полостей в структуре выполнен с помощью программного обеспечения Mercury [421] со следующими параметрами: метод «Contact Surface», радиус пробы – 0,9 Å, шаг сетки – 0,2 Å. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 5. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных *CSD* [418,419] за номерами *CCDC* 1470414 – 1470434.

Таблица 5. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) при низких температурах. Для всех структур: CoH₁₅N₇O₅Cl, $M_r = 287,57$, ромбическая, *Pnma*, Z = 4, размеры кристалла (мм) 0,30 × 0,20 × 0,15, диапазон *h*, *k*, *l*: для структур при T < 233 K *h* = -8 \rightarrow 8, для структур при T \geq 233 K *h* = -9 \rightarrow 8, *k* = -8 \rightarrow 8, *l* = -12 \rightarrow 12, Мо *К* α излучение, уточнение по 79 параметрам без ограничений, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Гемпература (К)	100	113	133	153	173
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14,7021 (11),	14,7044 (11),	14,7115 (11),	14,7211 (11),	14,7279 (11),
	7,1057 (8),	7,1209 (8),	7,1415 (8),	7,1625 (8),	7,1809 (8),
	9,6760 (7)	9,6716 (7)	9,6639 (7)	9,6562 (7)	9,6504 (7)
$V(\text{\AA}^3)$	1010,84 (15)	1012,70 (15)	1015,31 (15)	1018,15 (15)	1020,62 (16)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,890	1,886	1,881	1,876	1,871
Число рефлексов для	11727	11607	11513	11391	11203
определения					
параметров					
$\mu(nor^{-1})$	1 98	1 97	1 97	1.96	1.96
μ (MM)	6811 1110	6815 1121	6840 1122	6847 1122	6877 1124
число измеренных,	060	0813, 1121,	0649, 1125,	062	0677, 1124,
независимых и	900	970	900	902	938
$[I > 2\sigma(\Lambda)]$ neduercor					
$\frac{1}{R_{int}}$	0.044	0.046	0.045	0.045	0.045
$\frac{R[F^2 > 2\sigma(F^2)]}{R[F^2 > 2\sigma(F^2)]} w R(F^2)$	0.019.0.048	0.020.0.049	0.020.0.052	0.021.0.052	0.021.0.053
$\frac{K[I] > 20(I')}{S}, WK(I'),$	1 02	1 02	1 02	1 03	1 04
<u> </u>	1119	1121	1123	1123	1,01
исло рефлексов в уточнении	1117	1121	1125	1125	1127
$\Lambda \rho = \Lambda \rho + (e^{\Delta^{-3}})$	0 23 -0 38	0.28 -0.40	0 27 -0 40	0.28 -0.36	0.30 -0.37
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (C T)$	0,25, 0,50	0,20, 0,10	0,27, 0,10	0,20, 0,50	0,50, 0,57
Температура (К)	193	213	233	253	273
Температура (К) <i>а h с</i> (Å)	193 14 7390 (11)	213 14 736 (2)	233 14 755 (2)	253 14 770 (2)	273 14 787 (2)
Температура (К) <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	193 14,7390 (11), 7,2001 (8).	213 14,736 (2), 7.2220 (11).	233 14,755 (2), 7,2394 (11),	253 14,770 (2), 7,2540 (11).	273 14,787 (2), 7.2696 (11).
Температура (К) <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7)	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13)	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13)	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13)	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13)
Температура (К) <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å) <i>V</i> (Å ³)	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16)	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3)	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3)	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3)	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3)
Температура (К) <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å) <i>V</i> (Å ³) <i>D</i> _x (г/см ³)	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849
Температура (К) a, b, c (Å) V(Å ³) D _x (г/см ³) Число рефлексов для	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361
Температура (К) a, b, c (Å) V(ų) D _x (г/см³) Число рефлексов для определения	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361
Температура (К) a, b, c (Å) V(ų) D _x (г/см³) Число рефлексов для определения параметров	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361
Температура (К) a, b, c (Å) V(Å ³) D _x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361
Температура (К) a, b, c (Å) V(Å ³) D _x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки µ (мм ⁻¹)	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361
Температура (К) a, b, c (Å) V (Å ³) D_x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (мм ⁻¹) Число измеренных, часто измеренных,	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129,	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126,	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133,	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139,	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141,
Температура (К) a, b, c (Å) $V(Å^3)$ $D_x (г/см^3)$ Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки $\mu (мм^{-1})$ Число измеренных, независимых и наблюдаемых	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961
Температура (К) a, b, c (Å) D_x (r/cm^3) D_x (r/cm^3) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (mm^{-1}) Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[L > 2\pi(D]$ рефлексов	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961
Температура (K) a, b, c (Å) a, b, c (Å) V (Å ³) D_x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (мм ⁻¹) Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961
Температура (К) a, b, c (Å) a, b, c (Å) D_x (г/см ³) D_x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (мм ⁻¹) Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов R_{int}	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971 0,047 0,047	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981 0,066 0.026, 0.063	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983 0,048 0,027, 0.064	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978 0,048 0,027, 0.066	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961 0,045 0,027, 0.066
Температура (К) a, b, c (Å) a, b, c (Å) D_x (г/см ³) D_x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (мм ⁻¹) Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов R_{int} $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971 0,047 0,047 0,022, 0,054, 1 07	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981 0,066 0,026, 0,063, 1 10	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983 0,048 0,027, 0,064, 1 10	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978 0,048 0,027, 0,066, 1 08	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961 0,045 0,027, 0,066, 1,08
Температура (К) a, b, c (Å) V (Å ³) D_x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (мм ⁻¹) Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов R_{int} $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2),$ S	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971 0,047 0,022, 0,054, 1,07 1129	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981 0,066 0,026, 0,063, 1,10	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983 0,048 0,027, 0,064, 1,10	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978 0,048 0,027, 0,066, 1,08 1139	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961 0,045 0,027, 0,066, 1,08 1141
Температура (К) a, b, c (Å) a, b, c (Å) D_x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (мм ⁻¹) Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов R_{int} $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2),$ S Число рефлексов в уточнении	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971 0,047 0,022, 0,054, 1,07 1129	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981 0,066 0,026, 0,063, 1,10 1126	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983 0,048 0,027, 0,064, 1,10 1133	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978 0,048 0,027, 0,066, 1,08 1139	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961 0,045 0,027, 0,066, 1,08 1141
Температура (К) a, b, c (Å) a, b, c (Å) V (Å ³) D_x (г/см ³) Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки μ (мм ⁻¹) Число измеренных, независимых и наблюдаемых $[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов R_{int} $R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2),$ S Число рефлексов в уточнении	193 14,7390 (11), 7,2001 (8), 9,6461 (7) 1023,67 (16) 1,866 11388 1,95 6889, 1129, 971 0,022, 0,054, 1,07 1129	213 14,736 (2), 7,2220 (11), 9,6239 (13) 1024,2 (3) 1,865 11072 1,95 6888, 1126, 981 0,066 0,026, 0,063, 1,10 1126 0,36 -0.42	233 14,755 (2), 7,2394 (11), 9,6181 (13) 1027,4 (3) 1,859 10761 1,95 6950, 1133, 983 0,048 0,027, 0,064, 1,10 1133 0,27, -0.53	253 14,770 (2), 7,2540 (11), 9,6152 (13) 1030,2 (3) 1,854 10678 1,94 6969, 1139, 978 0,048 0,027, 0,066, 1,08 1139	273 14,787 (2), 7,2696 (11), 9,6113 (13) 1033,1 (3) 1,849 10361 1,94 6985, 1141, 961 0,045 0,027, 0,066, 1,08 1141 0,30 -0.53

Таблица 5. Продолжение

Температура (К	()	29	3	3	303		313		323		333
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)		14,804	4 (2),	14,8	15 (2),	14	,825 (2),	1	4,832 (2),	1	4,841 (2),
		7,2851	(11),	7,295	51 (11),	7,3	004 (11),	7,	3084 (11),	7,	3153 (11),
		9,6112	2 (14)	9,61	29 (13)	9,6	126 (14)	9	6102 (14)	9	,6100 (13)
$V(\text{\AA}^3)$		1036,	6(3)	103	9,0 (3)	10	40,3 (3)	1	041,7 (3)	1	043,3 (3)
$D_x(\Gamma/cM^3)$		1,8	43	1.	,838		1,836		1,834		1,831
Число рефлексов для		101	81	10)379		10213		10087		9978
определения											
параметров											
элементарной яче	йки										
μ (MM ⁻¹)		1,9)3	1	,92		1,92		1,92		1,92
Число измеренни	ыx,	6968,	1141,	6985, 1143,		699	92, 1144,	70	004, 1146,	7	017, 1148,
независимых и	1	96	6	9	964		960		961		974
наблюдаемых											
$[I > 2\sigma(I)]$ рефлек	сов										
$R_{\rm int}$		0,0	45	0.	,043		0,043		0,042		0,042
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, wR	$(F^{2})_{.}$	0,027,	0,065,	0,027	, 0,063,	0,02	27, 0,065,	0,0	027, 0,066,	0,0	028, 0,067,
S		1,0)8	1	,12	-	1,13	Í	1,11		1,11
Число рефлексов	B B	114	41	1	143		1144		1146		1148
уточнении											
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min}$ (e Å	-3)	0,32, -	-0,42	0,31, -0,39		0,3	0,31, -0,39 0		0,32, -0,43		,30, -0,43
								1	· · ·	1	
Температура (К)		343	35	3	363		373		383		393
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14,8	51 (2),	14,86	0 (2),	14,872	(2),	14,877 (2	2),	14,881 (2).	,	14,896 (3),
	7,323	36 (11),	7,3294	(11),	7,3394 (11),	7,3463 (1	2),	7,3506 (12)), 7	7,3587 (15),
	9,60	90 (13)	9,6098	3 (14)	9,6071	(14)	9,6072 (1	4)	9,6096 (14)	9,6062 (17)
$V(\text{\AA}^3)$	104	5,1 (3)	1046,	7(3)	1048,7	(3)	1050,0 (3)	1051,2 (3)	Í	1053,0 (3)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1.	828	1,8	25	1,82	1	1,819	,	1,817		1,814
Число рефлексов	9	936	959	9592 9567		7	9262		9175		5887
для определения											
параметров											
элементарной											
ячейки											
μ (MM ⁻¹)	1	,91	1,9	91	1,91		1,90		1,90		1,90
Число	7027	, 1150,	7018,	1150,	7031, 1	152,	7048, 115	54,	7066, 1157	', ´	7074, 1159,
измеренных,	9	956	96	3	958	949		Í	948	- -	953
независимых и											
наблюдаемых											
$[I > 2\sigma(I)]$											
рефлексов											
Rint	0	.042	0.0	41	0.042	2	0.040		0.041		0.041
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.	028.	0.02	29.	0.028	3,	0.029		0.029.	+	0,029.
$wR(F^2)$ S	0.06	7. 1.10	0.067.	1.09	0.066.	.06	0.068.1.0	06	0.069, 1.05	5	0.067. 1.07
Число рефлексов	1	150	11	50	1152	2	1154	-	1157		1159
в уточнении				- •		-			1107		
$\Lambda \rho_{\rm max} \Lambda \rho_{\rm min}$	0.36	, -0.43	0.30.	-0,36	0,270	.39	0,27, -0.4	16	0,26, -0.40)	0,25, -0.41
$(e Å^{-3})$	<i>j</i> = 0	, , -	J9	, -	, . , .	, .	, , , , ,		, , , ,		, , - , -

2.7.4 1,2,4,5-Тетрабромбензол

Исследование кристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола при варьировании температуры выполнялось на дифрактометре IPDS 2. Дифракционные данные были собраны в интервале температур 273 – 343 К с шагом 10 К. Предварительные эксперименты показали, что при использовании плоского пластикового держателя и фиксации на нем образца с помощью криомасла, в результате механического отклика кристалла при фазовом переходе при нагревании кристалл совершает «прыжок» и теряется. Поэтому для сбора дифракционных данных кристалл был помещен в стеклянный капилляр диаметром 0,2 мм и толщиной стенок 0,01 мм. Это позволило выполнить эксперименты при всех температурах с использованием одного и того же образца. Полная обработка дифракционных данных была выполнена в программном обеспечении CrysAlisPro [401]. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-2016 [420] и уточнены с помощью SHELXL-2017 [420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение *ShelXle* [422]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с помощью программного обеспечения *Win Strain* [423]. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных И кристаллической таблице уточнения структуры представлены в 6. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 1578618 – 1578625.

Таблица 6. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры 1,2,4,5-тетрабромбензола при варьировании температуры. Для всех структур: C₆H₂Br₄, M_r = 393,72, моноклинная, $P2_1/n$, Z = 2, размеры кристалла (мм) 0,72 × 0,11 × 0,03, Мо Ка излучение, уточнение по 47 параметрам без ограничений, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Температура (К)	273	283	293	303
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4,0055 (2),	4,0108 (2),	4,0172 (2),	4,0233 (2),
	10,6493 (4),	10,6672 (4),	10,6917 (4),	10,7193 (4),
	10,2948 (4)	10,2811 (4)	10,2615 (4)	10,2355 (5)
$\beta(\circ)$	100,172 (4)	100,168 (4)	100,175 (5)	100,184 (5)
$V(A^3)$	432,24 (3)	432,96 (3)	433,81 (3)	434,47 (4)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	3,025	3,020	3,014	3,010
Число рефлексов для	1774	1749	1634	1637
определения параметров				
элементарной яченки	18 54	18 51	18 47	18.45
Число измеренных	2808 877 763	2045 877 762	2071 882 757	3078 886 745
независимых и наблюлаемых	2000, 011, 105	2)45, 877, 702	2771, 002, 757	5070, 880, 745
$[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов				
R_{int}	0.035	0.030	0.031	0.022
Лиапазон	$h = -5 \rightarrow 4$,	$h = -5 \rightarrow 4$,	$h = -5 \rightarrow 4$,	$h = -4 \rightarrow 5$,
h. k. l	$k = -12 \rightarrow 13$,	$k = -12 \rightarrow 13$,	$k = -12 \rightarrow 13$,	$k = -13 \rightarrow 13$,
	$l = -12 \rightarrow 12$	$l = -12 \rightarrow 12$	$l = -12 \rightarrow 12$	$l = -12 \rightarrow 12$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,028, 0,074,	0,030, 0,081,	0,030, 0,079,	0,023, 0,052,
	1,03	1,04	1,03	1,04
Число рефлексов в уточнении	877	877	882	886
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}~{\rm \AA}^{-3})$	0,60, -0,56	0,52, -0,54	0,50, -0,56	0,63, -0,28
Температура (К)	313	323	333	343
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4,0549 (3),	4,0618 (3),	4,0686 (3),	4,0723 (3),
	11,0780(5), 9,8719(5)	11,1039(3), 9,8533(5)	11,1298(5), 9,8/31(5)	11,1474(0), 9,8296(6)
$\beta(\circ)$	100 585 (5)	100 618 (5)	100 640 (6)	100 671 (7)
$\frac{p()}{V(\lambda^3)}$	<u>100,303 (3)</u> <u>135 00 (1)</u>	100,010 (J) 136 70 (I)	100,040 (0)	100,071 (7)
$\frac{V(\mathbf{A})}{D(\mathbf{p}/\mathbf{a}\mathbf{v}^3)}$	3 000	2 004	2 085	+38,30 (3) 2 082
$D_x(1/CM)$	3,000	2,994	2,965	2,962
определения параметров	1402	14//	1347	1401
элементарной ячейки				
$\mu (\text{MM}^{-1})$	18,39	18,35	18,30	18,28
Число измеренных,	3020, 891, 725	3093, 892, 721	3048, 895, 696	3134, 893, 666
независимых и наблюдаемых				, ,
$[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов				
R _{int}	0,033	0,026	0,038	0,035
Диапазон	$h = -5 \rightarrow 4$,	$h = -4 \rightarrow 5$,	$h = -5 \rightarrow 4$,	$h = -4 \rightarrow 5$,
h, k, l	$k = -13 \rightarrow 13,$	$k = -13 \rightarrow 13,$	$k = -13 \rightarrow 13,$	$k = -13 \rightarrow 13,$
$D[E^2 \searrow 2\pi(E^2)] = D(E^2) \subseteq C$	$\frac{\iota12 \rightarrow 12}{0.033} \xrightarrow{0.088}$	$\frac{\iota12 \longrightarrow 12}{0.028} \xrightarrow{0.067}$	$\frac{\iota12 \rightarrow 12}{0.039} \rightarrow 100$	$\begin{array}{c} \iota1 \angle \rightarrow 1 \angle \\ 0.032 0.073 \end{array}$
$K[\Gamma > 2\sigma(\Gamma)], WK(\Gamma), S$	0,055, 0,000,	1.07	1 02	0,052, 0,075,
Инала рафиакаар в уланистич	2,04	802	805	802
	0.67 0.42	0.56 0.44	070 050	0.58 0.45
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (e A^{-})$	0,07, -0,43	0,30, -0,44	0,70, -0,39	0,30, -0,43

2.7.5 Определение температурной зависимости деформации кристалла [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) при фотоизомеризации

Для определения деформации кристалла в ходе твердофазной реакции $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3) \xrightarrow{h\nu} [Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3)$ были измерены параметры элементарной ячейки обеих фаз при охлаждении с 300 до 175 К. Исследование выполнялось на дифрактометре *IPDS 2*. Сначала сбор дифракционных данных при варьировании температуры был выполнен для нитрито-формы комплекса. Для получения нитрито-формы из исходной нитро-формы комплекса и подавления обратной реакции дифракционный эксперимент выполнялся при постоянном облучении образца сфокусированным светом синего светодиода мощностью 3 Вт. После выполнения эксперимента кристалл был выдержан в течение одного часа при 353 К для получения нитро-формы комплекса, после чего для нее также был выполнен сбор дифракционных данных. Параметры сбора данных ДЛЯ определения параметров элементарной ячейки представлены в таблице 7.

Таблица 7. Параметры сбора данных для определения параметров элементарной ячейки, а также основные кристаллографические параметры изомеров [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) и [Co(NH₃)₅ONO]Cl(NO₃) при низких температурах. Для всех структур: CoH₁₅N₇O₅Cl, $M_r =$ 287,57, ромбическая, *Pnma*, Z = 4, размеры кристалла (мм) 0,40 × 0,03 × 0,03, Мо *К*а излучение

$[Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3)$ (Pnma)							
Температура	300 K	275 K	250 K	225 K	200K	175 K	
(K)							
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14,4851	14,4456	14,4136	14,3924	14,3612	14,3275	
	(56)	(48)	(44)	(44)	(41)	(39)	
	7,5269 (28)	7,5226 (24)	7,5121 (22)	7,5119 (22)	7,5066 (21)	7,5013 (20)	
	9,4237 (50)	9,4218 (44)	9,4217 (41)	9,4165 (41)	9,4100 (38)	9,3995 (34)	
$V(\text{\AA}^3)$	1027,44	1023,85	1020,14	1018,05	1014,43	1010,21	
	(78)	(68)	(62)	(62)	(57)	(53)	
Диапазон 2 <i>0</i>	5,17→46,1	5,21→46,2	5,14→46,3	5,14→46,6	5,14→46,4	5,21→47,4	
	1	6	0	0	9	1	
Число	468	530	560	592	614	632	
рефлексов для							
определения							
параметров							
элементарной							
ячейки							
$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ (<i>Pnma</i>)							
--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--
Температура	300 K	275 K	250 K	225 K	200K	175 K	
(K)							
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14,8337	14,8082	14,7905	14,7677	14,7582	14,7384	
	(41)	(42)	(39)	(40)	(37)	(44)	
	7,2796 (20)	7,2689 (20)	7,2530 (19)	7,2323 (19)	7,2135 (18)	7,1896 (21)	
	9,5861 (39)	9,5918 (39)	9,5948 (37)	9,6004 (38)	9,6034 (36)	9,6121 (41)	
$V(Å^3)$	1035,14	1032,45	1029,28	1025,38	1022,36	1018,53	
	(58)	(58)	(55)	(56)	(52)	(61)	
Диапазон 2 <i>0</i>	4,95→47,6	5,01→47,7	5,09→47,8	5,05→47,8	5,06→47,6	5,05→47,7	
	5	8	4	8	9	0	
Число	723	748	771	781	785	771	
рефлексов для							
определения							
параметров							
элементарной							
ячейки							

Таблица 7. Продолжение

2.8 Дифракционные исследования при высоких давлениях

2.8.1 Диметилглиоксимат никеля (II)

Исследование диметилглиоксимата никеля в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре *Gemini R Ultra*. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции *Almax-Boehler* с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 90 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь метанола с этанолом в объемном соотношении 4:1 с пределом гидростатичности ~10 ГПа [424,425]. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены в интервале давлений 0,2 – 5,1 ГПа, при комнатной температуре. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами и образцом рассчитана с помощью программного обеспечения *Absorb7* и *Absorb-GUI* [287]. Исходная структурная модель для уточнения была получена на основе дифракционных данных, собранных от свободного кристалла при нормальных условиях. Структура была решена прямым методом с помощью программного обеспечения *SHELXS-97* [415], уточнение всех структур проводилось с помощью *SHELXL-97* [415]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение *X-STEP32* [416]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Ограничение *SIMU* с параметрами по умолчанию было использовано для всех неводородных атомов для уточнения структуры при давлении 5,1 ГПа. Расчет объема полостей в структуре при давления 0,2 и 4,5 ГПа выполнен с помощью программного обеспечения *Mercury* [421] со следующими параметрами: метод «*Contact Surface*», радиус пробы – 0,2 Å, шаг сетки – 0,1 Å. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 8. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных *CSD* [418,419] за номерами *CCDC* 1022677 – 1022686.

Таблица 8. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры диметилглиоксимата никеля при высоких давлениях. Для всех структур: $C_8H_{14}N_4NiO_4$, $M_r = 288,94$, ромбическая, *Ibam*, Z = 4, размеры кристалла (мм) 0,14 × 0,06 × 0,04, Мо Ка излучение, уточнение по 55, параметры H-атомов уточнялись смешанно, в изотропном приближении

Давление (ГПа)	0,0	0,2	0,6	1,2	1,9
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	16,5699 (16),	16,5690 (18),	16,4739 (16),	16,3688 (17),	16,2653 (17),
	10,4295 (13),	10,3439 (16),	10,2024 (14),	10,0853 (15),	10,0195 (14),
	6,4616 (4)	6,4085 (4)	6,2972 (4)	6,1843 (4)	6,0897 (4)
$V(Å^3)$	1116,66 (19)	1098,3 (2)	1058,41 (19)	1020,93 (19)	992,44 (19)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,719	1,747	1,813	1,880	1,934
Число рефлексов	481	792	848	870	859
для определения					
параметров					
элементарной					
ячейки					
μ (MM ⁻¹)	1,75	1,78	1,84	1,91	1,97
Число	2344, 470, 264	3201, 465, 318	3067, 450, 321	2987, 445, 319	2905, 435, 312
измеренных,					
независимых и					
наблюдаемых					
$[I > 2\sigma(I)]$					
рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,116	0,100	0,098	0,110	0,096
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -19 \rightarrow 18$,	$h = -19 \rightarrow 19$,	$h = -19 \rightarrow 19$,	$h = -19 \rightarrow 18$,	$h = -18 \rightarrow 18$,
	$k = -10 \rightarrow 9$,	$k = -10 \rightarrow 10$,	$k = -10 \rightarrow 10$,	$k = -9 \rightarrow 10$,	$k = -10 \rightarrow 9$,
	<i>l</i> = -8→8	$l = -8 \rightarrow 8$			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$	0,053, 0,095,	0,044, 0,086,	0,045, 0,084,	0,061, 0,231,	0,041, 0,085,
$wR(F^2), S$	1,05	1,12	1,09	1,23	1,06
Число рефлексов	470	465	450	445	435
в уточнении					
Число	0	0	0	0	0
ограничений в					
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,59, -0,52	0,34, -0,31	0,30, -0,27	1,14, -0,86	0,42, -0,37

Давление (ГПа)	2,8	3,2	3,9	4,5	5,1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	16,1082 (14),	16,0380 (11),	15,9507 (13),	15,8529 (13),	15,74120 (13),
	9,9613 (12),	9,939 (1),	9,9145 (11),	9,8959 (10),	9,88870 (12),
	5,9848 (3)	5,9397 (3)	5,8872 (3)	5,8379 (3)	5,7878 (3)
$V(\text{\AA}^3)$	960,31 (15)	946,79 (12)	931,03 (14)	915,85 (13)	900,93 (5)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,999	2,027	2,061	2,096	2,130
Число рефлексов	856	872	873	901	849
для определения					
параметров					
элементарной					
ячейки					
μ (MM ⁻¹)	2,03	2,06	2,10	2,13	2,17
Число	2787, 429, 325	2805, 426, 328	2723, 422, 314	2699, 424, 317	2673, 423, 317
измеренных,					
независимых и					
наблюдаемых					
$[I > 2\sigma(I)]$					
рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,076	0,089	0,095	0,081	0,106
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -18 \rightarrow 18$,	$h = -17 \rightarrow 18$,			
	$k = -10 \rightarrow 10$,				
	<i>l</i> = - 7→7	$l = -7 \rightarrow 7$	$l = -7 \rightarrow 7$	<i>l</i> = - 7→7	$l = -7 \rightarrow 7$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$	0,043, 0,087,	0,049, 0,090,	0,040, 0,096,	0,038, 0,090,	0,045, 0,105,
$wR(F^2), S$	1,11	1,14	1,07	1,08	1,04
Число рефлексов	429	426	422	424	423
в уточнении					
Число	0	0	0	0	42
ограничений в					
уточнении					

0,35, -0,42

0,43, -0,43

0,38, -0,36

0,52, -0,43

0,36, -0,43

Таблица 8. Продолжение

 $\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} \,({\rm e}\,{\rm \AA}^{-3})$

2.8.2 Смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой

Исследование смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре Gemini R Ultra. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции Almax-Boehler с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовался глицерин с пределом гидростатичности ~1,4 ГПа [425]. Сбор данных был выполнен при давлениях 0,1, 0,3, 0,7, 1,0 ГПа, при комнатной температуре, однако расшифровать структуры удалось только при 0.1 0.7 ГПа. Дифракционные давлениях И отражения ОТ образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами рассчитана с помощью программного обеспечения Absorb [426]. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-97 [415], уточнение структур проводилось с помощью SHELXL-97 [415]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение *X-STEP32* [416]. Все атомы уточнены в изотропном приближении. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с обеспечения STRAIN [417]. помощью программного Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 9. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 910589 и 910590.

Таблица 9. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при высоких давлениях. Для всех структур: $C_5H_8O_4$ · $C_2H_5NO_2$, $M_r = 207,18$, триклинная, *P*-1, *Z* = 4, размеры кристалла (мм) 0,20 × 0,12 × 0,02 , Мо Ка излучение, уточнение по 119 параметрам без ограничений, параметры всех атомов уточнялись в изотропном приближении, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника

Давление (ГПа)	0,1	0,7
<i>a, b, c</i> (Å)	4,9180 (6), 20,285 (8),	4,8468 (6), 20,177 (4),
	10,1651 (13)	10,0209 (12)
<i>α</i> , <i>β</i> , γ (°)	85,65 (2), 113,352 (9),	85,32 (2), 113,602 (9),
	88,33 (2)	88,180 (19)
$V(\text{\AA}^3)$	926,4 (4)	892,8 (2)
$D_{\rm x} ({\rm r/cm}^3)$	1,485	1,541
Число рефлексов для определения	638	729
параметров элементарной ячейки		
μ (MM ⁻¹)	0,13	0,14
Число измеренных, независимых и	3435, 918, 453	3834, 979, 542
наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов		
$R_{ m int}$	0,124	0,103
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -5 \rightarrow 5$,	$h = -5 \rightarrow 5$,
	$k = -8 \rightarrow 8,$	$k = -9 \rightarrow 9,$
	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -11 \rightarrow 11$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,110, 0,343, 1,10	0,101, 0,340, 1,09
Число рефлексов в уточнении	918	979
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	0,32, -0,24	0,37, -0,35

2.8.3 Моногидрат гидрооксалата DL-аланиния

Исследование моногидрата гидрооксалата DL-аланиния в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре *Gemini R Ultra*. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции *Almax-Boehler* с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 90 мкм с диаметром отверстия 270 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь н-пентана с 2-метилбутаном в объемном соотношении 1:1 с пределом гидростатичности ~7 ГПа [424]. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены в интервале давлений 0,3 – 5,4 ГПа, при комнатной температуре. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского

образцом рассчитана с помощью излучения алмазами И программного обеспечения Absorb [426]. Структуры были решены прямым методом с помощью обеспечения SHELXS-97 [415], программного уточнение всех структур проводилось с помощью SHELXL-97 [415]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение X-STEP32 [416]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Для уточнения использовались ограничения *SIMU* и *DELU* с параметрами по умолчанию для всех неводородных атомов, а также ограничение *ISOR* со стандартным отклонением 0,01 Å² для всех кислородных атомов и атома С1. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с помощью программного обеспечения STRAIN [417]. кристаллографические параметры, параметры Основные сбора данных и 10. уточнения кристаллической структуры представлены таблице В Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 950474 – 950482.

Таблица 10. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры моногидрата гидрооксалата DL-аланиния при высоких давлениях. Для всех структур: $C_3H_8NO_2^+ C_2HO_4^- H_2O$, $M_r = 197,15$, моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4, размеры кристалла (мм) $0,15 \times 0,14 \times 0,05$, Мо Ка излучение, уточнение по 126 параметрам с 132 ограничениями, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Давление (ГПа)	0,3	0,5	1,1	1,5
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12,456 (7), 6,4891	12,451 (6), 6,4259	12,421 (7), 6,2751	12,406 (10),
	(4), 11,338 (3)	(4), 11,317 (2)	(4), 11,273 (3)	6,1807 (6), 11,236
				(4)
$\beta(^{\circ})$	113,57 (5)	113,54 (4)	113,48 (5)	113,29 (7)
$V(\text{\AA}^3)$	839,9 (5)	830,2 (5)	805,8 (5)	791,3 (7)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,559	1,577	1,625	1,655
Число рефлексов	1215	1220	1218	1211
для определения				
параметров				
элементарной				
ячейки				
μ (mm ⁻¹)	0,15	0,15	0,16	0,16
Число	4770, 788, 508	4723, 795, 527	4503, 787, 497	4391, 763, 489
измеренных,				
независимых и				
наблюдаемых				
$[I > 2\sigma(I)]$				
рефлексов				
R _{int}	0,084	0,080	0,079	0,077
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -10 \rightarrow 10$,			
	$k = -8 \rightarrow 8,$	$k = -8 \rightarrow 8,$	$k = -7 \rightarrow 7$,	$k = -7 \rightarrow 7$,
	$l = -15 \rightarrow 14$	$l = -14 \rightarrow 14$	$l = -14 \rightarrow 14$	$l = -14 \rightarrow 14$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$	0,055, 0,115, 1,08	0,050, 0,111, 1,06	0,049, 0,112, 1,07	0,049, 0,104, 1,06
$wR(F^2), S$				
Число рефлексов	788	795	787	763
в уточнении				
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}$	0,14, -0,16	0,12, -0,17	0,15, -0,14	0,16, -0,13

Давление (ГПа)	2,4	3,1	3,6	4,3	5,4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12,142 (11),	12,037 (9),	11,976 (13),	11,905 (10),	11,807 (8),
	6,1377 (6),	6,0534 (4),	6,0032 (4),	5,9492 (4),	5,8748 (4),
	11,231 (5)	11,211 (4)	11,199 (4)	11,185 (3)	11,164 (4)
$\beta(^{\circ})$	116,97 (9)	117,41 (7)	117,61 (6)	117,79 (4)	117,98 (6)
$V(\text{\AA}^3)$	746,0 (8)	725,2 (6)	713,5 (8)	700,7 (6)	683,9 (5)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,755	1,806	1,835	1,869	1,915
Число рефлексов	1247	1238	1209	1187	1173
для определения					
параметров					
элементарной					
ячейки					
μ (mm ⁻¹)	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18
Число	3999, 670, 480	3825, 652, 464	3789, 659, 475	3771, 648, 463	3699, 637, 461
измеренных,					
независимых и					
наблюдаемых					
$[I > 2\sigma(I)]$					
рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,079	0,074	0,077	0,078	0,078
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -0 \rightarrow 10$,				
	$k = -7 \rightarrow 7$,				
	$l = -14 \rightarrow 14$				
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$	0,048, 0,095,	0,044, 0,099,	0,049, 0,123,	0,049, 0,114,	0,048, 0,121,
$wR(F^2), S$	1,10	1,10	1,11	1,09	1,08
Число рефлексов	670	652	659	648	637
в уточнении					

Таблица 10. Продолжение

2.8.4 Дигидрат оксалата бис-DL-сериния

0,19, -0,22

0,17, -0,21

0,18, -0,21

0,19, -0,20

0,14, -0,19

 $\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}$ (e Å⁻³)

Исследование моногидрата гидрооксалата DL-аланиния в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре *Gemini R Ultra*. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции *Almax-Boehler* с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь н-пентана с 2-метилбутаном в объемном соотношении 1:1 с пределом гидростатичности ~7 ГПа [424]. Сбор данных был выполнен в интервале давлений 0,4 – 4,0 ГПа, при комнатной температуре. К

сожалению, качество дифракционных данных оказалось недостаточным для расшифровки структуры. Тем не менее, по полученным данным удалось определить параметры элементарной ячейки при различных давлениях. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с помощью программного обеспечения *STRAIN* [417]. Параметры сбора данных для определения параметров элементарной ячейки представлены в таблице 11.

Таблица 11. Параметры сбора данных для определения параметров элементарной ячейки, а также основные кристаллографические параметры дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при высоких давлениях. Для всех структур: $2(C_3H_8NO_3^+) \cdot C_2O_4^{2-2} \cdot 2(H_2O)$, $M_r = 336,26$, моноклинная, $P_{2_1/c}$, Z = 4, размеры кристалла (мм) $0,25 \times 0,15 \times 0,05$, Мо *К* α излучение

· · · · · · · · ·	1 ×	· · ·		v
Давление (ГПа)	0,4	1,0	1,4	2,0
<i>a</i> (Å)	4,8472 (3)	4,8320 (4)	4,8217 (4)	4,8110 (4)
<i>b</i> (Å)	17,0785 (13)	16,9564 (14)	16,8223 (14)	16,7098 (14)
<i>c</i> (Å)	16,999 (5)	16,773 (6)	16,637 (6)	16,506 (6)
β (°)	92,308 (12)	92,812 (14)	94,011 (14)	94,255 (14)
$V(Å^3)$	1406,1 (5)	1372,6 (6)	1346,1 (5)	1323,3 (5)
Число рефлексов для уточнения	1318	1345	1226	1181
параметров элементарной ячейки				
Диапазон <i>h, k, l</i>	$h = -6 \rightarrow 6$,			
	$k = -21 \rightarrow 21$,			
	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -10 \rightarrow 10$	$l = -10 \rightarrow 10$	$l = -10 \rightarrow 10$
Давление (ГПа)	2,5	3,0	3,5	4,0
<i>a</i> (Å)	4,8044 (5)	4,8014 (4)	4,7912 (4)	4,7637 (17)
<i>b</i> (Å)	16,6023 (17)	16,4937 (14)	16,3712 (14)	16,271 (7)
<i>c</i> (Å)	16,366 (8)	16,263 (7)	16,181 (8)	16,17 (4)
β (°)	94,85 (2)	95,477 (17)	95,760 (17)	95,85 (9)
$V(Å^3)$	1300,7 (7)	1282,0 (5)	1262,8 (6)	1247 (3)
Число рефлексов для уточнения	958	944	889	436
параметров элементарной ячейки				
Диапазон <i>h, k, l</i>	$h = -6 \rightarrow 6$,			
	$k = -21 \rightarrow 21$,	$k = -21 \rightarrow 20$,	$k = -20 \rightarrow 20$,	$k = -20 \rightarrow 20$,
	$l = -10 \rightarrow 10$			

2.8.5 [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃)

Исследование комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре Gemini R Ultra. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции Almax-Boehler с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь метанола с этанолом в объемном соотношении 4:1 с пределом гидростатичности ~10 ГПа [424,425]. Перед использованием смесь была дополнительно осушена оксидом кальция для предотвращения растворения образца. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены при атмосферном давлении, а также в интервале 0,3 – 4,8 ГПа, при комнатной температуре. Для измерения давления использовалась установленная ранее зависимость объема элементарной ячейки [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) от давления [139]. Дифракционные образца, перекрывающиеся отражения ОТ c дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами и образцом рассчитана с помощью программного обеспечения Absorb [426]. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-97 [415], уточнение структур проводилось с помощью SHELXL-97 [415]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение Х-STEP32 [416]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Ограничение ISOR со стандартным отклонением 0,01 Å² применялось для атома N4 для уточнения структуры при давлении 3,8 и 4,8 ГПа. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и кристаллической таблице 12 уточнения структуры представлены В Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 914918 - 914926.

Таблица 12. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) при высоких давлениях. Для всех структур: CoH₁₅N₇O₅Cl, $M_r = 287,57$, ромбическая, *Pnma*, Z = 4, размеры кристалла (мм) 0,18 × 0,15 × 0,05, Мо Ка излучение, уточнение по 55 параметрам без ограничений, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Давление (ГПа)	0,0	0,3	0,7	1,1	2,0
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14,8027 (17),	14,7368 (7),	14,6499 (8),	14,5711 (7),	14,4467 (9),
	7,274 (2),	7,2185 (8),	7,1378 (9),	7,0559 (8),	6,8970 (11),
	9,6315 (16)	9,5666 (6)	9,5131 (7)	9,4718 (7)	9,4324 (8)
$V(\text{\AA}^3)$	1037,1 (4)	1017,67 (13)	994,76 (15)	973,82 (14)	939,83 (18)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,842	1,877	1,920	1,961	2,032
Число рефлексов	1743	1393	1353	1419	1322
для определения					
параметров					
элементарной					
ячейки					
μ (MM ⁻¹)	1,93	1,96	2,01	2,05	2,13
Число	5527, 790, 575	5373, 774, 598	5191, 748, 571	5131, 743, 564	4988, 728, 544
измеренных,					
независимых и					
наблюдаемых					
$[I > 2\sigma(I)]$					
рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,086	0,077	0,080	0,076	0,080
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -18 \rightarrow 18$,				
	$k = -7 \rightarrow 7$,	$k = -7 \rightarrow 7$,	$k = -7 \rightarrow 6$,	$k = -6 \rightarrow 6$,	$k = -6 \rightarrow 6$,
	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -11 \rightarrow 10$	$l = -11 \rightarrow 10$	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -11 \rightarrow 11$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$	0,063, 0,112,	0,054, 0,123,	0,050, 0,108,	0,048, 0,105,	0,049, 0,111,
$wR(F^2), S$	1,08	1,06	1,09	1,07	1,06
Число рефлексов	790	774	748	743	728
в уточнении					
Число	0	0	0	0	0
ограничений в					
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,67, -0,54	0,44, -0,49	0,54, -0,43	0,45, -0,41	0,42, -0,40

Давление (ГПа)	2,2	3,2	3,8	4,8
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14,4199 (8),	14,3394 (6),	14,2937 (6),	14,2134 (7),
	6,8587 (9),	6,7347 (7),	6,6653 (7),	6,5517 (8),
	9,4303 (7)	9,4228 (5)	9,4211 (5)	9,4079 (6)
$V(\text{\AA}^3)$	932,67 (15)	909,98 (11)	897,58 (11)	876,07 (13)
$D_x (r/cm^3)$	2,048	2,099	2,128	2,180
Число рефлексов для	1340	1339	1306	1291
определения параметров				
элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	2,14	2,20	2,23	2,28
Число измеренных, независимых	4867, 708, 546	4694, 694, 531	4673, 688, 518	4422, 658, 508
и наблюдаемых				
[<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] рефлексов				
$R_{ m int}$	0,081	0,077	0,081	0,076
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -18 \rightarrow 18$,			
	$k = -6 \rightarrow 6$,			
	$l = -11 \rightarrow 11$			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,046, 0,110,	0,046, 0,100,	0,045, 0,113,	0,049, 0,112,
	1,06	1,06	1,05	1,06
Число рефлексов в уточнении	708	694	688	658
Число ограничений в уточнении	0	0	6	6
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,43, -0,40	0,45, -0,39	0,54, -0,48	0,41, -0,52

Таблица 12. Продолжение

$2.8.6 [Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$

Исследование комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре Gemini R Ultra. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции Almax-Boehler с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь метанола с этанолом в объемном соотношении 4:1 с пределом гидростатичности ~10 ГПа [424,425]. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены при атмосферном давлении, а также в интервале 0,2 – 6,9 ГПа, при комнатной температуре. Дифракционные отражения образца, ОТ перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского алмазами и образцом рассчитана с помощью программного излучения

обеспечения Absorb7 и Absorb-GUI [287]. Для уточнения структур до точки фазового перехода использовалась известная структурная модель, опубликованная в [427]. Структура фазы высокого давления была решена прямым методом с помощью программного обеспечения SIR2004 [428]. Уточнение структур проводилось с помощью SHELXL-2014 [420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение X-STEP32 [416]. Bce неводородные атомы уточнены В анизотропном приближении. При уточнении структуры фазы высокого давления при 6,9 ГПа использовались ограничения *DELU* и *SIMU* с параметрами по умолчанию. Расчет объема полостей в структуре при атмосферном давлении и 6,9 ГПа после фазового перехода выполнен с помощью программного обеспечения Mercury [421] со следующими параметрами: метод «Contact Surface», при атмосферном давлении радиус пробы – 0,8 Å, шаг сетки – 0,2 Å, при 6,9 ГПа радиус пробы – 0,3 Å, шаг сетки – 0,2 Å. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с Win Strain помощью программного обеспечения [423]. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 13. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 1423454 - 1423466.

Таблица 13. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ при высоких давлениях. Для всех структур: CoH₁₅N₆O₂Br₂, $M_r = 349,93$, размеры кристалла (мм) 0,20 × 0,20 × 0,05, Мо Ка излучение, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении. Для фазы высокого давления при 6,9 ГПа: ромбическая, *Cmcm*, Z = 4, уточнение по 36 параметрам, 42 ограничения при уточнении. Все остальные структуры: моноклинная, C2/c, Z = 4, уточнение по 52 параметрам без ограничений

Давление (ГПа)	0,0	0,2	0,6	1,0	1,6
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,6807 (6),	10,6575 (5),	10,6184 (4),	10,6243 (5),	10,6792 (4),
	8,8299 (8),	8,7649 (9),	8,6082 (8),	8,4030 (8),	8,0977 (7),
	10,9759 (5)	10,9567 (5)	10,9307 (4)	10,9113 (5)	10,9004 (4)
β (°)	94,604 (5)	94,589 (5)	94,591 (4)	94,483 (4)	94,192 (4)
$V(Å^3)$	1031,79 (12)	1020,21 (12)	995,92 (11)	971,14 (11)	940,11 (10)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,253	2,278	2,334	2,393	2,472
Число рефлексов для	1571	1795	1799	1835	1813
определения параметров					
элементарной ячейки					
μ (MM ⁻¹)	9,38	9,49	9,72	9,97	10,30
Число измеренных,	2634, 605,	2719, 588,	2610, 569,	2651, 562,	2485, 528,
независимых и	532	541	518	522	490
наблюдаемых					
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов					
$R_{ m int}$	0,059	0,056	0,054	0,051	0,055
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -12 \rightarrow 12$,				
	$k = -8 \rightarrow 8$,	$k = -7 \rightarrow 7$,			
	$l = -13 \rightarrow 13$				
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,029, 0,068,	0,027, 0,058,	0,027, 0,063,	0,024, 0,056,	0,024, 0,053,
	1,11	1,08	1,06	1,12	1,06
Число рефлексов в	605	588	569	562	528
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	0,40, -0,36	0,50, -0,30	0,31, -0,34	0,33, -0,32	0,31, -0,45

Давление (ГПа)	2,6	3,3	3,8	4,4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,6750 (5),	10,6557 (4),	10,6379 (4),	10,6148 (4),
	7,8148 (8),	7,7006 (7),	7,6361 (6),	7,5680 (7),
	10,8204 (4)	10,7594 (4)	10,7112 (3)	10,6476 (4)
β (°)	93,829 (4)	93,693 (4)	93,601 (3)	93,508 (3)
$V(Å^3)$	900,66 (11)	881,03 (9)	868,38 (8)	853,75 (9)
$D_x (\Gamma/cm^3)$	2,581	2,638	2,677	2,722
Число рефлексов для определения	1806	1745	1743	1712
параметров элементарной ячейки				
$\mu (\text{MM}^{-1})$	10,75	10,99	11,15	11,34
Число измеренных, независимых и	2359, 502,	1398, 484,	1833, 478,	2262, 488,
наблюдаемых	457	439	443	455
$[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов				
R _{int}	0,056	0,041	0,049	0,055
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -12 \rightarrow 12$,			
	$k = -7 \rightarrow 7$,			
	$l = -13 \rightarrow 13$	$l = -13 \rightarrow 12$	$l = -13 \rightarrow 13$	$l = -13 \rightarrow 13$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,023, 0,055,	0,025, 0,051,	0,022, 0,050,	0,024, 0,058,
	1,11	1,12	1,08	1,08
Число рефлексов в уточнении	502	484	478	488
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (e {\rm \AA}^{-3})$	0,30, -0,35	0,32, -0,32	0,33, -0,26	0,33, -0,30
Давление (ГПа)	4,8	5,5	6,0	6,9
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,6023 (5),	10,5931 (4),	10,5914 (5),	10,7595 (5),
	7,5308 (7),	7,4783 (7),	7,4435 (7),	7,4390 (6),
	10,6049 (4)	10,5357 (4)	10,4601 (4)	10,0890 (4)
β (°)	93,439 (4)	93,300 (4)	93,121 (4)	90
$V(Å^3)$	845,21 (9)	833,24 (9)	823,42 (9)	807,52 (8)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,750	2,789	2,823	2,878
Число рефлексов для определения	1704	1697	1683	1696
параметров элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	11,45	11,62	11,76	11,99
Число измеренных, независимых и	2236, 482,	2182, 475,	2170, 469,	2137, 333,
наблюдаемых	451	441	438	310
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] рефлексов				
R _{int}	0,055	0,050	0,056	0,062
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -12 \rightarrow 12$,			
	$k = -7 \rightarrow 7$,			
	$l = -13 \rightarrow 13$	$l = -12 \rightarrow 12$	$l = -12 \rightarrow 12$	$l = -12 \rightarrow 12$
$R[F^2 > \overline{2\sigma(F^2)}], wR(F^2), S$	0,025, 0,060,	0,023, 0,056,	0,026,0,062,	0,027, 0,064,
	1,07	1,10	1,09	1,05
Число рефлексов в уточнении	482	475	469	333
A (8-3)		0.44 0.26	0.46 0.30	0.64 0.52

Таблица 13. Продолжение

2.8.7 1,2,4,5-Тетрабромбензол

Исследование комплекса 1,2,4,5-тетрабромбензола в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре Gemini R Ultra. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции Almax-Boehler с диаметром кулет 500 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 280 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь метанола с этанолом в объемном соотношении 4:1 с пределом гидростатичности ~10 ГПа [424,425]. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены при атмосферном давлении, а также в интервале 0,3 – 3,7 ГПа, при комнатной температуре. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами и образцом рассчитана с помощью программного обеспечения Absorb7 [287], интегрированного в CrysAlisPro [401]. Для уточнения структур при всех давлениях была использована структурная модель, полученная для свободного кристалла в эксперименте при варьировании описанном в предыдущем параграфе. температуры, Уточнение структур проводилось с помощью SHELXL-2017 [420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение ShelXle [422]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. При уточнении использовались ограничения DELU с параметрами по умолчанию для всех неводородных атомов и SIMU со стандартным отклонением 0,001 Å² для всех атомов углерода. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с помощью программного обеспечения Win Strain [423]. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 14.

Таблица 14. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры 1,2,4,5-тетрабромбензола при высоких давлениях. Для всех структур: C₆H₂Br₄, $M_r = 393,72$, моноклинная, $P2_1/n$, Z = 2, размеры кристалла (мм) 0,16 × 0,05 × 0,01, Мо Ка излучение, уточнение по 46 параметрам с 32 ограничениями, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

1 1 2	1	, , ,	, I	1	
Давление (ГПа)	0,0	0,3	0,4	0,7	1,1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	4,0142 (5),	3,9710 (4),	3,9442 (4),	3,8943 (3),	3,8578 (3),
	10,6808 (16),	10,6935 (12),	10,7540 (13),	10,7415 (11),	10,7053 (10),
	10,2645 (18)	10,1249 (15)	9,9642 (17)	9,8359 (15)	9,7510 (14)
β (°)	100,173 (13)	100,363 (11)	100,525 (12)	100,766 (10)	100,969 (10)
$V(\text{\AA}^3)$	433,17 (11)	422,93 (9)	415,53 (10)	404,21 (8)	395,34 (8)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	3,019	3,092	3,147	3,235	3,307
Число рефлексов для	510	531	508	537	531
определения параметров					
элементарной ячейки					
μ (MM ⁻¹)	18,50	18,95	19,29	19,83	20,27
Число измеренных,	2162, 518,	2069, 492,	1934, 463,	2020, 477,	1941, 458,
независимых и	307	315	295	312	306
наблюдаемых					
[<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,091	0,084	0,089	0,088	0,088
Диапазон	$h = -5 \rightarrow 5$,	$h = -4 \rightarrow 4$,			
h, k, l	$k = -11 \rightarrow 11$,				
	$l = -10 \rightarrow 10$	$l = -10 \rightarrow 10$	$l = -10 \rightarrow 10$	<i>l</i> = -9→9	<i>l</i> = -9→9
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,048, 0,082,	0,046, 0,085,	0,049, 0,091,	0,047, 0,104,	0,048, 0,103,
	0,99	1,00	0,96	1,00	1,03
Число рефлексов в	518	492	463	477	458
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e} {\rm \AA}^{-3})$	0,74, -0,68	0,69,-0,56	0,61,-0,57	0,73, -0,76	0,72, -0,63

Давление (ГПа)	1,6	2,0	2,7	3,2	3,7
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	3,7960 (3),	3,7518 (2),	3,7043 (3),	3,6724 (4),	3,6472 (5),
	10,6328 (10),	10,5760 (9),	10,5164 (10),	10,486 (2),	10,448 (2),
	9,6813 (13)	9,6215 (12)	9,5543 (14)	9,505 (3)	9,465 (2)
β (°)	101,099 (9)	101,212 (8)	101,366 (10)	101,46 (2)	101,598 (18)
$V(Å^3)$	383,45 (7)	374,49 (6)	364,90 (7)	358,73 (14)	353,29 (12)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	3,410	3,492	3,583	3,645	3,701
Число рефлексов для	522	490	393	239	215
определения параметров					
элементарной ячейки					
$\mu (\text{MM}^{-1})$	20,90	21,40	21,96	22,34	22,68
Число измеренных,	1872, 450,	1777, 435,	1720, 424,	1491, 404,	1574, 409,
независимых и	307	291	286	241	231
наблюдаемых					
[<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,086	0,091	0,094	0,117	0,158
Диапазон	$h = -4 \rightarrow 4$,				
h, k, l	$k = -11 \rightarrow 11$,				
	$l = -9 \rightarrow 9$	$l = -9 \rightarrow 9$	<i>l</i> = -9→9	<i>l</i> = -9→9	$l = -9 \rightarrow 9$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,047, 0,095,	0,051, 0,105,	0,050, 0,108,	0,058, 0,120,	0,085, 0,226,
	1,07	1,05	0,99	1,05	1,00
Число рефлексов в	450	435	424	404	409
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (e {\rm \AA}^{-3})$	0,86, -0,80	0,87, -0,82	0,97, -0,77	0,97, -1,16	1,34, -1,14

Таблица 14. Продолжение

2.8.8 $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ u $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$

Исследование гидратированных солей $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, SmY(C₂O₄)₃·10H₂O и Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O в условиях высоких давлений выполнялось на дифрактометре *Gemini R Ultra*. Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции *Almax-Boehler* с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовался парафин [429]. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены при атмосферном давлении, а также при давлениях до ~6 ГПа для всех образцов. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами и образцом рассчитана с помощью программного обеспечения Absorb7 и Absorb-GUI [287]. В качестве структурных моделей для уточнения использовалась структура $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_5$, расшифрованная при нормальных условиях. Уточнение структур проводилось с помощью SHELXL-2016 [420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение *X-STEP32* [416]. Все неводородные атомы уточнены в изотропном приближении без ограничений, параметры атомов водорода не определялись. Расчет объема полостей в структурах выполнен с помощью программного обеспечения *Mercury* [421] со следующими параметрами: метод «Solvent Accessible Surface», радиус пробы – 1 Å, шаг сетки – 0,1 Å. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с помощью программного обеспечения Win Strain [423]. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблицах 15, 16, 17. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 1522147 - 1522158, 1522159 - 1522171, 1522218 - 1522229.

Таблица 15. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ при высоких давлениях. Для всех структур: $C_6H_{20}O_{18}Sm_2$, $M_r = 372,46$, моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4, размеры кристалла (мм) $0,25 \times 0,08 \times 0,03$, диапазон *h*, *k*, *l*: $h = -14 \rightarrow 14$, $k = -3 \rightarrow 3$ для структур при $P \le 1,6$ ГПа, $k = -2 \rightarrow 2$ для структур при P > 1,6 ГПа, $l = -12 \rightarrow 12$, Мо Ка излучение, уточнение по 67 параметрам, параметры H-атомов не определялись

Давление (ГПа)	0,0	0,2	0,5	0,9
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,5650 (4),	11,5671 (4),	11,5609 (4),	11,5494 (4),
	9,648 (3),	9,559 (3),	9,425 (3),	9,226 (4),
	10,1371 (3)	10,1278 (3)	10,1137 (3)	10,1104 (4)
β (°)	118,898 (4)	118,955 (4)	119,024 (4)	119,132 (5)
$V(\text{\AA}^3)$	990,3 (3)	979,8 (3)	963,6 (3)	941,0 (4)
$D_x (\Gamma/cm^3)$	2,498	2,525	2,567	2,629
Число рефлексов для определения	3675	3613	3488	3398
параметров элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	5,98	6,04	6,14	6,29
Число измеренных, независимых и	5215, 673,	5150, 670,	4914, 635,	4760, 607,
наблюдаемых	630	631	594	569
$[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов				
R _{int}	0,056	0,058	0,063	0,063
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,040, 0,107,	0,040, 0,104,	0,034, 0,083,	0,031, 0,078,
	1,07	1,07	1,06	1,09
Число рефлексов в уточнении	673	670	635	607
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	0,76, -0,98	0,82, -0,96	0,63, -0,65	0,53, -0,76
Давление (ГПа)	1,6	2,1	2,7	3,3
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,5394 (5),	11,5249 (6),	11,5159 (7),	11,5017 (8),
	8,834 (4),	8,610 (4),	8,476 (5),	8,342 (6),
	10,1363 (4)	10,1323 (5)	10,1244 (5)	10,1133 (7)
β (°)	119,134 (5)	119,130 (6)	119,148 (7)	119,195 (8)
$V(Å^3)$	902,5 (4)	878,3 (5)	863,1 (5)	847,1 (6)
$D_x (\Gamma/cm^3)$	2,741	2,817	2,866	2,920
Число рефлексов для определения	2614	2824	2815	2670
параметров элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	6,56	6,74	6,86	6,99
Число измеренных, независимых и	4443, 573,	4534, 581,	4495, 580,	4430, 576,
наблюдаемых	540	561	557	551
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов				
R _{int}	0,063	0,061	0,060	0,060
$\overline{R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S}$	0,039, 0,100,	0,032, 0,083,	0,032, 0,081,	0,031, 0,079,
	1,07	1,07	1,08	1,06
Число рефлексов в уточнении	573	581	580	576
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (e {\rm \AA}^{-3})$	1,09, -1,16	0,96, -0,90	1,05, -0,98	1,14, -1,07

Давление (ГПа)	3,8	4,4	5,1	5,7
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,4970 (7),	11,4955 (7),	11,4890 (7),	11,4822 (6),
	8,243 (5),	8,131 (5),	8,026 (4),	7,939 (4),
	10,1090 (6)	10,1134 (6)	10,1165 (5)	10,1192 (5)
β (°)	119,256 (7)	119,316 (7)	119,419 (7)	119,511 (7)
$V(\text{\AA}^3)$	835,8 (5)	824,2 (5)	812,5 (4)	802,8 (4)
$D_x (r/cm^3)$	2,960	3,001	3,045	3,082
Число рефлексов для определения	2610	2639	2733	2733
параметров элементарной ячейки				
$\mu (\text{MM}^{-1})$	7,08	7,18	7,29	7,37
Число измеренных, независимых и	4395, 575,	4281, 563,	4205, 561,	4173, 565,
наблюдаемых	557	541	544	543
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов				
$R_{ m int}$	0,059	0,062	0,066	0,067
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,031, 0,078,	0,030, 0,076,	0,032, 0,080,	0,034, 0,088,
	1,05	1,06	1,09	1,11
Число рефлексов в уточнении	575	563	561	565
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,94, -1,01	0,92, -1,00	1,00, -1,02	1,14, -1,21

Таблица 15. Продолжение

Таблица 16. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры SmY(C₂O₄)₃·10H₂O при высоких давлениях. Для всех структур: C₆H₂₀O₁₈SmY, M_r = 341,74, моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4, размеры кристалла (мм) 0,17 × 0,07 × 0,05, диапазон *h*, *k*, *l*: *h* = -14→14, *k* = -5→5 для структур при P ≤ 2,4 ГПа, $k = -4 \rightarrow 4$ для структур при P > 2,4 ГПа, $l = -12 \rightarrow 12$, Мо Ка излучение, параметры H-атомов не определялись

Давление (ГПа)	0,0	0,2	0,6	1,1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,4650 (5),	11,4631 (6),	11,4528 (5),	11,4301 (6),
	9,5903 (19),	9,505 (2),	9,381 (2),	9,275 (2),
	10,0224 (4)	10,0140 (5)	10,0066 (4)	10,0282 (5)
β (°)	118,817 (5)	118,878 (6)	118,940 (6)	118,948 (7)
$V(\text{\AA}^3)$	965,5 (2)	955,5 (2)	940,8 (2)	930,3 (3)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,351	2,376	2,413	2,440
Число рефлексов для определения	2633	2607	2537	2225
параметров элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	6,11	6,17	6,27	6,34
Число измеренных, независимых и	5182, 923,	4312, 826,	5019, 890,	4787, 890,
наблюдаемых	826	709	791	791
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов				
$R_{ m int}$	0,060	0,062	0,065	0,064
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,040, 0,095,	0,039, 0,095,	0,041, 0,103,	0,046, 0,115,
	1,03	1,06	1,07	1,05
Число рефлексов в уточнении	923	826	890	890
Число параметров в уточнении	76	76	76	71
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,69, -0,49	0,75, -0,43	0,78, -0,47	1,03, -0,58

Таблица 16. Продолжение

Давление (ГПа)	1,8	2,4	2,8	3,3
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,3983 (6),	11,3787 (7),	11,3594 (8),	11,3212 (16),
	9,135 (2),	9,088 (2),	9,026 (3),	8,997 (6),
	9,9822 (5)	9,9732 (6)	9,9426 (7)	9,8998 (14)
β (°)	118,940 (7)	118,999 (8)	118,954 (9)	118,911 (18)
$V(Å^3)$	909,6 (2)	902,0 (3)	892,0 (3)	882,7 (6)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,496	2,516	2,545	2,571
Число рефлексов для определения	2232	1644	1479	797
параметров элементарной ячейки				
$\mu (\text{MM}^{-1})$	6,49	6,54	6,61	6,68
Число измеренных, независимых и	4873, 865,	4732, 864,	4677, 854,	4510, 837,
наблюдаемых	762	694	661	566
$[I > 2\sigma(I)]$ рефлексов				
R _{int}	0,069	0,087	0,096	0,131
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,049, 0,122,	0,085, 0,227,	0,094, 0,245,	0,145, 0,370,
	1,07	1,07	1,11	1,36
Число рефлексов в уточнении	865	864	854	837
Число параметров в уточнении	71	70	70	71
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} \ ({\rm e} \ {\rm \AA}^{-3})$	1,14, -0,58	2,43, -2,28	3,46, -1,54	5,23, -2,35
Давление (ГПа)	3,8	4,6	5,3	6,2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,3207 (15),	11,3141 (15),	11,2855 (18),	11,254 (2),
	8,609 (8),	8,379 (5),	8,303 (6),	8,190 (8),
	9,9150 (17)	9,9247 (14)	9,8971 (17)	9,875 (2)
β (°)	119,040 (19)	118,962 (18)	118,96 (2)	118,96 (3)
$V(Å^3)$	844,8 (9)	823,2 (5)	811,5 (6)	796,4 (8)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,687	2,757	2,797	2,850
Число рефлексов для определения	666	632	621	609
параметров элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	6,98	7,17	7,27	7,41
Число измеренных, независимых и	4138, 795,	4185, 790,	4066, 774,	4000, 757,
наблюдаемых	484	543	500	499
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] рефлексов				
R _{int}	0,143	0,129	0,153	0,142
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,107, 0,322,	0,086, 0,241,	0,082, 0,222,	0,083, 0,213,
	1,05	1,03	1,08	1,07
Число рефлексов в уточнении	795	790	774	757
Число параметров в уточнении	70	70	70	65
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	1,72, -2,31	2,06, -1,79	1,18, -0,99	1,09, -1,23

Таблица 17. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ при высоких давлениях. Для всех структур: $C_6H_{20}O_{18}Y_2$, $M_r = 311,02$, моноклинная, $P2_1/c$, Z = 4, размеры кристалла (мм) 0,20 \times 0,07 \times 0,02, диапазон *h*, *k*, *l*: $h = -14 \rightarrow 14$, $k = -3 \rightarrow 3$, $l = -12 \rightarrow 12$, Мо Ка излучение, параметры H-атомов не определялись

Давление (ГПа)	0,0	0,3	0,4	1,0	1,5
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,3863 (5),	11,3852 (6),	11,3820 (6),	11,3575 (7),	11,3410 (8),
	9,599 (4),	9,507 (5),	9,461 (5),	9,309 (5),	9,212 (5),
	9,9561 (5)	9,9468 (5)	9,9395 (5)	9,9561 (7)	9,9534 (8)
$\beta(^{\circ})$	118,756 (6)	118,818 (7)	118,853 (7)	118,908 (9)	118,91 (1)
$V(Å^3)$	954,0 (4)	943,3 (5)	937,5 (5)	921,4 (5)	910,2 (5)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,165	2,190	2,204	2,242	2,270
Число рефлексов для	2393	2096	2076	1622	1405
определения параметров					
элементарной ячейки					
μ (MM ⁻¹)	6,16	6,23	6,27	6,38	6,46
Число измеренных,	4789, 709,	4754, 710,	4795, 715,	4680, 704,	4596, 700,
независимых и	639	612	617	579	558
наблюдаемых					
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов					
R _{int}	0,059	0,070	0,072	0,088	0,084
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,051, 0,130,	0,052, 0,134,	0,054, 0,139,	0,058, 0,150,	0,066, 0,178,
	1,06	1,06	1,07	1,04	1,04
Число рефлексов в	709	710	715	704	700
уточнении					
Число параметров в	72	72	72	72	72
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	0,71, -0,70	0,66, -0,69	0,69, -0,70	0,69, -0,83	1,01, -0,65
Давление (ГПа		2,0	2,5	3,2	3,6
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)		11,3294 (8),	11,3160 (7),	11,3203 (8),	11,3104 (10),
		9,100 (5),	8,994 (4),	8,836 (5),	8,589 (9),
		9,9422 (8)	9,9230 (7)	9,9212 (10)	9,9150 (13)
$\beta(^{\circ})$		118,92 (1)	118,864 (8)	118,899 (11)	118,903 (14)
$\dot{V}(\dot{A}^3)$		897,2 (5)	884,4 (4)	868,8 (6)	843,2 (9)
$D_x (\Gamma/cM^3)$		2,303	2,336	2,378	2,450
Число рефлексов для оп	ределения	1391	1323	1029	778
HOROLOFROD DEDICAUTORU	oŭ guoŭun				

$D_{X}(1/CM)$	2,505	2,550	2,570	2,150
Число рефлексов для определения	1391	1323	1029	778
параметров элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	6,55	6,65	6,77	6,97
Число измеренных, независимых и	4532, 686,	3632, 610,	4341, 672,	3968, 618,
наблюдаемых	555	478	508	452
[<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] рефлексов				
$R_{\rm int}$	0,092	0,095	0,126	0,113
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,071, 0,181,	0,070, 0,196,	0,099, 0,292,	0,084, 0,237,
	1,07	1,10	1,04	1,03
Число рефлексов в уточнении	686	610	672	618
Число параметров в уточнении	72	72	72	72
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (e {\rm \AA}^{-3})$	0,90, -0,74	0,98, -0,97	1,90, -1,31	1,71, -1,14

Давление (ГПа)	4,2	4,7	5,4	6,1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,3019 (11),	11,2976 (9),	11,2876 (10),	11,2853 (10),
	8,308 (6),	8,215 (6),	8,109 (7),	8,007 (6),
	9,9407 (12)	9,9382 (10)	9,9351 (11)	9,9410 (11)
β (°)	118,847 (14)	118,855 (12)	118,914 (13)	119,000 (13)
$V(Å^3)$	817,5 (6)	807,9 (6)	796,0 (7)	785,6 (6)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,527	2,557	2,595	2,630
Число рефлексов для определения	984	1099	1094	1047
параметров элементарной ячейки				
μ (MM ⁻¹)	7,19	7,28	7,39	7,48
Число измеренных, независимых и	4066, 588,	3598, 549,	3927, 573,	3831, 561,
наблюдаемых	451	449	473	460
[<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] рефлексов				
R _{int}	0,112	0,100	0,104	0,109
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,086, 0,242,	0,083, 0,226,	0,088, 0,250,	0,084, 0,235,
	1,07	1,10	1,17	1,11
Число рефлексов в уточнении	588	549	573	561
Число параметров в уточнении	62	62	62	62
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	1,52, -1,30	1,63, -0,97	1,65, -0,92	1,51, -1,06

Таблица 17. Продолжение

2.8.9 Толазамид (форма II)

Полиморфные модификации толазамида I и II перед дифракционным экспериментом были дополнительно охарактеризованы методом КР-спектроскопии. Для проверки возможности перехода формы II толазамида в форму I при высоких давлениях было проведено два эксперимента. Для экспериментов использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции Almax-Boehler с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления в первом эксперименте использовался насыщенный раствор толазамида в метаноле (предел гидростатичности метанола ~3,5 ГПа [424]). Непосредственно после загрузки в ячейку монокристалла толазамида (форма II) давление было увеличено до 0,1 ГПа. При данном давлении наблюдалась перекристаллизация образца. В течение следующего дня давление было увеличено до 6,1 ГПа. Во втором эксперименте в качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась не растворяющая образец смесь н-пентана с 2-метилбутаном в объемном соотношении 1:1 с пределом

гидростатичности ~7 ГПа [424]. Сбор дифракционных данных в условиях высоких давлений выполнялся на дифрактометре Gemini R Ultra. Сбор данных и расшифровка кристаллических структур были выполнены в интервале давлений 0,3 – 6,8 ГПа, при комнатной температуре. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского алмазами и образцом излучения рассчитана с помощью программного обеспечения Absorb7 и Absorb-GUI [287]. В качестве модели для уточнения использовалась структура формы II толазамида, расшифрованная при нормальных условиях [12], уточнение всех структур проводилось с помощью SHELXL-2014 графической оболочки расшифровки [420]. В качестве для структур использовалось программное обеспечение X-STEP32 [416]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении для структур при давлениях \leq 6,1 ГПа, и в изотропном – при давлении 6,8 ГПа. Для уточнения использовались ограничения SIMU и DELU для всех неводородных атомов, а также ограничение SADI для сохранения корректной геометрии разупорядоченного азепинового фрагмента при уточнении. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с обеспечения Win Strain [423]. Основные помощью программного кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 18. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных *CSD* [418,419] за номерами *CCDC* 1493069 – 1493078.

Таблица 18. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры толазамида (форма II) при высоких давлениях. Для всех структур: $C_{14}H_{21}N_3O_3S$, $M_r = 311,40$, триклинная, *P*-1, Z = 2, размеры кристалла (мм) 0,17 × 0,10 × 0,02, диапазон *h*, *k*, *l*: $h = -7 \rightarrow 7$, $k = -10 \rightarrow 10$ ($k = -10 \rightarrow 10$ для структуры при 0,3 ГПа), $l = -6 \rightarrow 6$, Мо Ка излучение, параметры Н-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Давление (ГПа)	0,3	1,0	1,7	2,5	3,3
<i>a, b, c</i> (Å)	6,3489 (4),	6,1901 (4),	6,0717 (3),	5,9953 (3),	5,9272 (3),
	8,8785 (5),	8,6946 (6),	8,5574 (5),	8,4598 (4),	8,3697 (4),
	13,387 (3)	13,321 (3)	13,251 (2)	13,189 (2)	13,124 (2)
α, β, γ (°)	81,965 (10),	81,572 (11),	81,402 (9),	81,453 (9),	81,580 (8),
	85,674 (10),	86,221 (10),	86,675 (9),	86,954 (9),	87,185 (8),
	84,251 (5)	83,180 (5)	82,667 (5)	82,427 (4)	82,254 (4)
$V(\text{\AA}^3)$	742,01 (16)	703,33 (16)	674,67 (13)	655,38 (13)	637,89 (12)
$D_{\rm x} \left(\Gamma / {\rm cm}^3 \right)$	1,394	1,470	1,533	1,578	1,621
Число рефлексов для					
определения	762	830	906	030	942
параметров	702	037	900	930	242
элементарной ячейки					
μ (MM ⁻¹)	0,23	0,25	0,26	0,26	0,27
Число измеренных,	3722, 1016,	3542, 979,	3415, 939,	3276, 904,	3135, 869,
независимых и	652	660	666	643	642
наблюдаемых [I>					
2σ(<i>I</i>)] рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,097	0,095	0,087	0,087	0,085
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2),$	0,053, 0,143,	0,049, 0,135,	0,047, 0,115,	0,042, 0,114,	0,042, 0,078,
S	0,97	0,94	0,94	0,99	1,11
Число рефлексов в	1016	979	939	904	869
уточнении					
Число параметров в	210	210	210	210	191
уточнении					
Число ограничений в	248	248	248	248	184
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,13, -0,19	0,14, -0,18	0,14, -0,14	0,18, -0,20	0,14, -0,16

Давление (111а)	4,0	4,/	٥,٥	6,1	6,8
<i>a, b, c</i> (Å)	5,8787 (3),	5,8398 (3),	5,7996 (3),	5,7694 (3),	5,7365 (3),
	8,2985 (4),	8,2425 (4),	8,1816 (4),	8,1369 (4),	8,0902 (4),
	13,070 (2)	13,031 (3)	12,978 (3)	12,941 (3)	12,894 (2)
α, β, γ (°)	81,714 (8),	81,891 (8),	82,064 (9),	82,207 (9),	82,422 (8),
	87,395 (8),	87,556 (8),	87,702 (9),	87,842 (9),	88,028 (8),
	82,183 (4)	82,156 (4)	82,134 (4)	82,147 (4)	82,178 (4)
$V(Å^3)$	624,86 (12)	614,97 (13)	604,02 (13)	596,16 (12)	587,59 (11)
$D_{\rm x} (\Gamma/{\rm cm}^3)$	1,655	1,682	1,712	1,735	1,760
Число рефлексов для					
определения	056	042	026	026	005
параметров	930	942	930	920	003
элементарной ячейки					
μ (MM ⁻¹)	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29
Число измеренных,	3135, 866,	3104, 856,	3047, 841,	3006, 824,	2957, 809,
независимых и	647	641	629	629	599
наблюдаемых [I >					
2σ(<i>I</i>)] рефлексов					
$R_{\rm int}$	0,082	0,083	0,085	0,079	0,084
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2),$	0,044, 0,101,	0,043, 0,108,	0,041, 0,097,	0,044, 0,103,	0,050, 0,119,
S	1,10	1,07	1,04	1,06	1,10
Число рефлексов в	866	856	841	824	809
уточнении					
Число параметров в	191	191	191	191	86
уточнении					
Число ограничений в	184	184	184	184	0
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,17, -0,16	0,17, -0,18	0,15, -0,17	0,19, -0,17	0,21, -0,26

Таблица 18. Продолжение

2.9 Дифракционное исследование [Co(NH₃)₅(NO₂)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO₃) при различных степенях превращения

Определение зависимости параметров элементарной ячейки твердого $[Co(NH_3)_5(NO_2)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO_3)$ раствора концентрации OT [Co(NH₃)₅ONO]Cl(NO₃) проводилось на ID15B ESRF. станции в Для дифракционного эксперимента использовалось излучение с энергией ~30 кэВ $(\lambda = 0,4109 \text{ Å})$. Время сбора данных в каждой точке составило ~15 минут. Всего было проведено 12 дифракционных экспериментов. Перед первым дифракционным экспериментом исходный кристалл [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) облучался сфокусированным светом зеленого светодиода в течение 12 часов для получения частично превращенного продукта $[Co(NH_3)_5(NO_2)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO_3).$

Перед вторым дифракционным экспериментом частично превращенный продукт облучался сфокусированным светом синего светодиода в течение 1 часа для получения чистого продукта [Co(NH₃)₅ONO]Cl(NO₃), с последующим сбором дифракционных данных при облучении in situ. Эксперименты 3-5 проводили с интервалом ~2 часа, в течение которых кристалл выдерживался при комнатной температуре частичного протекания реакции для $[Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3) \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3).$ В экспериментах 6-9 лля ускорения превращения кристалл дополнительно отжигался в муфельной печи при 333 К в течение 2 минут, и перед экспериментом 10 кристалл отжигался при 343 К в течение 50 минут для получения индивидуального $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$. Перед экспериментом 11 [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) облучался сфокусированным светом синего светодиода в течение 2 часов для получения индивидуального $[Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3)$ с последующим сбором данных in situ. Перед экспериментом 12 полученный образец отжигался течение 7 минут при 333 К. Таким образом, удалось получить 12 образцов $[Co(NH_3)_5(NO_2)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO_3)$ с различными значениями х от 0 до 1. Поглощение рентгеновского излучения кристаллом учтено эмпирически в программном обеспечении CrysAlisPro [401]. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-2016 [420] и уточнены с помощью SHELXL-2016 [420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение ShelXle [422]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Концентрация нитрито-формы в каждой структуре определялась исходя из уточненных факторов заселенности позиций для лигандов NO₂ и ONO, которые в сумме должны давать 1. Для соблюдения корректной геометрии этих ограничения DFIX, SIMU лигандов использовались и DELU. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 19. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных *CSD* [418,419] за номерами *CCDC* 1536477 – 1536488.

Таблица 19. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры $[Co(NH_3)_5(NO_2)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO_3)$ при различных значениях х. Для всех структур: CoH₁₅N₇O₅Cl, $M_r = 287,57$, ромбическая, *Pnma*, Z = 4, размеры кристалла (мм) 0,25 × 0,05 × 0,01, $\lambda = 0,4109$ Å, $\mu = 0,43$ мм⁻¹, уточнение по 76 параметрам при x = 0 и 1 (в остальных случаях – 95), параметры Н-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

	· •	-				
N⁰	1	2	3	4	5	6
эксперимента						
Концентрация	0,6227 (85)	1	0,780 (11)	0,690 (11)	0,607 (10)	0,398 (10)
ONO						
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14,6048 (15),	14,4710 (9),	14,5467 (12),	14,5868 (13),	14,6166 (11),	14,7005 (12),
	7,4486 (4),	7,5428 (3),	7,4933 (4),	7,4684 (3),	7,4465 (3),	7,3877 (3),
	9,5237 (5)	9,4556 (5)	9,4931 (5)	9,5130 (5)	9,5286 (5)	9,5676 (5)
$V(Å^3)$	1036,05 (13)	1032,10 (9)	1034,78 (11)	1036,34 (12)	1037,12 (11)	1039,07 (11)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,844	1,851	1,846	1,843	1,842	1,838
Число	526	671	560	510	588	640
рефлексов						
для						
определения						
параметров						
элементарной						
ячейки						
Число	3398, 1050,	4527, 1111,	4495, 1122,	4452, 1120,	4384, 1121,	4406, 1121,
измеренных,	820	871	828	782	811	813
независимых						
И						
наблюдаемых						
$[I > 2\sigma(I)]$						
рефлексов						
R _{int}	0,043	0,057	0,055	0,071	0,082	0,065
Диапазон	$h = -13 \rightarrow 17$,	$h = -18 \rightarrow 15$,	$h = -15 \rightarrow 18$,	$h = -16 \rightarrow 18$,	$h = -18 \rightarrow 15$,	$h = -16 \rightarrow 18$,
h, k, l	$k = -9 \rightarrow 9$,					
	$l = -11 \rightarrow 11$					
$R[F^2 >$	0,042, 0,120,	0,049, 0,145,	0,056, 0,171,	0,059, 0,174,	0,056, 0,168,	0,051, 0,152,
$2\sigma(F^2)],$	1,19	1,20	1,13	1,14	1,13	1,07
$wR(F^2), S$						
Число	1050	1111	1122	1120	1121	1121
рефлексов в						
уточнении						
Число	90	0	84	90	90	84
ограничений						
в уточнении						
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,52, -0,51	0,70, -0,83	0,60, -1,06	1,24, -1,00	1,14, -0,76	0,89, -0,76

Таблица 19. Продолжение

N⁰	7	8	9	10	11	12
эксперимента						
Концентрация ONO	0,292 (10)	0,233 (12)	0,191 (11)	0	1	0,4822 (90)
a, b, c (Å)	14,7295 (11),	14,7589 (12),	14,7688 (10),	14,8308 (13),	14,4836 (12),	14,6615 (14),
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	7,3639 (3),	7,3480 (3),	7,3395 (3),	7,2957 (4),	7,5409 (4),	7,4138 (4),
	9,5828 (4)	9,5909 (4)	9,5973 (4)	9,6188 (5)	9,4574 (5)	9,5536 (5)
$V(Å^3)$	1039,42 (10)	1040,11 (11)	1040,30 (10)	1040,77 (12)	1032,92 (11)	1038,45 (13)
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,838	1,836	1,836	1,835	1,849	1,839
Число	705	631	618	645	625	629
рефлексов						
для						
определения						
параметров						
элементарной						
ячейки						
Число	4487, 1125,	4458, 1126,	4458, 1120,	4451, 1123,	4477, 1108,	4491, 1119,
измеренных,	841	810	804	825	826	832
независимых						
И						
наблюдаемых						
$[I > 2\sigma(I)]$						
рефлексов						
$R_{\rm int}$	0,055	0,067	0,067	0,069	0,064	0,058
Диапазон	$h = -16 \rightarrow 18$,	$h = -16 \rightarrow 18$,	$h = -16 \rightarrow 18$,	$h = -15 \rightarrow 18$,	$h = -15 \rightarrow 17$,	$h = -15 \rightarrow 18$,
h, k, l	$k = -9 \rightarrow 9$,					
	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -12 \rightarrow 12$	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -11 \rightarrow 11$
$R[F^2 >$	0,050, 0,149,	0,057, 0,189,	0,055, 0,186,	0,049, 0,150,	0,055, 0,175,	0,046, 0,132,
$2\sigma(F^2)],$	1,11	1,13	1,16	1,17	1,14	1,12
$wR(F^2), S$						
Число	1125	1126	1120	1123	1108	1119
рефлексов в						
уточнении						
Число	90	84	84	0	0	90
ограничений						
в уточнении						
$\Delta \rho_{\text{max}}, \Delta \rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,75, -0,89	0,89, -1,01	0,71, -1,16	1,03, -0,89	0,60, -0,94	0,78, -0,71

2.10 Исследование структур Sm₂(C₂O₄)₃·10H₂O и Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O и продуктов их дегидратации – Sm₂(C₂O₄)₃·6H₂O и Y₂(C₂O₄)₃·6H₂O

Исходные декагидраты и продукты их дегидратации – гескагидраты, были получены П.А. Грибовым, Д.В. Масленниковым и к.х.н. А.А Матвиенко по методикам, описанным в [16,17]. Дифракционные исследование образцов выполнялось ex situ на дифрактометре Gemini R Ultra при нормальных условиях. Структуры были решены прямым методом с помощью программного обеспечения SHELXS-97 [415] и уточнены с помощью SHELXL (версии 97 и 2016) [415,420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось обеспечение Х-ЅТЕРЗ2 программное [416]. Поглощение рентгеновского излучения кристаллом учитывалось эмпирически в программном обеспечении [401]. Остальные детали эксперимента, *CrysAlisPro* а также основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 20. Расшифрованные кристаллические структуры $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ депонированы в Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами CCDC 1521443 и 1521444, соответственно. Ориентационные соответствия определены с использованием полупревращенного исходного монокристалла, состоящего из доменов $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и моноклинного $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. Для определения ориентационных соответствий и определения положения кристаллографических осей использовалось программное обеспечение CrysAlisPro [401]. Анизотропия рентгеновским деформации кристалла по данным при превращении $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O + 4H_2O$ рассчитывалась с помощью программного обеспечения Win Strain [423]. Также к.х.н. А.А Матвиенко был проведен отдельный эксперимент по оптической микроскопии, в котором исследовалось изменение формы кристалла Sm₂(C₂O₄)₃·10H₂O при дегидратации [16].

Таблица 20. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллических структур гидратов, Мо *К*α излучение, все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, параметры атомов водорода уточнялись смешанно, в изотропном приближении для соблюдения корректной геометрии межслоевых молекул воды использовались ограничения *DFIX* и *ISOR*

		-			
Формула	$Sm_2(C_2O_4)_3$ ·	$Sm_2(C_2O_4)_3$ ·	$Y_2(C_2O_4)_3$ ·	$Y_2(C_2O_4)_3$ ·	$Y_2(C_2O_4)_3$ ·
	10H ₂ O	6H ₂ O	10H ₂ O	6H ₂ O	6H ₂ O
$M_{ m r}$	372,46	336,43	311,02	274,99	274,99
Пространственная группа	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$	<i>P</i> -1
симметрии					
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11,5863 (5),	8,4368 (3),	11,3868 (3),	8,3024 (2),	6,2956 (8),
	9,6080 (2),	9,7963 (3),	9,58497 (19),	9,7217 (3),	6,6979 (10),
	10,1371 (2)	9,4986 (4)	9,9387 (3)	9,3446 (3)	9,6903 (12)
α, β, γ (°)	90, 118,906	90, 90, 393	90, 118,768	90, 90,226	75,020 (12),
	(2), 90	(3), 90	(4), 90	(3), 90	80,901 (11),
					81,273 (12)
$V(Å^3)$	987,88 (5)	785,04 (5)	950,85 (5)	754,23 (4)	387,12 (9)
Z	4	4	4	4	2
$D_x (\Gamma/cM^3)$	2,504	2,846	2,173	2,422	2,359
Число рефлексов для	4549	1917	3426	532	396
определения параметров					
элементарной ячейки					
$\mu (\text{MM}^{-1})$	5,99	7,51	6,18	7,76	7,56
Размер кристалла (мм)	0,30 × 0,10	0,12 × 0,10	0,40 × 0,15 ×	0,20 × 0,05	0,20 × 0,14
	× 0,02	× 0,01	0,05	× 0,01	× 0,02
Число измеренных,	6384, 2022,	4769, 1595,	6221, 1942,	4587, 1544,	2363, 1469,
независимых и	1853	1181	1753	1101	1142
наблюдаемых					
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов					
R _{int}	0,033	0,035	0,038	0,046	0,069
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -14 \rightarrow 12$,	$h = -10 \rightarrow 9$,	$h = -14 \rightarrow 14$,	$h = -9 \rightarrow 10$,	$h = -7 \rightarrow 7$,
	$k = -12 \rightarrow 11$,	$k = -12 \rightarrow 10$,	$k = -11 \rightarrow 11$,	$k = -11 \rightarrow 12$,	$k = -8 \rightarrow 8$,
	$l = -11 \rightarrow 12$	$l = -11 \rightarrow 11$	$l = -12 \rightarrow 12$	$l = -10 \rightarrow 11$	$l = -11 \rightarrow 11$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,022, 0,056,	0,030, 0,066,	0,031, 0,077,	0,032, 0,069,	0,085, 0,188,
	1,04	1,04	1,07	1,00	1,14
Число рефлексов в	2022	1595	1942	1544	1469
уточнении					
Число параметров	176	136	176	136	118
Число ограничений в	31	6	30	6	0
уточнении					
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} (e {\rm \AA}^{-3})$	0,76, -0,72	1,46, -0,74	0,48, -0,68	0,69, -0,45	1,22, -0,85

2.11 Исследование влияния наличия затравки на перекристаллизацию полиморфных модификаций хлорпропамида под давлением

Кристаллы α-, β- и δ-полиморфных модификаций хлорпропамида были одновременно загружены в одну ячейку с алмазными наковальнями конструкции

Almax-Boehler с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь н-пентана с 2-метилбутаном в объемном соотношении 1:1 с пределом гидростатичности ~7 ГПа [424]. Непосредственно после загрузки ячейки давление повысили до 0,5 ГПа и выдержали ячейку в течение двух часов. После этого наблюдалось незначительное растворение кристалла β -хлорпропамида, тогда как кристаллы α - и δ -хлорпропамида визуально не изменились. На следующий день давление в ячейке упало до 0,3 ГПа и наблюдался рост кристаллов в виде тонких игл, а также увеличение в размерах дальнейшее кристалла δ -хлорпропамида И растворение кристалла β -хлорпропамида. Кристалл α-хлорпропамида визуально не изменялся. Аналогичный эксперимент был проведен и для случая, когда в ячейку помещался единственный кристалл β-хлорпропамида. В этом случае также наблюдалось растворение исходного кристалла и рост новых игольчатых кристаллов.

Для кристаллов в ячейке были записаны КР-спектры при давлениях до ~ 3 ГПа. Игольчатые кристаллы были охарактеризованы *ex situ* с помощью стандартного монокристального рентгеноструктурного анализа на станции *ESRF BM01A*, было показано, что их структура соответствует ранее опубликованной фазе γ -хлорпропамида [390]. Для определения плотностей α -, γ - и δ -полиморфных модификаций хлорпропамида кристаллы данных форм были загружены одновременно в одну и ту же ячейку с алмазными наковальнями. Для того, чтобы избежать перекристаллизации, качестве гидростатической среды использовался парафин [429]. Дифракционный эксперимент был выполнен на дифрактометре *Gemini R Ultra*. Параметры, полученные в ходе дифракционного эксперимента и использовавшиеся для расчета плотностей, представлены в таблице 21.

Полиморфная	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	$V(Å^3)$
модификация							
(давление)							
α (0,35 ГПа)	5,0457 (13)	8,9617 (24)	26,612 (62)	90	90	90	1203 (3)
<i>ү</i> (0,35 ГПа)	5,1849 (26)	9,0500 (19)	12,963 (25)	90	96,75 (12)	90	604 (1)
δ (0,35 ГПа)	9,2382 (43)	9,9569 (46)	26,06 (11)	90	90	90	2397 (11)
α (0,50 ГПа)	5,0201 (14)	8,9630 (27)	26,433 (70)	90	90	90	1189 (3)
<i>ү</i> (0,50 ГПа)	5,1475 (30)	9,0399 (22)	12,818 (31)	90	95,89 (14)	90	593 (1)
δ (0,50 ГПа)	9,2232 (92)	9,9444 (91)	25,79 (26)	90	90	90	2365 (24)

Таблица 21. Параметры элементарных ячеек полиморфных модификаций хлорпропамида под давлением

2.12 Исследование влияния передающей среды на полиморфизм β-хлорпропамида под давлением

Кристаллы β-хлорпропамида исследовались с использованием различных гидростатических сред для передачи давления в ячейках с алмазными наковальнями различных конструкций. Детали эксперимента представлены в таблице 22. Дифракционные эксперименты (кроме эксперимента с использованием гелия в качестве среды) проводились на станции BM01A в ESRF. Для дифракционных экспериментов использовалось излучение с энергией ~18 кэВ ($\lambda = 0,69783$ Å). Дифракционный эксперимент с использованием гелия в качестве среды проводился на станции ID09А в ESRF. Для этого дифракционного эксперимента использовалось излучение с энергией ~30 кэВ ($\lambda = 0,413$ Å). Дифракционные эксперименты проводились до максимальных давлений, при которых можно было измерить параметры элементарной ячейки образцов. Расчет объема полостей в структурах выполнен с помощью программного обеспечения Mercury [421] со следующими параметрами: метод «Contact Surface», радиус пробы – 0,3 Å для атома гелия и 0,4 Å для атома неона, шаг сетки – 0,3 Å. Численные значения параметров элементарных ячеек и схемы фазовых переходов для удобства чтения приводятся в Главе 5.

Среда	Конструкция ячейки	Размеры кристалла (мм); исходная толщина
		гаскеты, толщина гаскеты с
		индентированной области, диаметр
		отверстия (мкм)
Неон	<i>ВХ-90</i> , размер кулеты 600 мкм.	0,16×0,14×0,02; 200, 100 , 250
Парафин	<i>ВХ-90</i> , размер кулеты 600 мкм.	0,10×0,05×0,05; 200, 85, 300
Гелий	Letoullec, размер кулеты 600 мкм.	0,05×0,04×0,02; 200,80, 350

Таблица 22. Конструкции ячеек и гидростатические среды, использовавшиеся в эксперименте

2.13 Исследование влияния протокола варьирования давления на полиморфизм β-аланина

Дифракционное исследование β -аланина при различных протоколах варьирования давления выполнялось на станции ВМ01А в ESRF. Для дифракционного эксперимента использовалось излучение с энергией ~17 кэВ ($\lambda = 0.71442$ Å). Для эксперимента использовалась ячейка с алмазными наковальнями конструкции ЕТН с диаметром кулет 600 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 МКМ, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь метанола с этанолом в объемном соотношении 4:1 с пределом гидростатичности ~10 ГПа [424,425]. Перед использованием смесь была дополнительно осушена оксидом кальция для предотвращения растворения образца, которое может быть вызвано присутствием даже незначительного количества воды в этаноле. Выполнено две серии экспериментов. В первой серии экспериментов дифракционные данные были собраны при атмосферном давлении, а также при 4,7, 5,5 и 6,3 ГПа. Сбор данных в каждой точке занял около 1 часа. Для структур при 4,7 и 5,5 выполнялась только идентификация фазы по параметрам элементарной ячейки, расшифровка структуры не проводилась. После сбора данных при 6,3 ГПа кристалл был выдержан при данном давлении в течении ~15 часов. По прошествии этого времени было обнаружено, что давление в ячейке упало до 6,2 ГПа, и сбор дифракционных данных был выполнен еще раз. Во второй серии экспериментов давление было сразу увеличено с атмосферного до 8,0 ГПа. Сбор
дифракционных проводился сразу после данных увеличения давления. Контрольный эксперимент был проведен через 5 месяцев выдерживания кристалла при данном давлении. Все эксперименты выполнялись при комнатной температуре. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами рассчитана с помощью программного обеспечения Absorb [426]. Структура *β*-аланина была решена глобальной оптимизацией в прямом пространстве с помощью программного обеспечения FOX [430]. Модель для уточнения структур при остальных давлениях заимствована из [431] и основана на кристаллической структуре β-аланина при нормальных условиях. Уточнение структур проводилось с помощью *SHELXL-2014* [420]. В качестве графической оболочки ЛЛЯ расшифровки структур использовалось программное обеспечение X-STEP32 [416]. Все неводородные атомы в структурах при атмосферном давлении и 6,3 ГПа уточнены в анизотропном приближении. Ограничения SIMU и DELU с параметрами по умолчанию были использованы для всех неводородных атомов для уточнения структуры при давлении 6,3 ГПа. Все неводородные атомы в структурах при 6,2 и 8,0 ГПа уточнены в изотропном приближении. Анизотропия деформации кристалла рассчитывалась с помощью программного обеспечения *Win Strain* [423]. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 23. Расшифрованные кристаллические структуры депонированы в Кембриджский банк структурных данных *CSD* [418,419] за номерами *CCDC* 1038625 – 1038628.

Таблица 23. Основные кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры β -аланина при высоких давлениях. Для всех структур: C₃H₇NO₂, $M_r = 89,10$, размеры кристалла (мм) 0,12 × 0,05 × 0,03 (для точки при 8,0 ГПа – 0,17 × 0,06 × 0,05), $\lambda = 0,71442$ Å, параметры H-атомов уточнялись в модели наездника, в изотропном приближении

Сингония, пространственная	Ромбическая,	Ромбическая,	Моноклинная,	Ромбическая,
группа симметрии	Pbca	Pbca	$P2_{1}/c$	Pbca
	(Форма I)	(Форма II)	(Форма V)	(Форма II)
Давление (ГПа)	0,0	6,3	6,2	8,0
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	9,8829 (4),	9,4310 (8),	5,2593 (14),	9,1235 (14),
	13,787 (7),	12,826 (16),	13,10 (4),	12,78 (2),
	6,0816 (3)	5,6952 (5)	4,7408 (10)	5,7014 (11)
α, β, γ (°)	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 94,32 (3),	90, 90, 90
			90	
$V(\text{\AA}^3)$	828,7 (4)	688,9 (9)	325,7 (10)	665,0 (11)
Z	8	8	4	8
$D_x (\Gamma/cM^3)$	1,428	1,718	1,817	1,780
Число рефлексов для	416	229	137	97
определения параметров				
элементарной ячейки				
$\mu (\text{MM}^{-1})$	0,12	0,14	0,15	0,15
Число измеренных,	746, 274, 244	567, 217, 195	309, 147, 114	606, 196, 142
независимых и наблюдаемых				
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] рефлексов				
$R_{ m int}$	0,072	0,078	0,042	0,060
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$h = -10 \rightarrow 13$,	$h = -10 \rightarrow 12$,	$h = -5 \rightarrow 6$,	$h = -11 \rightarrow 7$,
	$k = -4 \rightarrow 4$,	$k = -4 \rightarrow 4$,	$k = -4 \rightarrow 4$,	$k = -4 \rightarrow 4$,
	$l = -6 \rightarrow 6$	$l = -6 \rightarrow 6$	$l = -5 \rightarrow 5$	$l = -5 \rightarrow 5$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,036, 0,088,	0,055, 0,156,	0,136, 0,438,	0,081, 0,250,
	1,10	1,20	2,09	1,14
Число рефлексов в уточнении	274	217	147	196
Число параметров	56	56	25	26
Число ограничений в	0	40	0	0
уточнении				
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({\rm e}~{\rm \AA}^{-3})$	0,12, -0,13	0,16, -0,20	0,56, -0,43	0,27, -0,40

2.14 Сравнительное исследование 1,2,4,5-тетрабромбензола на лабораторных дифрактометрах разных моделей. Сравнение способов обработки дифракционных данных

Для образца 1,2,4,5-тетрабромбензола в ячейке высокого давления (см. детали эксперимента в параграфе 2.8) были собраны два дополнительных набора данных при 0,4 ГПа с использованием дифрактометров Gemini R Ultra и XtaLAB Synergy-S Dualflex. Полученные данные обработаны с применением нескольких стратегий. Некоторые из них не рекомендуются при обработке данных для образцов в условиях высоких давлений и не являются «хорошей практикой». Такие стратегии обработки данных применялись умышленно, чтобы проиллюстрировать, насколько их применение может ухудшить качество расшифровки кристаллических структур. Дифракционные данные, полученные на дифрактометре XtaLAB Synergy-S Dualflex, были обработаны следующими способами:

(а) - численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами и образцом рассчитана с помощью программного обеспечения *Absorb7* [287], интегрированного в *CrysAlisPro* [401]. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, из уточнения не исключались. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении.

(б) – численная поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами и образцом рассчитана с помощью программного обеспечения *Absorb7* [287], интегрированного в *CrysAlisPro* [401]. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении.

(в) – сферическая поправка на поглощение рентгеновского излучения выполнена в *CrysAlisPro* [401]. Учтено только поглощение образцом. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении.

Дифракционные данные, полученные на дифрактометре *Gemini R Ultra*, были обработаны следующими способами:

(г) – так же, как и в случае (а);

(д) – так же, как и в случае (б);

(е) – так же, как и в случае (в);

(ж) – так же, как и в случае (а), только все атомы углерода уточнены в изотропном приближении;

(3) – так же, как и в случае (б), только все атомы углерода уточнены в изотропном приближении;

(и) – так же, как и в случае (в), только все атомы углерода уточнены в изотропном приближении.

Для уточнения структур при всех давлениях была использована структурная модель, полученная для свободного кристалла в эксперименте при варьировании температуры, описанном в параграфе 2.7. Уточнение структур проводилось с помощью *SHELXL-2018* [420]. В качестве графической оболочки для уточнения структур использовалось программное обеспечение *ShelXle* [422]. Подробные таблицы с основными кристаллографическими параметрами, параметрами сбора данных и уточнения кристаллической структуры для удобства чтения представлены в Главе 6.

2.15 Сравнительное исследование δ-хлорпропамида на разных станциях источника синхротронного излучения

Дифракционное исследование δ-хлорпропамида при фиксированных значениях давления выполнялись на станциях *BM01A* и *ID27* в *ESRF*. В качестве гидростатической среды для передачи давления использовалась смесь н-пентана с 2-метилбутаном в объемном соотношении 1:1 с пределом гидростатичности ~7 ГПа [424]. Для экспериментов использовалась ячейка с алмазными

наковальнями конструкции Almax-Boehler с диаметром кулет 500 мкм. В качестве гаскеты использовалась сталь с исходной толщиной 200 мкм, предварительно индентированная до 100 мкм с диаметром отверстия 300 мкм. Дифракционные картины на станции *BM01A* были записаны в нескольких точках в интервале давлений 0,1 до 5 ГПа с шагом не более 0,5 ГПа. Для сравнения с результатами дифракционного эксперимента на станции *ID27* использовались данные, полученные для кристалла при давлении 2,6 ГПа. Дифракционные картины на станции *ID27* были записаны в нескольких точках в интервале давлений 0,2 до 6 ГПа с шагом \sim 0,5 ГПа. Для сравнения с результатами дифракционные картины на станции *ID27* были записаны в нескольких точках в интервале давлений 0,2 до 6 ГПа с шагом \sim 0,5 ГПа. Для сравнения с результатами дифракционного эксперимента на станции *BM01A* использовались данные, полученные для кристалла при давлении 2,8 ГПа. Расшифровка структур по полученным данным не проводилась.

На станции *ID27* выполнен также дополнительный дифракционный эксперимент, в котором давление в ячейке было сразу увеличено до 6,0 ГПа и сбор дифракционных данных был выполнен в единственной точке. Поправка на поглощение рентгеновского излучения алмазами и образцом учтена эмпирически с помощью программного обеспечения *CrysAlisPro* [401]. Структура фазы высокого давления в данной точке была решена с помощью *dual-space* алгоритма в программном обеспечении *SHELXT* [432]. Дифракционные отражения от образца, перекрывающиеся с дифракционными отражениями от алмаза и гаскеты, в уточнении не учитывались. Уточнение структур проводилось с помощью *SHELXL-2018* [420]. В качестве графической оболочки для расшифровки структур использовалось программное обеспечение *ShelXle* [422]. Все неводородные атомы уточнены в изотропном приближении. Параметры атомов водорода не определялись.

Подробное техническое описание станций, кристаллографические параметры, параметры сбора данных и уточнения кристаллической структуры для удобства чтения представлены в Главе 6.

113

2.16 Визуализация и анализ кристаллических структур, проверка качества их расшифровки

Расшифровка и визуализация кристаллических структур выполнены с использованием средств и алгоритмов, соответствующих высоким критериям качества Международного кристаллографического союза (*IUCr*). Для визуализации и анализа кристаллических структур использовалось программное обеспечение Mercury [421]. Дополнительная проверка качества расшифровки кристаллических структур выполнялась с помощью вспомогательного программного обеспечения *PLATON* и веб-сервиса *checkcif.iucr.org* [433].

ГЛАВА З. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СЛОЖНОЙ СЕТКОЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Изучение веществ, способных образовывать водородные связи, представляет большой интерес для исследователей. Ярчайшим примером объекта подобных исследований служит свойств вода, уникальность которой определяется именно водородными связями, которые ее молекулы образуют друг с другом. Способность образовывать водородные связи молекулами вещества влияет на его реакционную способность и определяет его физические свойства не жидкой. твердой фазе. Являясь только В но И В направленными взаимодействиями, водородные связи могут влиять на кристаллическую упаковку вещества, их образование в кристалле часто выгоднее по энергии, чем плотная упаковка молекул.

При химических реакциях или фазовых переходах в твердой фазе протекание превращения во многом определяется взаимодействием молекул в реакционной полости или же взаимодействием молекул в зародыше новой фазы с их окружением. В результате превращения меняется геометрия или химический состав молекул, в результате чего могут изменяться геометрические и энергетические параметры водородных связей, что, в свою очередь, и определяет их влияние на ход превращения. Исследование искажения сетки водородных связей непосредственно при превращении практически невозможно из-за малого объема образца и быстроты протекания процесса. Поэтому исследование отклика водородных связей внешнее воздействие на представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. Добиться изменения геометрии водородных связей или изменения в их сетке можно даже в отсутствие химического превращения или фазового перехода. Одними из наиболее распространенных способов влияния на геометрию водородных связей являются варьирование температуры и давления. Преимущество исследования водородных связей в кристаллической фазе заключается в том, что в качестве метода исследования непосредственно при варьировании внешнего воздействия можно

использовать монокристальный рентгеноструктурный анализ *in situ*. Это позволяет напрямую устанавливать зависимость между внешним воздействием, кристаллической упаковкой, геометрией водородных связей и в некоторых случаях – определенными физическими свойствами вещества.

Отклик водородных связей в кристалле на варьирование температуры или давления можно условно разделить на три вида. Первый – монотонные изменения в водородных связях в отсутствие структурных превращений (сжатие, растяжение изменение угла D-H...А). Второй – изменения в результате смены геометрии и относительной ориентации молекул при структурном превращении без разрыва существующих и образования новых водородных связей (сжатие, растяжение изменение угла D-H...А). Третий – образование новых водородных связей и/или разрыв существующих при структурном превращении (переключение, образование многоцентровых водородных связей и др.).

В настоящей Главе будут рассмотрены все перечисленные выше типы отклика водородных связей на внешние воздействия. В качестве объектов исследования выбраны вещества, представляющие интерес для изучения с разных точек зрения. На примере сольвата парацетамола с пиридином будет рассмотрено влияние введения в структуру пиридина на упаковку молекул парацетамола, сетку водородных связей и анизотропию деформации при охлаждении в сравнении с индивидуальными полиморфными модификациями парацетамола. На примере будет рассмотрено диметилглиоксимата никеля влияние давления на кристаллическую структуру с внутрикомплексной водородной связью, будет выполнено соотнесение изменение окраски комплекса под давлением со структурными изменениями. На примере смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой будет рассмотрено одинаковое влияние гидростатического сжатия и понижения температуры на кристаллическую структуру вещества. Низкотемпературная фаза и фаза высокого давления, обладающие одинаковой кристаллической структурой, получаются в результате изменения конформации молекул глутаровой кислоты с сохранением топологии каркаса водородных связей. На примере фазового перехода с сохранением монокристалла в

DL-аланиния будет обратимое моногидрате гидрооксалата рассмотрено переключение водородных связей под давлением. На примере дигидрата оксалата бис-DL-сериния будет рассмотрено обратимое разупорядочение кристаллической структуры с трехмерным каркасом водородных связей под давлением, приводящее к нарушению периодичности в одной из кристаллографических плоскостей.

3.1 Влияние охлаждения на кристаллическую структуру и водородные связи в сольвате парацетамола с пиридином

Парацетамол выступает В качестве одного наиболее широко ИЗ используемых модельных соединений. На его примере изучается не только [373,434–436], полиморфизм молекулярных кристаллов межмолекулярные взаимодействия [300,373,437], внутримолекулярные колебания отдельных функциональных групп [438–441], но и образование смешанных кристаллов и сольватов [378,442–449]. На момент написания диссертации, в Кембриджском банке структурных данных [418,419] насчитывалось более 30 структур многокомпонентных кристаллов на основе парацетамола. Несмотря на то, что пиридин выступает в роли акцептора с точки зрения образования водородной связи и должен хорошо связываться с молекулой парацетамола, до начала настоящей работы о сольвате парацетамола с пиридином ни в каких источниках не сообщалось. Впервые кристаллы данного сольвата были получены к.х.н. А.Г. Огиенко на основе моделирования фазовых диаграмм [9] И были предоставлены для рентгеноструктурного анализа. Изучение структуры такого сольвата представляет интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, пиридин является акцептором при образовании водородной связи, поэтому его связывание с парацетамолом может повлиять на перестроение сетки водородных связей по сравнению с индивидуальными полиморфными модификациями парацетамола. Во-вторых, так как зачастую именно водородные связи определяют стабильность кристаллической структуры, представляет интерес исследование влияния

варьирования температуры на их параметры и анизотропию деформации структуры. Сравнение строения и поведения кристаллических структур сольвата и индивидуальных полиморфных модификаций парацетамола поможет понять, как модифицирование сетки водородных связей и введение дополнительного компонента В структуру влияют на ee 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. Таким образом, в настоящей работе определялась кристаллическая структура сольвата, анализировалась молекулярная упаковка И отклик кристаллической варьирование структуры температуры. Результаты на сравнивались с доступными в литературе данными для индивидуальных полиморфных модификаций парацетамола I [450] и II [451]. Парацетамол-III нестабилен при нормальных условиях, его структура была определена только с помощью метода порошкового рентгеноструктурного анализа, поэтому сравнения с ним в данной диссертационной работе не приводится [436,452].



Рисунок 1. Независимая часть элементарной ячейки сольвата парацетамола с пиридином. Тепловые эллипсоиды соответствуют вероятности 50% при 200 К

Независимая часть элементарной ячейки сольвата парацетамола с пиридином состоит из двух молекул парацетамола и одной молекулы пиридина

(рисунок 1). Интересной особенностью этой структуры является то, что две независимые по симметрии молекулы парацетамола находятся в разных конформациях. Положение ацетамидных фрагментов по отношению к бензольным кольцам можно охарактеризовать торсионными углами С5А-С4А-N1А-С7А и С5В-С4В-N1В-С7В. При 275 К эти углы равны 1,0(3)° и $28,7(3)^{\circ},$ соответственно. Согласно квантово-химическим расчетам. изолированная молекула парацетамола плоская, любое изменение геометрии может быть связано с ионизацией молекулы [453]. В кристалле конформация молекулы может измениться как из-за частичной ионизации и образования новых [300,301], межмолекулярных взаимодействий так И из-за оптимизации кристаллической упаковки путем изменения геометрии молекулы [387]. Значения этих углов C-C-N-C в различных кристаллических структурах на основе парацетамола, по данным Кембриджской базы структурных данных CSD [418,419], варьируются в интервале от 1 до 49°. В индивидуальных полиморфных модификациях молекулы парацетамола не плоские, причем в ромбической модификации молекулы менее изогнуты [437,451], чем в моноклинной [441,450]. Таким образом, введение пиридина в кристаллическую структуру влияет на молекулярную геометрию парацетамола. Так как пиридин образует водородную связь с более плоской молекулой, то можно заключить, что упаковка и водородные связи оптимизируются именно за счет изменения конформации каждой второй молекулы парацетамола.

120

(a)





Рисунок 2. Фрагменты кристаллических структур и основные мотивы водородных связей сольвата парацетамола с пиридином (а), моноклинной модификации парацетамола (форма I, б) и ромбической модификации парацетамола (форма II, в). Стрелками показаны направления, соответствующие главным осям эллипсоидов деформаций структур при охлаждении (1 – минимальное, 2 – среднее, 3 – максимальное сжатие), и направления различных типов цепей водородных связей, образующих слои

Фрагменты кристаллических структур сольвата парацетамола с пиридином, а также индивидуальных полиморфных модификаций парацетамола I и II, представлены на рисунке 2. В сольвате присутствует три типа водородных связей, которые довольно сильно отличаются от водородных связей в индивидуальных полиморфных модификациях парацетамола. В индивидуальных полиморфных модификациях парацетамола гидроксильные группы действуют одновременно как доноры протонов, связываясь с группами С=О ацетамидных фрагментов, и как акцепторы протонов, образуя связь с группами N-H ацетамидных фрагментов. За счет этих водородных связей в кристаллической структуре образуются слои, состоящие из молекул парацетамола. В ромбической модификации парацетамола эти слои плоские, а в моноклинной – зигзагообразные. В сольвате парацетамола с пиридином такие водородные связи не образуются. Вместо них образуются водородные связи N-H...O=C; гидроксильные группы по-прежнему выступают в роли как донора, так и акцептора, образуя водородные связи с гидроксильными группами соседних молекул, и молекулами пиридина. Кристаллическая структура сольвата образована волнообразными двумерными слоями водородно-связанных молекул парацетамола, пустоты между которыми заполняются молекулами пиридина. Интересно отметить, что молекула пиридина при образовании водородной связи конкурирует за протон с более сильным акцептором, ацетамидным атомом кислорода молекулы парацетамола. Тем не менее, в сольвате образуется именно О-Н... N водородная связь с молекулой пиридина. Эта связь не является сильной по сравнению с О-Н...О из-за меньшей, чем у кислорода, электроотрицательности азота, поэтому данный сольват на воздухе с течением времени разлагается с образование пиридина и парацетамола.



Рисунок 3. Деформации в направлении главных осей эллипсоида деформации при различных значениях температуры. Ось 1, квадраты – минимальное, ось 2, круги – среднее, ось 3, треугольники – максимальное сжатие

Угол с кристаллографическими осями (°)					
	a (σ)	b (σ)	<i>с</i> (о)		
Ось 1	1,6(0,3)	90(0)	120,1(0,3)		
Ось 2	90(0)	0(0)	90(0)		
Ось 3	91,6(0,3)	90(0)	30,1(0,3)		

Таблица 24. Ориентация главных осей эллипсоида деформации относительно кристаллографических осей сольвата парацетамола с пиридином при охлаждении

Описанные выше изменения в кристаллической структуре и сетке водородных связей не могли не повлиять на анизотропию деформации структуры охлаждении сравнению индивидуальными полиморфными при ПО С модификациями парацетамола. Охлаждение сольвата до 100 К не приводит к структурным превращениям. Ориентация главных осей эллипсоида деформации относительно фрагментов структуры и кристаллографических осей представлена на рисунке 2 и в таблице 24. Деформации в направлении главных осей эллипсоида рисунке 3. Анизотропия деформации кристаллической представлены на структуры сольвата парацетамола с пиридином хорошо коррелирует с направлением водородно-связанных цепей молекул парацетамола, образующих деформация двумерные слои. Максимальная соответствует сжатию волнообразных слоев по типу «гармошки» и их скольжению относительно друг при этом она совпадает с направлением водородных связей друга, и N1B-H1B...O2A (-х, -у+1, -z) и 01A-H11A...N1S. В индивидуальных полиморфных модификациях парацетамола максимальное сжатие наблюдается в направлении, перпендикулярном слоям, образованным молекулами парацетамола, и соответствует их сближению. Наиболее жесткой при охлаждении структура сольвата является в направлении цепей молекул парацетамола C²₂(16), образованных водородными связями N1A-H1A...O2B (-x, y+1/2, -z+1/2) и O1B-H11B...O1A (-x+1, y-1/2, -z+1/2), а средняя сжимаемость наблюдается перпендикулярно волнообразным слоям. В индивидуальных полиморфных модификациях парацетамола и наиболее жесткое, и среднее по сжимаемости направления лежат в слое и соответствуют направлениям цепей, образованных водородно-связанными молекулами парацетамола, C²₂(6) и C¹₁(7) в моноклинной

модификации, и C¹₁(9) и C²₂(6) в ромбической модификации. В сольвате из-за введения пиридина в структуру изменяются конформации молекул парацетамола. Это приводит к образованию волнообразных слоев, которые легко деформируются по типу «гармошки» при охлаждении, в отличие от жестких слоев в индивидуальных полиморфных модификациях парацетамола, сжатие которых внутри слоя затруднено, и максимальная деформация структуры соответствует сближению слоев.

Расстояния между донором и акцептором в водородных связях при различных температурах, а также их относительная сжимаемость представлены на рисунке 4. Водородные связи, образованные гидроксильными группами, наименее подверженными деформации. Направление оказались связи O1B-H11B...O1A (-x+1, y-1/2, -z+1/2) коррелирует с наиболее жестким направлением в структуре. Несмотря на TO, ЧТО направление СВЯЗИ O1A-H11A...N1S соответствует максимальному сжатию кристаллической структуры и сама связь, как можно предполагать, слабее О-Н...О связи, при охлаждении она деформируется слабо. Это можно объяснить тем, что она не участвует в образовании структурных мотивов внутри слоев, строение которых в большой степени и определяют сжимаемость при охлаждении. Связи между гидроксильными группами молекул парацетамола являются сильными, поэтому температурному воздействию их длины подвергаются мало. Водородные связи, образованные группами N-H ацетамидных фрагментов, легко деформируются и дают вклад в максимальную деформацию кристаллической структуры.

На примере сольвата парацетамола с пиридином, использовавшегося в данной части работы в качестве модельного объекта, проиллюстрировано существование корреляции между изменениями в отдельных водородных связях и анизотропией деформации структуры при внешнем воздействии даже в отсутствие фазовых переходов. Как будет продемонстрировано в следующих Главах, такие данные интересны, в том числе, с точки зрения изучения протекания твердофазных химических реакций при различных температурах и изучении явления обратной связи, когда изменения в кристаллической структуре продукта могут влиять на твердофазное превращение. При наличии таких данных можно выявлять зависимость физического или химического свойства не только от структуры изучаемой фазы, но и от изменений в межмолекулярных взаимодействиях при варьировании температуры и давления.



Рисунок 4. Расстояния между донором и акцептором в водородных связях при различных температурах и их относительная сжимаемость

3.2 Влияние высоких давлений на кристаллическую структуру и водородные связи в диметилглиоксимате никеля (II)

Высокие давления широко применяются для получения новых соединений и материалов, изучения взаимосвязи структуры вещества с его свойствами, межмолекулярных взаимодействий и фазовых переходов [276]. изучения Координационные соединения в общем и комплексы переходных металлов в представляют отдельную частности группу веществ, ДЛЯ которых такие исследования представляют особый интерес [454-456]. Диметилглиоксимат никеля был впервые синтезирован Чугаевым в 1905 году [457,458] и может быть получен в виде тонкого порошка красного цвета, который плохо растворим в большинстве растворителей, в том числе и в воде, несмотря на то, что в данном

комплексе присутствуют две ОН-группы, способные образовывать водородные связи. Образование данного комплекса широко используется в аналитической химии для количественного определения никеля. Это вещество также привлекло внимание исследователей, работающих с высокими давлениями, так как его порошок, будучи помещенным в ячейку с алмазными наковальнями, способен изменять цвет при увеличении давления [459]. Это свойство диметилглиоксимата никеля использовалось для оценки давления до нескольких ГПа [460,461] до того, как с этой целью стал широко использоваться более удобный и точный метод, основанный на измерении флуоресценции рубина [413]. Тонкий слой порошка помещался в ячейку высокого давления, изменение окраски регистрировалось визуально при наблюдении на просвет [461]. Было отмечено, что для этого вещества в твердой фазе, в отличие от раствора, изменяется не только интенсивность полос поглощения в видимом диапазоне оптического спектра, но и вид спектра [462,463]. В связи с этим представляла интерес расшифровка кристаллической структуры диметилглиоксимата никеля при высоких давлениях. При нормальных условиях структура этого вещества была впервые определена в 1940 году [464], и переуточнена в 1953 году [465]. В этих моделях атомы водорода гидроксильных групп были равноудалены от атомов кислорода в образовавшихся внутрикомплексных водородных СВЯЗЯХ. Авторами предполагалось, что образование такой сильной симметричной водородной связи является одной из причин, по которым комплекс плохо растворим в воде. Это дополнительно подтверждалось тем, что частота валентных колебаний ОН-группы составляет ~1800 см⁻¹, что значительно ниже значений, которые можно ожидать для большинства «нормальных» водородных связей как в жидкой, так и в твердой фазе [466]. Значительное уменьшение частоты валентных колебаний связано с увеличением длины связи О-Н из-за сближения атомов кислорода, участвующих в образовании водородной связи (симметризацией О-Н..О водородной связи). Авторы этой же статьи обнаружили, что валентным колебаниям NO в ИК-спектре соответствует только одна полоса, что предполагает NO эквивалентность связей И. всех как следствие, симметричность

внутрикомплексных водородных связей О-Н...О. В 2003 году кристаллическая структура диметилглиоксимата никеля была расшифрована с более высокой точностью по данным монокристального рентгеновского дифракционного эксперимента, и эти данные не подтвердили предположенную ранее симметричность водородных связей О-Н...О [467].

Ранее методом рентгеновской дифракции с использованием порошкового образца были определены параметры и объем элементарной ячейки до давлений 7,4 ГПа [468]. Обнаружено, что при 7,4 ГПа образец претерпевает обратимый фазовый переход. О фазовых переходах при более низких давлениях не сообщалось, в том числе, и при давлении около 2 ГПа, при котором наблюдалось наиболее интенсивное изменение окраски [461]. Несмотря на то, что в работе [468] анизотропия деформации была определена кристалла, ланные рентгеновской дифракции на порошковом образце не позволили установить координаты атомов в структуре в исследованном интервале давлений. Таким образом, до настоящей работы взаимосвязь между координатами атомов и цветом диметилглиоксимата лавлений никеля В условиях высоких оставалась неизвестной. Это было обусловлено, в том числе, и сложностью получения монокристаллов. Таким образом, целью исследования диметилглиоксимата никеля 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.

Монокристаллы диметилглиоксимата никеля были получены магистрантом университета Эдинбурга Я. Брюс-Смитом. Совместно с ним же были выполнены и рентгеновские дифракционные исследования образца в условиях высоких давлений. Комплекс диметилглиоксимата никеля и фрагменты кристаллической структуры показаны на рисунке 5. Комплекс кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа симметрии кристалла – *Ibam*. В кристалле комплекс занимает позицию с симметрией 2/*m*, каждый атом никеля координирует четыре атома кислорода, при этом между ними образуются две

сильные водородные связи. Молекулы комплекса в кристалле располагаются вдоль кристаллографической оси *c*, совпадающей с направлением контактов Ni...Ni, образуя цепи, причем в соседних молекулах лиганды развернуты относительно друг друга вокруг контактов Ni...Ni на 90°. Молекулы из разных цепей, образующих кристаллическую упаковку, не связаны друг с другом водородными связями. Морфология кристалла соответствует кристаллической упаковке, кристаллы имеют форму призм, вытянутых вдоль кристаллографической оси *c*.



Рисунок 5. Молекулярная структура комплекса диметилглиоксимата никеля (a) и фрагменты его кристаллической структуры (б-г)

Так как в эксперименте использовался массивный малопрозрачный монокристалл, а не тонкий порошок образца, то изменения цвета комплекса не отслеживались. В исследованном интервале давлений для диметилглиоксимата никеля не наблюдалось структурных превращений. Зависимость относительной

кристаллографических объема сжимаемости кристалла ВДОЛЬ осей И элементарной ячейки кристалла от давления показана на рисунке 6. Основное сжатие наблюдалось вдоль кристаллографической оси с кристалла (~10 % при давлении 5,1 ГПа, что соответствует уменьшению объема на ~20 %), которая соответствует направлению цепей Ni...Ni структуре. контактов Вдоль кристаллографических осей *а* и *b* в исследованном интервале давлений наблюдалось меньшее сжатие, которое составляло ~5 %. Полученные в настоящей работе данные об анизотропии деформации кристалла согласуются с данными, опубликованными ранее [468].



Рисунок 6. Зависимость деформаций в направлении кристаллографических осей (a) и объемной сжимаемости диметилглиоксимата никеля (б) от давления

Необходимо отметить, что кривые $\Delta a/a(P)$ и $\Delta b/b(P)$ сближаются при давлении ~6 ГПа. Это связано, в первую очередь, с изменением характера деформации кристаллической структуры вдоль кристаллографической оси b, что наблюдается на графике в виде излома кривой $\Delta b/b(P)$ при давлении ~2 ГПа. Такой же, но менее выраженный излом при тех же значениях давления наблюдается для кривой $\Delta c/c(P)$. Изменение характера деформации можно объяснить, рассмотрев объем полостей в кристалле в исследованном интервале давлений. Фрагменты кристаллических структур с рассчитанными полостями для нескольких значений давления представлены на рисунке 7. Видно, что сжатие кристалла вдоль кристаллографической оси b приводит к исчезновению свободного пространства между метильными и гидроксильными группами соседних молекул. Это, как раз, объясняет уменьшение сжимаемости вдоль этого направления. Если при более низких значениях давления уменьшение объема можно было достичь путем заполнения свободного пространства, то при давлениях свыше ~2 ГПа это становится невозможно и дальнейшее сжатие требует уже изменения геометрии комплекса. То же самое касается и сжатия вдоль кристаллографической оси с. Сжатие вдоль этой оси в большей степени обусловлено сближением катионов никеля, чем заполнением свободных полостей, поэтому изменение характера зависимостей $\Delta c/c(P)$ не так выражено, как в случае $\Delta b/b(P)$. Данные наблюдения объясняют значительное изменение окраски комплекса при давлении порядка 2 ГПа [461]. За счет заполнения свободных полостей изменяется характер воздействия высоких лавлений на кристаллическую структуру и, как следствие, на геометрию комплекса и расстояние между катионами никеля. Это, по-видимому, и приводит к изменению энергии переходов $d\pi - \pi^*$ и $3d_{z^2} - 4p_z$, которые обуславливают цвет комплекса [468]. Уменьшение размеров полостей, В том числе, В направлении кристаллографических осей b и c также позволяет предположить, что фазовый переход при 7,4 ГПа, о котором сообщалось ранее [468], может быть связан с поворотом молекул вокруг контактов Ni...Ni для минимизации стерических напряжений между соседними лигандами, аналогично тому, что наблюдалось в случае карбонильных комплексов [469,470].

При увеличении давления в пределах точности эксперимента не наблюдается значительного изменения геометрии комплекса, комплекс остается жестким во всем исследованном интервале давлений. Зависимости длин связей Ni-N, N-O, а также водородных связей O-H...O от давления представлены на рисунке 8. Потенциальный интерес представляет возможность симметризации O-H...O водородной связи под давлением, как это наблюдалось ранее на примере ряда соединений [471–473]. В случае диметилглиоксимата никеля симметризация водородных связей под давлением может служить одной из причин, по которым изменяется окраска соединения. Качество дифракционных данных в условиях высоких давлений не позволяет напрямую оценить положение атома водорода.

Поэтому симметризацию водородных связей в данном случае можно выявить, анализируя расстояния N-O, которые должны выравниваться при симметризации водородной связи. Аналогичный способ применялся при анализе положения атома водорода в дигидрате щавелевой кислоты под давлением [474].



Рисунок 7. Полости в кристаллической структуре диметилглиоксимата никеля (II) при 0,2 ГПа (а) и при 4,5 ГПа (б)



Рисунок 8. Зависимость от давления длин связей Ni-N1 (а, открытые символы) и Ni-N2 (а, закрашенные символы), O1-N1 (б, открытые символы) и O2-N2 (б, закрашенные символы), водородных связей O1-H1...O2 (в)

Исходя из графиков, представленных на рисунке 8, видно, что длины связей N1-O1 и N2-O2 не изменяются в исследованном интервале давлений в пределах ошибки эксперимента. Это говорит о том, что ослабления связи O-H в гидроксильной группе и миграции протона вдоль водородной связи также не наблюдается. Детектирование симметризации водородной связи под давлением по изменению длин N-O связей может быть затруднено также в связи с

разупорядочением атома водорода по двум положениям, о котором сообщалось в [467]. Это должно приводить к незначительному разупорядочению и фрагмента N-O, которое должно проявляться в увеличении ошибки определения его координат и, как следствие, длины связи N-O. При симметризации водородной связи степень разупорядочения и ошибка определения длины связи N-O должны уменьшаться, чего в эксперименте не наблюдается. В пределах ошибки эксперимента не наблюдается изменения длины водородных связей O-H...O, что связано с тем, что эта водородная связь достаточно сильная и ее дальнейшее сжатие под давлением затруднено. Более того, квантово-химические расчеты, выполненные Е. Старе (Университет Любляны) показали, что с увеличением давления водородная связь O-H...O в диметилглиоксимате никеля должна становиться короче [7].

Таким образом, с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа удалось расшифровать кристаллическую структуру диметилглиоксимата никеля при давлениях до 5,1 ГПа. Можно заключить, что в исследованном интервале давлений изменение окраски диметилглиоксимата никеля не связано ни с симметризацией водородных связей в данном комплексе, ни со структурными превращениями. Значительное изменение окраски комплекса при давлениях порядка 2 ГПа соответствуют изменению анизотропии деформации кристалла в связи с заполнением свободных полостей в направлении кристаллографических осей *b* и *c*. 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 $d\pi$ - π * и $3d_{z^2}$ - $4p_z$, которые обуславливают цвет комплекса.

131

3.3 Исследование фазовых переходов в смешанном кристалле глицина с глутаровой кислотой при варьировании температуры и давления

Многокомпонентные кристаллы, привлекают внимание исследователей в различных областях. Пик исследований таких объектов пришелся на конец 2000-х и начало 2010-х годов. Многие из таких объектов представляют интерес с точки зрения их физических свойств [475,476]; информация, получаемая при изучении многокомпонентных кристаллов, используется при создании новых [477–479]. Одним из интенсивно изучаемых лекарственных форм типов являются многокомпонентных кристаллов кристаллы, содержащие аминокислоты, так как некоторые из них обладают нелинейно-оптическими свойствами [480] И представляют интерес с точки зрения создания фармацевтических многокомпонентных кристаллов [481].

Глицин является простейшей аминокислотой, и в Кембриджской базе данных существует несколько десятков многокомпонентных структурных кристаллов, в состав которых он входит [418,419]. Глутаровая кислота также служит одним из популярных компонентов смешанных кристаллов [418,419]. Большинство многокомпонентных кристаллов, в которые входят и дикарбоновые кислоты, и аминокислоты, являются солями. Смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой на момент начала данной работы был единственным известным многокомпонентным кристаллом глутаровой кислоты С аминокислотой, не являющимся солью. Глицин в нем представлен в виде цвиттериона, а глутаровая кислота не депротонирована. 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 [474,482–485].



Рисунок 9. Независимые части элементарных ячеек со схемой нумерации атомов и фрагменты кристаллических структур высокотемпературной (а) и низкотемпературной (б) фаз смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при 300 и 200 К, соответственно. На рисунке (в) показана смена конформации половины молекул глутаровой кислоты в результате фазового перехода при охлаждении

Независимые части элементарных ячеек со схемой нумерации атомов и фрагменты кристаллических структур смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой представлены на рисунке 9. При нормальных условиях вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии *P*2₁/*c*, независимая часть элементарной ячейки состоит из одной молекулы глутаровой кислоты и одного цвиттер-иона глицина. При охлаждении кристалла в интервале температур 225 – 200 К в кристалле наблюдается фазовый переход первого рода, сопровождающийся скачкообразными изменениями в параметрах и объеме элементарной ячейки (рисунок 10). В результате фазового перехода симметрия кристалла понижается, пространственная группа симметрии низкотемпературной фазы – *P*-1, изменение объема элементарной ячейки

133

составляет ~2,7 %. Обратный фазовый переход при нагревании кристалла между 225 250 K С при температурах И протекает уже помошью дифференциальной сканирующей калориметрии (эксперимент проводился к.х.н. В.А. Дребущаком) был установлен более точный интервал температур прямого и обратного фазовых переходов – 218-228 К. Наблюдаемый гистерезис и разброс температур фазового перехода в разных циклах нагрева/охлаждения характерен для фазовых переходов первого рода в твердых объектах из-за кинетических эффектов, обусловленных, в том числе, напряжениями на границе раздела между [2]. Наличие фазового перехода фазами подтверждается методом КР-спектроскопии. Понижение симметрии кристалла в результате фазового *P*-1 выражается с $P2_1/c$ на В увеличении перехода количества МОД, соответствующих решеточным колебаниям, а также расщеплении мод, соответствующих колебаниям карбоксильных и аминогрупп [2].



Рисунок 10. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой от температуры (*a* – круги, *b* – ромбы, *c* – треугольники)

В результате фазового перехода количество молекул в независимой части элементарной ячейки увеличивается в 2 раза. При этом топология сети водородных связей в кристалле не изменялась, разрыва существующих и образования новых водородных связей не наблюдалось, что типично для конформационных фазовых переходов, при которых не происходит разрыва водородных связей [395,486]. Необходимо отметить, что атом водорода в одной

из карбоксильных групп глутаровой кислоты находится в *транс*-положении по отношению к атому кислорода этой же карбоксильной группы. Для свободной карбоксильной группы такая конфигурация менее выгодна, так как в ней неподеленные электронные пары атомов кислорода находятся ближе друг к другу, чем в цис-положении. Тем не менее, в кристаллической структуре геометрия карбоксильной группы определяется в том числе и появлением направленных взаимодействий с соседними молекулами – водородных связей, и во всем исследованном интервале температур геометрия карбоксильной группы не изменяется, она остается в *транс*-положении. Это говорит о том, что образование и оптимизация направленных взаимодействий для данного кристалла более выгодно энергетически, чем оптимизация геометрии отдельно взятых молекул. Даже в результате фазового перехода не происходит перестройки сети водородных связей, а наблюдается лишь изменение конформации молекул глутаровой кислоты, поэтому можно заключить, что фазовый переход связан не с оптимизацией системы водородных связей, а с оптимизацией плотности упаковки за счет изменения геометрии молекул. Переноса протона с молекулы глутаровой кислоты на цвиттер-ион глицина не наблюдалось ни при фазовом переходе, ни при дальнейшем охлаждении кристалла вплоть до температуры 100 К.

Зависимость расстояния донор-акцептор в водородных СВЯЗЯХ OT температуры показана на рисунке 11. В результате фазового перехода из-за понижения симметрии кристалла вдвое увеличилось число независимых по симметрии водородных связей. Поэтому одной независимой по симметрии водородной связи в высокотемпературной фазе соответствует две независимых по симметрии водородных связи в низкотемпературной фазе. Тем не менее, разрывов существующих и образования новых водородных связей не наблюдалось. Во время фазового перехода при охлаждении наблюдалось скачкообразное увеличение длины, т.е. ослабление всех водородных связей, кроме двух -O4-H4...O1 (-x, 1/2+y, 1/2-z) и N1-H1B...O3 (1-x, -1/2+y, 1/2-z). Первая во время фазового перехода не изменялась, вторая – упрочнялась. Характер изменений в водородных связях до и после протекания фазового перехода практически не

изменялся, для всех водородных связей либо наблюдалось незначительное упрочнение при охлаждении, либо охлаждение вовсе не влияло на их длину. Наблюдаемые закономерности в изменениях водородных связей при охлаждении подтверждают, что фазовый переход связан с оптимизацией плотности упаковки молекул за счет изменения их конформации при сохранении существующей сетки межмолекулярных водородных связей.



Рисунок 11. Зависимость расстояния между донором и акцептором в O-H...O и N-H...O водородных связях. O-H...O: 1 - O4-H4...O1 (-x, 1/2+y, 1/2-z), 2 - O14-H14...O21 (1+x, -1+y, z), 3 - O24-H24...O11 (-1+x, y, z), 4 - O6-H6...O2 (1-x, 1-y, -z), 5 - O16-H16...O12 (1-x, 1-y, 2-z), 6 - O26-H26...O22 (1-x, 2-y, 1-z). N-H...O: 1 - N1-H1A...O5, 2 - N11-H11A...O15, 3 - N21-H21A...O25, 4 - N1-H1B...O3 (1-x, -1/2+y, 1/2-z), 5 - N11-H11B...O23 (1-x, 1-y, 1-z), 6 - N21-H21B...O13 (1-x, 1-y, 2-z), 7 - N1-H1C...O3 (x, 1,5-y, 1/2+z), 8 - N11-H11C...O23, 9 - N21-H21C...O13 (x, 1+y, z)

Исследование смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при гидростатическом сжатии выявило, что уже при повышении давления до 0,1 ГПа в кристалле наблюдается фазовый переход в фазу с пространственной группой симметрии *P*-1. Уточнение координат атомов показало, что кристаллическая структура фазы высокого давления соответствует кристаллической структуре низкотемпературной фазы, полученной при охлаждении кристалла (рисунок 12). Идентичность фаз была также подтверждена с помощью КР-спектроскопии [2].

Для смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой также было проведено сравнительное исследование анизотропии деформации при охлаждении и при гидростатическом сжатии. Ориентации главных осей эллипсоида деформации приведены в таблице 25 и на рисунке 12. Значения



Рисунок 12. Ориентация главных осей эллипсоида деформации относительно структурных фрагментов при охлаждении высокотемпературной фазы ($300 \rightarrow 225$ K, a), при охлаждении низкотемпературной фазы ($200 \rightarrow 100$ K, б), при гидростатическом сжатии фазы высокого давления ($0,1 \rightarrow 0,7$ ГПа, г). Наложение кристаллических структур низкотемпературной фазы при 200 K (зеленый) и фазы высокого давления при 0,1 ГПа (синий) представлено на фрагменте (в)

Таблица 25. Значения деформаций и ориентация главных осей эллипсоидов деформации относительно кристаллографических осей для смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой при охлаждении и при гидростатическом сжатии

Высокотемпературная фаза (охлаждение 300 → 225 K)					
	Деформация	Угол с осью, °			
		$+a(\sigma)$	$+\boldsymbol{b}\left(\sigma ight)$	$+c(\sigma)$	
Ось 1	-0,0008 (0,0001)	110 (1)	90 (0)	4 (1)	
Ось 2	-0,0030 (0,0001)	90 (0)	0 (0)	90 (0)	
Ось 3	-0,0050 (0,0001)	20 (1)	90 (0)	94 (1)	
Низкотемпературная фаза (охлаждение 200 → 100 K)					
	Деформация	Угол с осью, °			
		$+a(\sigma)$	$+\boldsymbol{b}\left(\sigma ight)$	$+c(\sigma)$	
Ось 1	-0,0025 (0,0002)	89 (2)	53 (3)	39 (3)	
Ось 2	-0,0045 (0,0002)	68 (6)	41 (4)	126 (4)	
Ось 3	-0,0057 (0,0002)	22 (6)	106 (5)	102 (4)	
Фаза высокого давления (гидростатическое сжатие $0,1 \rightarrow 0,7$ ГПа)					
	Деформация	Угол с осью, °			
		$+a(\sigma)$	$+\boldsymbol{b}\left(\sigma ight)$	$+c(\sigma)$	
Ось 1	-0,0044 (0,0002)	85,3 (0,9)	14,7 (0,8)	73,8 (0,8)	
Ось 2	-0,0130 (0,0001)	149 (1)	94,6 (0,9)	37 (1)	
Ось 3	-0,0192 (0,0002)	60,4 (0,9)	103,9 (0,8)	57,2 (0,9)	

деформаций при различных температурах и давлениях также приведены в таблице 25. Анизотропия деформации кристаллической структуры до и после фазового перехода при охлаждении отличается. Также отличаются анизотропия деформации низкотемпературной фазы при охлаждении и фазы высокого давления при гидростатическом сжатии. К сожалению, в эксперименте не удалось измерить параметры элементарной ячейки до точки фазового перехода при 0,1 ГПа, так как это было минимально возможное давление, достижимое в используемой ячейке с алмазными наковальнями. Тем не менее, исходя из разной деформации триклинной фазы анизотропии при охлаждении И при гидростатическом сжатии, можно заключить, что несмотря на идентичность фаз, дальнейшее уменьшение объема элементарной ячейки за счет сжатия или уменьшения температуры может привести к разным структурным превращениям. Похожая наблюдалась DL-цистеина, ситуация В случае для которого

низкотемпературная фаза и первая фаза высокого давления были идентичными, но при дальнейшем гидростатическом сжатии до более высоких давлений наблюдалась серия структурных превращений [487]. Ситуация, когда для низкосимметричного анизотропного кристалла фазы, полученные при понижении температуры и при повышении давления, идентичны, не является стандартной. В основном, даже при одинаковом изменении объема элементарной ячейки, охлаждение и увеличение давления приводят к образованию фаз с разной кристаллической структурой [488]. В случае изотропных (кубических) кристаллов, наоборот, следовало бы ожидать идентичности низкотемпературной фазы и фазы высокого давления, так как деформация структуры, по крайней мере до фазового перехода, происходит изотропно.

Таким образом, 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 до триклинной. Гидростатическое сжатие также приводит к фазовому переходу уже при давлении порядка 0,1 ГПа, причем структура фазы высокого давления полностью соответствует структуре низкотемпературной фазы. Данный объект является одним из немногих примеров среди анизотропных органических кристаллов, для которых низкотемпературная фаза и фаза высокого давления имеют одинаковую кристаллическую структуру. Показано, что фазовый переход сам по себе связан с оптимизацией плотности упаковки за счет изменения конформаций молекул, а не с оптимизацией сетки межмолекулярных водородных связей, так как в результате превращения большинство водородных связей становятся слабее и топология сети водородных связей в результате фазового перехода не изменятся.

3.4 Влияние высоких давлений на кристаллическую структуру моногидрата гидрооксалата DL-аланиния: фазовый переход и переключение водородных связей

Моногидрат гидрооксалата DL-аланиния является еще ОДНИМ представителем многокомпонентных кристаллов, содержащих аминокислоты. В отличие от объекта исследования, рассматривавшегося в предыдущем параграфе Главы, 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. В отличие смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой, в ОТ котором присутствовали только гетеромолекулярные контакты, в рассматриваемой соли аланина присутствуют и контакты между гидрооксалат-анионами. Независимая часть элементарной ячейки и фрагмент кристаллической структуры моногидрата 13. гидрооксалата DL-аланиния представлены на рисунке Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1/c$ Основными структурообразующими единицами служат цепи, образованные гидрооксалат-анионами, связанными между собой короткими водородными связями. Эти цепи, в свою очередь, связываются друг с другом не напрямую, а посредством водородных связей, образуемых с ними катионами DL-аланиния и молекулами воды.

Кристаллическая структура объекта была ранее расшифрована при низких температурах вплоть до 100 К, структурных превращений в нём обнаружено не было [178]. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления представлены на рисунке 14. При гидростатическом сжатии до давления 1,5 ГПа структурных превращений обнаружено не было, несмотря на то, что было достигнуто гораздо большее изменение объема (-7,2 %), чем то, которое наблюдалось для структуры при охлаждении до 100 К (-2,1 %, [178]). 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.



Рисунок 13. Независимая часть элементарной ячейки со схемой нумерации атомов (а) и фрагмент кристаллической структуры (б) моногидрата гидрооксалата DL-аланиния



Рисунок 14. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки моногидрата гидрооксалата DL-аланиния от давления

Несмотря на скачкообразные изменения параметров элементарной ячейки, основные структурообразующие мотивы и пространственная группа симметрии сохранились, при фазовом переходе кристалла разрыва существующих водородных связей не наблюдалось (рисунок 15). Тем не менее, было обнаружено водородных связей образованием ДВУХ переключение С трехцентровых водородных связей, N1-H1A...(O1W, O2) (1-х, 1-у, 2-z), и O1-H1...(O1W, O2 (1x, 1/2+y, 3/2-z)), вместо двух стандартных. Зависимость расстояний между донорными а акцепторными атомами, участвующими в образовании водородных связей, от давления представлены на рисунке 16. На большинстве зависимостей также наблюдаются скачкообразные изменения в точке фазового перехода. Две водородные связи, не участвующие в переключении при структурном превращении, N1-1B...O5 и O3-H3...O6 (x, -y+1/2, z-1/2), разрывов в зависимостях длины связи от давления не имеют. В этом случае цепи гидрооксалат-анионов, образованные связанными между собой короткими водородными связями O3-H3...O6 (x, -y+1/2, z-1/2), выступают в роли жесткого каркаса, и все структурные перестройки происходят в виде перегруппировки относительно слабо связанных катионов DL-аланиния и молекул воды. Несмотря на то, что в результате фазового перехода наблюдается скачкообразное изменение объема и оптимизация кристаллической упаковки, в отличие от смешанного кристалла глицина с глутаровой кислотой в данном объекте при структурном превращении наблюдается еще и реорганизация сетки водородных связей, заключающаяся в образовании новых трехцентровых водородных связей. Жесткость цепей гидрооксалат-анионов также объясняет стабильность кристаллической структуры при охлаждении. В этом случае переключение водородных связей не наблюдается, так как уменьшение объема не достигало тех значений, которые были достигнуты при гидростатическом сжатии.



Рисунок 15. Фрагменты кристаллических структур до (слева) и после (справа) структурного превращения. Водородные связи, задействованные в переключении, показаны зеленым цветом. Стрелками показаны направления главных осей эллипсоида деформации структуры при гидростатическом сжатии

Оптимизация межмолекулярных взаимодействий подтверждается И изменением анизотропии деформации кристалла после структурного превращения при дальнейшем сжатии. Ориентация главных осей эллипсоида деформации относительно структурных фрагментов и кристаллографических осей представлена на рисунке 15 и в таблице 26. Численные значения деформации для двух фаз низкого и высокого давления представлены в таблице 26. При сжатии кристалла до точки структурного превращения структура проявляет наибольшую жесткость в направлении, соответствующим деформации колец, соединяющих между собой цепи гидрооксалат-анионов и образованных водородно-связанными катионами аланиния и молекулами воды. Среднее по жесткости направление близко к направлению цепей гидрооксалат-анионов. При сжатии кристалла при давлениях выше точки структурного превращения направления этих осей взаимно Направление, изменяются. соответствующее цепям гидрооксалат-анионов, становится самым жестким. В свою очередь, направление, соответствующее деформации колец, образованных водородно-связанными катионами аланиния и молекулами воды, и в которых наблюдается переключение водородных связей, становится средним по жесткости. Таким образом, образование трехцентровых водородных связей привело к изменению анизотропии деформации, причем их



Рисунок 16. Зависимость расстояний между донорными а акцепторными атомами, участвующими в образовании водородных связей, от давления

образование способствовало более легкой деформации структуры В Направление соответствующем ИМ направлении. оси эллипсоида, соответствующее максимальной деформации, после фазового перехода не изменилось. Интересно отметить, что анизотропия деформации кристалла фазы низкого давления при охлаждении [178] была близка к анизотропии деформации фазы высокого давления после структурного превращения. При охлаждении направление, соответствующее относительно слабым водородным связям в

144
структуре, подвергалось наибольшей деформации, а направление, соответствующее цепям, образованным гидрооксалат-анионами, оставалось наиболее жестким.

Таблица 26. Значения деформаций и ориентация главных осей эллипсоидоа деформации относительно кристаллографических осей для моногидрата гидрооксалата DL-аланиния при гидростатическом сжатии

Фаза низкого давления (гидростатическое сжатие $0,0 \rightarrow 1,5$ ГПа)						
	Деформация	Угол с осью, °				
		$+a(\sigma)$	$+\boldsymbol{b}\left(\sigma ight)$	$+c(\sigma)$		
Ось 1	-0,002 (0,001)	33 (4)	90 (0)	81 (4)		
Ось 2	-0,0118 (0,0004)	123 (4)	90 (0)	9 (4)		
Ось 3	-0,05792 (0,00008)	90 (0)	0 (0)	90 (0)		
Фаза высокого давления (гидростатическое сжатие 2,4 → 5,4 ГПа)						
	Деформация	Угол с осью, °				
		$+a(\sigma)$	$+\boldsymbol{b}\left(\sigma ight)$	$+c\left(\sigma ight)$		
Ось 1	-0,0057 (0,0004)	123 (1)	90 (0)	6(1)		
Ось 2	-0,0368 (0,0009)	33 (1)	90 (0)	84 (1)		
Ось 3	-0,04283 (0,00006)	90 (0)	0 (0)	90 (0)		

Образование трехцентровых водородных связей в фазах высокого давления наблюдалось ранее [473], в том числе и в индивидуальных аминокислотах. Такие связи образовывались при структурных превращениях в глицине [489,490], DL-цистеине [487], L-серине [491–494]. В DL-серине такие связи образовывались и при монотонном гидростатическом сжатии кристалла в отсутствие структурных превращений, причем анизотропия деформации кристаллической структуры после образования трехцентровых водородных связей изменялась [313,491]. Можно заключить, что образование трехцентровых водородных связей стабилизирует структуру. В случае моногидрата гидрооксалата DL-аланиния при дальнейшем сжатии до 5,4 ГПа структурных превращений в фазе высокого давления не наблюдалось. Переключение отдельных типов связей с сохранением основного структурного каркаса является ОДНИМ ИЗ возможных типов структурных превращений, вызванных высокими давлениями. При таком превращении сильные водородные связи удерживают от разрушения основной структурообразующий каркас, кристалл деформируется без механического разрушения, и его форма и размер полностью восстанавливаются после сброса давления до атмосферного. Этот тип структурных превращений особенно интересен для объектов, которые являются потенциальными молекулярными материалами, так как межмолекулярные взаимодействия во многом определяют физические свойства разных фаз.

Рассмотренное 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. Образование нового типа водородных связей в структуре приводит как к оптимизации плотности упаковки, так и оптимизации водородных связей. Это объясняет значительное изменение анизотропии основных структурообразующих деформации структуры при сохранении мотивов.

3.5 Исследование устойчивости кристаллической структуры дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при гидростатическом сжатии

Еще одним представителем многокомпонентных кристаллов, содержащих аминокислоты, является дигидрат оксалата *бис*-DL-сериния. В отличие от соли аланина, рассмотренной в предыдущем параграфе, данное вещество обладает другой кристаллической упаковкой и отличается типами водородных связей, образующихся в структуре. Это связано с тем, что боковой радикал серина (-CH₂OH) содержит гидрофильную гидроксильную группу, которая может участвовать в образовании дополнительных водородных связей, выступая как в

146

качестве донора, так и в качестве акцептора водорода. В аланине же боковой радикал (-CH₃) участвовать в водородном связывании не может. Типы водородных связей и кристаллическая упаковка в целом влияют на стабильность и анизотропию деформации структуры при внешнем воздействии, поэтому сравнение отклика рассматриваемых солей серина и аланина на внешнее воздействие представляет интерес для изучения.

Независимая часть элементарной ячейки и фрагмент кристаллической структуры дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния представлены на рисунке 17. Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии – $P2_1/c$. В кристалле щавелевая кислота полностью депротонирована и существует в виде оксалат-анионов, молекулы серина протонированы и существуют в виде катионов сериния. Катионы сериния, оксалат-анионы и молекулы воды связываются друг с другом водородными связями с образованием трехмерного каркаса. Основные структурообразующие единицы в кристалле – это цепи двух видов, (1) – из водородно-связанных молекул воды и (2) – из водородно-связанных чередующихся катионов сериния и оксалат-анионов. Причем цепи (2), в свою очередь, делятся на два типа цепей, не зависимых по симметрии, но образованных идентичными водородными связями.

Как и рассмотренная соль аланина, дигидрат оксалата *бис*-DL-сериния был исследован ранее охлаждении, кристаллическая структура была при расшифрована вплоть до 100 К [178]. Под давлением не удалось установить кристаллическую структуру с точностью до координат атомов, однако удалось измерить параметры элементарной ячейки. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления представлены на рисунке 18. На зависимостях не наблюдается ни разрывов, ни скачкообразных изменений. Это позволяет заключить, что в условиях высоких давлений не наблюдается никаких значительных структурных превращений вплоть до 4,0 ГПа, кристаллическая структура в указанном интервале давлений стабильна. Визуальное разрушение кристалла также не наблюдалось.



Рисунок 17. Независимая часть элементарной ячейки кристалла дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния (а) и фрагменты кристаллической структуры (б, в). Стрелками показано направление главных осей эллипсоида деформации структуры при гидростатическом сжатии до 4,0 ГПа

148



Рисунок 18. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния от давления

Исходя из измеренных параметров элементарной ячейки, были рассчитаны значения деформаций в направлении главных осей эллипсоида деформации. Ориентация осей эллипсоида относительно кристаллографических осей и структурных фрагментов представлена в таблице 27 и на рисунке 17. Численные значения деформаций представлены в таблице 27. Исходя из этих данных видно, что для исследованного объекта анизотропия деформации кристалла при гидростатическом сжатии близка к анизотропии деформации при охлаждении [178]. Наиболее жесткие направления при гидростатическом сжатии. соответствующие главным осям 1 и 2 эллипсоида, были близки к направлению цепей, образованных чередующимися водородно-связанными катионами сериния Наиболее оксалат-анионами. легко деформируемое И направление, соответствующее оси 3 эллипсоида деформации было близко к направлению слабых связей N-H...O, образованных катионами сериния и молекулами воды.

Таблица 27. Значения деформаций и ориентация главных осей эллипсоида деформации относительно кристаллографических осей для дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при гидростатическом сжатии от атмосферного давления до 4,0 ГПа

	Деформация	Угол с осью, °		
		$+a(\sigma)$	$+\boldsymbol{b}\left(\sigma ight)$	$+c\left(\sigma ight)$
Ось 1	-0,0015 (0,0009)	30,7 (0,8)	90 (0)	122,4 (0,8)
Ось 2	-0,0532 (0,0004)	90 (0)	0 (0)	90 (0)
Ось 3	-0,081 (0,002)	59,3 (0,8)	90 (0)	32,4 (0,8)

Уже при 4,0 ГПа на дифракционной картине стали наблюдаться дополнительные максимумы рассеяния, а при увеличении давления выше 4,0 ГПа дифракционная картина, полученная от образца, значительно изменилась (рисунок 19). На дифракционной картине в плоскостях, содержащих векторы [010] и [001], стало наблюдаться сильное диффузное рассеяние, соответствующее разупорядочению в кристаллической структуре в плоскостях (100). Расстояние диффузного между полосами рассеяния соответствовало направлению кристаллографической оси a, значение параметра a при этом составило ~ 4,7 Å, то есть в направлении кристаллографической оси *а* периодичность структуры оказалась практически не затронутой. Наличие сильного диффузного рассеяния не позволило адекватно определить остальные параметры элементарной ячейки и проинтегрировать интенсивности рефлексов. Кристалл при давлениях выше 4,0 ГПа также изменился визуально (рисунок 20), в поляризованном свете стали границы раздела доменов кристалла, видны что подтверждает наличие значительных структурных изменений. Примечательно, что данное структурное превращение полностью обратимо. При сбросе давления до атмосферного структура монокристалла восстанавливается полностью, не наблюдается его разрушения или образования доменов с различной ориентацией.



Рисунок 19. Реконструкции слоев обратного пространства, содержащих векторы [010] и [001] (слева) и [010] и [100] (справа)



Рисунок 20. Фотографии кристалла дигидрата оксалата *бис*-DL-сериния при 1,3 ГПа (а), при 6,2 ГПа в поляризованном свете (б) и при 0,7 ГПа после снижения давления при разгрузке

Расшифровать структуру разупорядоченной фазы высокого давления не удалось, по характеру дифракционной картины и информации о кристаллической структуре при низких давлениях можно предположить, что разупорядочение наблюдалось из-за значительных изменений в сети водородных связей в плоскости кристалла (100). Из-за изменений в сети водородных связей в этой плоскости нарушалась периодичность кристалла, что приводило к появлению «полос» диффузного рассеяния на дифракционной картине.

Обратимое структурное превращение в дигидрате оксалата *бис*-DL-сериния служит интересным примером вызванного давлением процесса, при котором наблюдается частичное нарушение периодичности кристаллической структуры некоторых направлениях, полностью обратимое только В причем 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. Особенность объекта, описанного в настоящем параграфе, заключается в том, что под давлением кристаллическая структура обратимо превращается из упорядоченной фазы в частично разупорядоченную. При этом для превращений, протекающих при повышении давления, более характерен или переход из одной упорядоченной кристаллической фазы в другую упорядоченную фазу, или аморфизация [276,495].

3.6 Заключение к Главе 3

В настоящей Главе на примере избранных молекулярных кристаллов рассмотрены различные типы отклика водородных связей на внешние воздействия – варьирование температуры и давления. Почти во всех случаях удалось установить кристаллические структуры с точностью до координат атомов в исследованных интервалах температуры и давления (кроме разупорядоченной фазы высокого давления дигидрата оксалата бис-DL-сериния). На примере сольвата парацетамола с пирдином показано, что отклик водородных связей на температуры новую дополнительную информацию варьирование дает 0 межмолекулярных взаимодействиях в структуре и факторах, влияющих на анизотропию деформации кристалла при охлаждении даже в отсутствие структурных превращений. На примере диметилглиоксимата никеля показано, что изменение его окраски под давлением в отсутствие структурных превращений обусловлено не симметризацией или изменением геометрии водородных связей, а взаимосвязано с изменением характера воздействия высоких давлений на геометрию комплекса и расстояние между катионами никеля. На примере многокомпонентных кристаллов, содержащих аминокислоты, рассмотрены различные типы структурных превращений при гидростатическом сжатии. В зависимости от химического состава, строения кристалла и геометрии сетки водородных связей, наблюдалась преимущественная оптимизация плотности упаковки за счет изменения конформации молекул (смешанный кристалл глицина с глутаровой кислотой), или оптимизация межмолекулярных взаимодействий за счет образования новых или значительной перестройки сетки существующих водородных связей. Полученные данные об отклике кристаллических структур на внешние воздействия зрения направленного важны с точки получения многокомпонентных кристаллов и их фаз с заданными физико-химическими свойствами – молекулярных материалов, лекарственных форм, биоимитационных объектов. Понимание взаимосвязи между кристаллической структурой, межмолекулярными взаимодействиями и свойствами является критически важным при работе с такими системами и их практическом использовании.

Поэтому полученные данные об отклике кристаллических структур и водородных связей в них на внешние воздействия представляют интерес не только с точки зрения фундаментальной науки, но и с точки зрения их применения на практике. Благодаря тому, что такие направленные взаимодействия, как водородные связи, во многом определяют отклик структуры на любое внешнее воздействие, информацию о характеристиках отдельных водородных связей в кристаллической структуре можно также применить при изучении механического отклика кристаллов при структурных превращениях и химических реакциях. Конкретные примеры таких исследований будут рассмотрены в следующих Главах настоящей работы.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ ДАВЛЕНИЙ И 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 [124], 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 механическим образца СВЯЗЬ между откликом И его кристаллической структурой, анизотропией деформации при воздействии на кристалл и при варьировании внешних условий.

Наиболее удобными методами воздействия на кристаллическую структуру с экспериментальной точки зрения являются варьирование температуры и гидростатическое сжатие. С их помощью можно выявлять анизотропию деформации структуры, наличие фазовых переходов и получать новые полиморфные модификации. Варьирование температуры или давления также могут вызывать процессы, приводящие к механическому отклику кристалла или изменению его формы. Наиболее хорошо изучены кристаллы, для которых наблюдается механический отклик при облучении светом или при варьировании температуры. В англоязычной литературе такие явления получили названия *«photosalient/thermosalient effects»*, соответственно [124,496,497]. 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 28. На примерах этих объектов в настоящей Главе будет показано, каким образом данные о кристаллических структурах объектов исследования при варьировании температуры или давления могут помочь при изучении явления механического отклика в кристаллах или изменения их формы.

Таблица 28. Сводная информация об объектах исследования, рассматривающихся в настоящей Главе, и процессах, в результате которых для их кристаллов наблюдается макроскопический механический отклик

Тип	Процесс	Тип			
воздействия	ействия				
		отклика			
Нитропентааммиакаты кобальта (III) с общей формулой [Co(NH ₃) ₅ NO ₂]XY, где					
$XY = Cl(NO_3), Br_2$					
Облучение	Реакция твердофазной связевой изомеризации	«Прыжки»,			
видимым	(образование нитрито-комплекса)	изгиб,			
светом	$[Co(NH_3)_5NO_2]XY \xrightarrow{h\nu} [Co(NH_3)_5ONO]XY$	разрушение			
Кристаллогидраты оксалатов редкоземельных элементов с общей формулой					
$(P3Э)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, где $(P3Э)_2 = Sm_2$, Y_2 или SmY					
Нагревание	Частичная дегидратация	Изменение			
	$(P3\exists)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow{T} (P3\exists)_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O +$	формы			
	$+ 4H_2O$				
1,2,4,5-Тетрабромбензол, C ₆ H ₂ Br ₄					
Нагревание	Фазовый переход $\beta \xrightarrow{T} \gamma$	«Прыжки»,			
		разрушение			

4.1 Влияние гидростатического сжатия на кристаллические структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) и [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂. Связь с фотомеханическим эффектом

К числу наиболее изученных веществ, для которых наблюдается связевая изомеризация, сопровождающаяся механическим откликом кристалла, относятся комплексы кобальта (III) с общей формулой $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$, где X,Y = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻ [126,130–132,498]. Комплекс [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ был первым, в котором была обнаружена связевая изомеризация [499]. Его порошок изменял цвет при воздействии на него солнечного света за счет образования продукта изомеризации – $[Co(NH_3)_5ONO]XY$. Значительный механический отклик кристаллов в результате изомеризации был также обнаружен при исследовании кристаллов [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃), изначально ошибочно идентифицированных как [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ [126]. Кристаллы этого комплекса оказались очень удобными для работы, так как растут в виде удлиненных по одному из кристаллографических направлений брусков (или игл). При одностороннем облучении такого кристалла происходит его изгиб, растрескивание или наблюдаются «прыжки», при которых кристалл преодолевает расстояние, многократно превышающее его размер [6,126]. При достаточно малых размерах кристалла удается избежать его растрескивания в ходе реакции. Еще одной отличительной особенностью данного превращения является то, что оно протекает гомогенно, с образованием промежуточного твердого раствора NO₂-ONO форм комплекса, при этом не наблюдается образования зародышей и продвижения фронта реакции [126,133,500]. Эти факторы обуславливают большое количество работ по изучению фотоизомеризации, выполненных именно на примере этого комплекса. В частности, благодаря игольчатой форме кристаллов $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ и особенностям протекания фотоизомеризации, удалось не только описать изгибную деформацию количественно кристалла при фотоизомеризации [501], но и выявить влияние одноосного нагружения кристалла на протекание реакции [355].

Протекание твердофазного фотохимического превращения, в значительной степени, зависит от анизотропии механических свойств кристалла, которую создания гидростатического можно исследовать путем давления [130,133,136,137]. Ранее был проведен сравнительный анализ анизотропии деформации кристаллов [Co(NH₃)₅NO₂]XY (где XY = Cl₂, Br₂, Cl(NO₃)) при гидростатическом сжатии и при протекании реакции твердофазной связевой изомеризации на основе изменения параметров элементарных ячеек [139]. К сожалению, основные дифракционные эксперименты из-за значительных технических ограничений проводились с использованием порошкового образца, и при кристаллические структуры высоких давлениях до ~4 ГПа были расшифрованы только лля $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ с использованием монокристаллического образца [136,502]. В настоящей диссертационной работе расшифровать кристаллические удалось структуры комплексов [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) и [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ в условиях высоких давлений и продемонстрировать, какую дополнительную информацию, в том числе, для понимания природы механического отклика при фотоизомеризации, помогают получить эксперименты такого рода.

Комплекс $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой симметрии *Pnma*. Деформация в направлении осей элементарной ячейки кристалла $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ под давлением, фрагмент кристаллической структуры $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$, а также связь упаковки комплекса с формой кристалла показаны на рисунке 21. Зависимость деформации в направлении осей элементарной ячейки согласуется с данными, полученными с помощью порошковой рентгеновской дифракции и опубликованными ранее в работе [139]. При гидростатическом сжатии кристалл подвергается наибольшей деформации в направлении [010], которая составляет ~-10 % при давлении 4,8 ГПа. В то же время, при твердофазной связевой изомеризации это же направление является наиболее деформация – деформация при образовании ONO-формы составляет +3,5 % [132]. Исходя из этих данных можно оценить «внутреннее давление», которое возникает в структуре при изомеризации, в



Рисунок 21. Деформация в направлении осей элементарной ячейки кристалла [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) под давлением (а), фрагмент кристаллической структуры комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) (б), и связь упаковки данного комплекса с формой кристалла (в)

несколько ГПа. При таких величинах давления, как при гидростатическом сжатии, так и при твердофазной связевой изомеризации, значительным изменениям подвергаются межмолекулярные взаимодействия в кристалле, в первую очередь такие, как водородные связи. В кристаллах комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) в образовании водородных связей участвует, в том числе, NO₂-группа, которая становится координированной по атому кислорода при образовании нитрито-формы. Поэтому представляет интерес изучение жесткости и стабильности отдельных водородных связей, образованных NO₂-группой, а не только усредненная анизотропия деформации структуры, рассчитанная на основе

изменения параметров элементарной ячейки под давлением. Для детального анализа водородных связей требуется расшифровка кристаллической структуры при повышенном давлении.

Кристаллические структуры комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) были расшифрованы в интервале давлений от атмосферного до 4,8 ГПа. Всего в данном комплексе присутствует два вида водородных связей – N-H...О и N-H...Cl. Зависимости длин водородных связей (расстояния между донором и акцептором) от давления представлены на рисунке 22. В зависимости от типа водородной связи, ее длина изменялась на величину от 2 до 7 % при сжатии до 4,8 ГПа. Наибольший интерес представляют водородные связи, образуемые NO₂-группой, так как они претерпевают наибольшие изменения при смене координации с NO₂ на ONO в ходе твердофазной связевой изомеризации. Одна из этих связей, N2-H2B...O1 (-x+1/2, -y, z-1/2) является слабой по сравнению со второй, N3-H3B...O2 (x, y-1/2, -z+2), что сохраняется во всем исследованном интервале давлений. Можно заключить, что разная деформируемость водородных связей, образованных NO₂-группой, 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 $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ являлся единственным из семейства $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$ (где $XY = Cl_2$, Br_2 , $Cl(NO_3)$), для которого ранее была установлена структура нитрито-формы, образующейся при фотоизомеризации, по данным порошковой рентгеновской дифракции [133]. Кроме того, этот комплекс изоструктурен $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$, для которого на основе монокристальных

дифракционных данных были расшифрованы структуры при высоких давлениях [136,502]. Именно поэтому исследование [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ в условиях высоких представляло большой интерес. лавлений В настоящей работе удалось расшифровать кристаллическую структуру ЭТОГО комплекса ПО данным монокристальной рентгеновской дифракции при давлениях до 6,9 ГПа.



Рисунок 22. Зависимость расстояний между донором и акцептором в водородных связях в комплексе [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃). Обозначения водородных связей: (1) - N3-H3A...Cl1^v, (2) - N3-H3B...Cl1^{iv}, (3) - N2-H2B...Cl1, (4) - N2-H2C...Cl1^{iv}, (5) - N1-H1A...Cl1, (6) - N1-H1C...O3ⁱ, (7) - N2-H2B...O1ⁱⁱ, (8) - N2-H2A...O3, (9) - N3-H3B...O2^{vi}, (10) - N3-H3C...O3ⁱ, (11) - N1-H1C...O3ⁱⁱ, (12) - N3-H3C...O4ⁱⁱ. Коды симметрии: (i) x-1/2, y, -z+3/2; (ii) -x+1/2, -y, z-1/2; (iii) -x+1/2, y+1/2, z-1/2; (iv) -x+1/2, -y, z+1/2; (v) x-1/2, -y+1/2, -z+3/2; (vi) -x, y-1/2, -z+2

Структурная модель $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$, полученная при нормальных условиях, хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [135,427]. Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии *C2/c*. При увеличении давления до 6,0 ГПа кристаллическая структура сжималась анизотропно. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки от давления, представлена на рисунке 23 и хорошо согласуется с данными, полученными ранее для давлений ниже 4 ГПа [139]. В настоящей работе впервые определены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления в интервале от 4 до 6,9 ГПа, а также координаты атомов в интервале давлений от 1 атм до 6,9 ГПа. Направления главных осей эллипсоида деформации относительно фрагментов кристаллической структуры показаны на рисунке 24. Направления, отвечающие минимальному и среднему сжатию в плоскости (010),

меняются местами при 0,6 ГПа (рисунок 24). Деформация в этой плоскости приводила к вращению NO₂-группы вокруг связи Co-NO₂. Максимальное сжатие наблюдалось вдоль направления [010], совпадающего с направлением связи Co-NO₂. Это может быть связано с заполнением пустого пространства в кристаллической структуре между NO₂-лигандами и транс-NH₃-лигандами при давлениях ниже 6,0 ГПа. При дальнейшем увеличении давления структура без больше может сжиматься в ЭТОМ направлении значительного не скачкообразного вращения NO₂-группы и в кристалле наблюдается фазовый переход (см. обсуждение фазового перехода ниже).



Рисунок 23. Зависимости параметров элементарной ячейки от давления для [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂, полученные в настоящей работе (закрашенные символы), и для [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ (пустые символы), полученные в [136], для сравнения. Треугольником отмечено значение объема элементарной ячейки после фазового перехода

Данные о деформации кристаллической структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ при давлениях ниже 3,5 ГПа сравнивались с данными, полученными ранее для изоструктурного аналога [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ [136,139]. Анизотропия деформации для этих двух комплексов была похожей, но не идентичной (рисунок 25).

Направления максимального сжатия для этих двух объектов совпадают с направлением [010]. Незначительные различия в анизотропии деформации можно объяснить различным распределением пустот в структуре и различием в межмолекулярных взаимодействиях, возникающих в результате замещения анионов Cl⁻ на Br⁻. Для обоих соединений зависимость кристаллографического параметра a от давления не была монотонной, на ней наблюдался минимум при давлении ниже 1 ГПа (рисунок 23). Этот минимум связан как со сменой направлений средней и минимальной деформации, так и с различными способами заполнениями пустого пространства в кристаллической структуре в различных интервалах давления. Для этих объектов исследования наблюдалось вращение главных осей при увеличении давления при относительно низком давлении (рисунки 24 и 25).



Рисунок 24. Направления главных осей эллипсоида деформации кристаллов [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ в различных интервалах давления. Пунктирные стрелки показывают деформацию, соответствующую фазовому переходу между 6,0 и 6,9 ГПа

Между 6,0 и 6,9 ГПа в кристалле $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ наблюдается фазовый переход, хотя на кривой зависимости объема элементарной ячейки от давления (рисунок 23) не наблюдается значительного изменения тренда или разрыва. Изменение объема в результате фазового перехода составило ~ -1,5% (по сравнению с -20% в диапазоне давлений, предшествующем превращению). Монокристалл при превращении сохранился, но пространственная группа симметрии изменилась с *C*2/*c* на *Стст*. Упаковка катионов $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ и

анионов Br⁻ в ходе фазового перехода существенно не изменилась. Основное изменение в структуре было связано со скачкообразным вращением NO₂-группы (~ 31°). На зависимостях линейных деформаций в плоскости (010) (в которой происходит вращение нитрогруппы) от давления наблюдаются разрывы при фазовом переходе, в то время как для линейной деформации вдоль направления [010] таких разрывов не наблюдается и зависимость выглядит непрерывной. В результате скачкообразного вращения NO₂-групп основное сжатие во время фазового перехода происходит почти параллельно кристаллографической оси *с*. При этом максимальное сжатие до фазового перехода наблюдается вдоль оси *b*. Вращение NO₂-группы вокруг связи Co-NO₂ во время фазового перехода связано с заполнением пустого пространства в кристаллической структуре вокруг этой группы (рисунок 26).



Рисунок 25. Деформация в направлении главных осей эллипсоида деформации: главные оси 1, 2 и 3 обозначены квадратами, кругами и треугольниками, соответственно (а). Углы между кристаллографической осью *a* и главной осью 1 (квадраты), между кристаллографической осью *a* и главной осью 2 (круги) и между кристаллографическими осями *a* и *c* (треугольники). Данные, полученные для [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ в настоящей работе – закрашенные символы, данные для [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂, полученные в [136] – пустые символы



Рисунок 26. Полости в кристаллической структуре [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ при атмосферном давлении (а) и при 6,9 ГПа после фазового перехода

При протекании фотоизомеризации с образованием нитрито-формы, исходная кристаллическая структура $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ значительно расширяется направлении, перпендикулярном плоскости NO₂,-группы, незначительно B расширяется вдоль связи Co-NO₂ (ось b) и сжимается в направлении, проходящем через атомы кислорода NO₂,-группы. Пространственная группа симметрии при фотоизомеризации изменяется с C2/с на Стст [133]. Эти изменения очень перестройку структуры, похожи на которая является результатом индуцированного давлением фазового перехода в нитро-форме. Сравнивая $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ структуры фазы высокого давления co структурой $[Co(NH_3)_5ONO]Br_2$ при нормальных условиях, можно увидеть, что NO₂-группы в этих структурах, несмотря на разные способы координации, лежат в одной плоскости относительно связей Co-NH₃ в комплексном катионе. Сжатие исходной структуры, как и ее связевая изомеризация, способствует вращению нитрогруппы, и это может дать ключ к пониманию структурного механизма изомеризации. Можно заключить, что «внутреннее давление» в структуре при фотоизомеризации достигает нескольких ГПа, так как кристаллическая структура продукта (нитритоформы) с точностью до координации NO₂-группы сходна с ромбической фазой высокого давления [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ (рисунок 27). Различное относительное сжатие межмолекулярных водородных связей N-H...O, в образовании которых участвует NO₂-группа (рисунок 28), напрямую обуславливает возможность ее вращения в комплексном катионе, как и для изоструктурного [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ [136]. Также ранее было показано, что повышение давления ускоряет обратную реакцию нитрито-нитро изомеризации $[Co(NH_3)_5ONO]Br_2 \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$,

протекающей под воздействием температуры [182,367]. В дипломной работе А.С. Марчука, выполненной под руководством соискателя, было исследовано влияние деформации кристаллической структуры, вызванной гидростатическим сжатием, на реакцию фотоизомеризации комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂. Было показано, что кристаллы комплекса [Co(NH₃)₅ONO]Br₂ претерпевают структурное превращение при гидростатическом сжатии в интервале давлений 3,5 - 3,8 ГПа, а реакция фотоизомеризации не наблюдается при давлениях свыше 2 ГПа, так как при более высоких давлениях невозможно реализовать деформацию структуры, необходимую для получения нитрито-формы [Co(NH₃)₅ONO]Br₂ [503].



Рисунок 27. Фрагменты кристаллических структур [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ при нормальных условиях (а), при давлении 6,9 ГПа после фазового перехода (б), а также фрагмент кристаллической структуры [Co(NH₃)₅ONO]Br₂, полученной в результате фотоизомеризации (в) [133]



Рисунок 28. Зависимость расстояний N1(i)···O1 (круги) и N2(i)···O1 (треугольники) от давления для водородных связей (a) и обозначение атомов (б). Коды симметрии: (i) 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z, (ii) 1 - y, -1/2 + z. Данные, полученные для [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ в настоящей работе – закрашенные символы, данные для [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂, полученные в [136] – пустые символы

Структурные исследования изменений в кристаллических структурах, вызванных гидростатическим сжатием, интересны сами по себе. В случае соединений, подвергающихся гомогенным реакциям фотоизомеризации, значительным сопровождающимся механическим откликом кристалла, существует дополнительный интерес: изучение анизотропии взаимодействий в кристалле. Таким образом, можно учитывать анизотропный отклик системы на механические напряжения, вызванные как повышением давления, так и фотопревращением [124]. Для комплекса [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ показано, что структурные изменения при увеличении давления связаны с деформацией, вызванной твердофазной связевой изомеризацией, включающей вращение В случае [Co(NH₃)₅ONO]Cl(NO₃) в структуре наблюдалась нитрогруппы. значительная деформация вдоль одного и того же кристаллографического направления как при повышении давления, так и в ходе твердофазной фотоизомеризации. Несмотря на то, что в обоих случаях изменение объема было линейная деформация отрицательным, вдоль ЭТОГО направления была положительной в результате изомеризации [132], но отрицательной при

167

гидростатическом сжатии [139]. Это было причиной уменьшения квантового выхода при сжатии, несмотря на уменьшение молярного объема, которое возникает в результате реакции [355,501]. Это дополнительно подтверждает, что нельзя предсказать влияние внешнего воздействия (повышения давления) на твердофазную реакцию основываясь только на изменении объемов элементарных ячеек.

4.2 Исследование изомеров [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) / [Co(NH₃)₅ONO]Cl(NO₃) при варьировании температуры и разных степенях превращения

Ранее было опубликовано, что скорость фотоизомеризации комплексов $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$, где (X = Cl⁻, Br⁻, l⁻) в твердом состоянии существенно не изменяется даже при температурах жидкого азота [504] и жидкого гелия [505], энергия активации оценивалась в 100 кал/моль [505]. Это говорит о том, что сам переход в фотовозбужденное состояние фактически не является термически активированным. Поэтому необходимо рассматривать влияние температуры на фотоизомеризацию в кристаллическом состоянии, сосредоточив внимание на между скоростью фотоизомеризации и анизотропией деформации связи в результате изменения температуры (тепловое структуры, возникающей расширение при нагревании или сжатие при охлаждении). Особый интерес представляет сравнение влияния термически индуцированной деформации на кинетику фотоизомеризации с ранее изученным влиянием деформации. вызванной упругим изгибом [130,355,501]. Типичные значения линейной деформации в обоих случаях сопоставимы, но анизотропия деформации различна [6,134,139]. Другое важное отличие состоит в том, что равномерная тепловая деформация не создает макроскопических напряжений в кристалле, в отличие от изгиба при внешней нагрузке. Сравнение влияния двух типов деформаций на реакцию может дать лучшее представление о роли кристаллического окружения в протекании внутримолекулярной фотоизомеризации. Для данного сравнения необходимо, в первую очередь, получить детальные данные о кристаллической

структуре объекта исследования, [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃), при различных температурах.

Зависимость параметров элементарной ячейки и константы скорости фотоизомеризации от температуры представлены на рисунке 29. Константа скорости фотоизомеризации при различных температурах была измерена к.х.н. С.А. Чижиком и д.х.н. А.А. Сидельниковым [15]. При изменении температуры на 300 К константа фотоизомеризации изменяется менее, чем в два раза. Это не может соответствовать термически активированному процессу, поэтому должно быть связано только с влиянием тепловой деформации кристаллической структуры. Относительные изменения в скорости фотоизомеризации при изменении температуры сопоставимы по величине с таковыми при упругом изгибе под действием внешней нагрузки, если соответствующая деформация структуры имеет такой же порядок величины. Это дополнительно подтверждает гипотезу о большом вкладе деформации структуры в изменение скорости фотоизомеризации под воздействием температуры [15].



Рисунок 29. Зависимость параметров элементарной ячейки [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) и расстояния Cl...NO₃⁻ от температуры, а также зависимость константы реакции фотоизомеризации от температуры [15]

В случае с одноосным нагружением кристалла было логично искать константой фотоизомеризации корреляцию между И ОДНИМ ИЗ кристаллографических направлений (вдоль оси **b**) кристалла [130,131,355]. Это объяснить, деформации можно если учесть анизотропию структуры, возникающую в результате фотоизомеризации. В результате фотоизомеризации структура расширяется в направлении кристаллографической оси b, и, таким образом, сжатие вдоль этого направления под действием внешней нагрузки приводит к ингибированию реакции [130,131]. В случае с тепловой деформацией кристалла выбор такого направления, деформация вдоль которого особенно важна фотоизомеризации, не очевиден. для протекания Поскольку зависимость квантового выхода от деформации в экспериментах с внешним нагружением кристалла была линейной [130,355,501], также казалось логичным искать компоненты тензора деформации, которые линейно коррелируют со скоростью фотоизомеризации при варьировании температуры. Ясно, что для параметров элементарной ячейки только форма кривой a(T)напоминает форму температурной зависимости константы скорости фотоизомеризации. Несмотря на то, что существует качественная корреляция между изменением скорости реакции с одной стороны, и объемом элементарной ячейки или объемом полостей вокруг нитрогруппы, с другой стороны, их количественные изменения не являются линейно коррелированными (рисунок 30). Зависимости объема элементарной ячейки и объема полостей от температуры практически линейны (рисунки 29 и 30), в отличие от константы фотоизомеризации (рисунок 29).

Существование формальной корреляции между константой скорости реакции и деформацией структуры можно объяснить, используя концепцию реакционной полости [107,111,351,353,506]. Реакционная полость определяется как свободное пространство в кристалле, которое непосредственно окружает реагирующую молекулу или молекулярный фрагмент. Простейшее приближение состоит в том, чтобы считать реакционную полость жесткой (то есть не изменяющейся при протекании реакции) и искать корреляции между размером реакционной полости и скоростью реакции. Такой подход часто бывает полезен при сравнении ряда родственных соединений [107,131,506]. Если же деформация структуры является результатом изменения температуры, то скорость реакции коррелирует с изменениями вдоль кристаллографической оси а. Этот эффект можно объяснить, если рассматривать кристаллическую упаковку (рисунки 21 и 30). Логично начать анализ с рассмотрения NO₂-группы, которая непосредственно участвует в фотоизомеризации, и аминогруппами соседних комплексных катионов, которые ее окружают. Изменение расстояния между окружающими NO₂-группу и ближайшими к ней NH₃-лигандами (рисунок 31) качественно a(T)соответствует зависимости коррелирует виду И co скоростью фотоизомеризации, а также размером реакционной полости.



Рисунок 30. Объем пустых полостей около NO₂-группы в структуре [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃), полость и ее положение в структуре обозначены желтым цветом (а); фрагменты кристаллической структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) и относительное расположение анионов Cl⁻ и NO₃⁻ (б)



Рисунок 31. Зависимости расстояния между NH₃-лигандами, окружающими реакционную полость и NO₂-группу, от температуры, а также условное обозначение указанных на графиках расстояний

Наиболее близко коррелирует с константой фотопревращения расстояние между двумя анионами, окружающими NO₂-группу – Cl⁻ и NO₃⁻ (рисунки 29 и 30). Структурный механизм, лежащий в основе влияния параметра *a* и расстояния Cl⁻...NO₃⁻ (и NO₂...NH₃) на скорость реакции при рассмотрении термической деформации, можно интерпретировать с точки зрения взаимосвязи между решеточными колебаниями, электронным фотовозбуждением и движением NO₂-группы, что приводит к изменению его ориентации в кристаллической структуре и связывания с атомом кобальта. Стоит отметить, что ни в случае внешнего упругого сжатия, ни в случае тепловой деформации, скорость реакции не коррелирует с деформацией структуры вдоль кристаллографической оси *c* (рисунок 30). Вместо этого расширение структуры вдоль оси *c*, которое

наблюдается как при охлаждении (в настоящей работе), так и при упругом сжатии оси *b* [139], соответствует уменьшению скорости реакции.

Можно что первый заключить, различное на ВЗГЛЯД влияние макроскопической деформации на скорость фотоизомеризации при упругом сжатии и тепловой деформации, фактически обусловлено одними и теми же причинами. Это становится очевидным, если рассмотреть микроскопические напряжения, возникающими при переходе сложного катиона в возбужденное состояние при облучении. Макроскопическая тепловая деформация приводит к микроскопическому напряжению в возбуженном состоянии, в основном, вдоль кристаллографической оси *а*. В то же время, внешнее нагружение кристалла, приводит к микроскопическому напряжению в основном вдоль оси **b**. Вдоль кристаллографической оси С при ЭТОМ не возникает значительного микроскопического напряжения, поскольку В исходной кристаллической структуре имеется достаточное свободное пространство в этом направлении, которого достаточно для протекания фотоизомеризации.

Еше фактором, который ОДНИМ влияет на скорость реакции $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3),$ фотоизомеризации В монокристалле является так называемый эффект обратной связи [351,369,370,507,508]. Этот эффект связан с тем, что исходный реагент и продукт реакции, образуют в монокристалле твердый раствор, но при этом параметры элементарной ячейки у продукта и реагента к дополнительному искажению разные. Это приводит кристаллической структуры, которое, в свою очередь, влияет на кинетику фотопревращения. Для учета эффекта обратной связи необходимо, во-первых, выяснить зависимость параметров элементарной ячейки от степени превращения, а также зависимость деформаций, возникающих при фотопревращении, от температуры, так как продукт и реагент могут иметь разные коэффициенты теплового расширения.

Зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора $[Co(NH_3)_5(NO_2)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO_3)$ от концентрации $[Co(NH_3)_5ONO]Cl(NO_3)$ представлена на рисунке 32. Зависимость величин деформации в направлении

осей элементарной ячейки при фотоизомеризации при различных температурах представлена на рисунке 33.



Рисунок 32. Зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора [Co(NH₃)₅(NO₂)_x(ONO)_{1-x}]Cl(NO₃) от концентрации [Co(NH₃)₅ONO]Cl(NO₃)



Рисунок 33. Зависимость величин деформации при фотоизомеризации в направлении осей элементарной ячейки от температуры

Исходя из графиков видно, что для параметров элементарной ячейки *a* и *b* (*b* претерпевает максимальные изменения при фотоизомеризации), их

зависимость от концентрации линейна. Этого нельзя сказать о зависимостях для параметра c и объема элементарной ячейки. С другой стороны, скорость фотоизомеризации не коррелирует с изменением этих параметров. Наибольший интерес представляет зависимость для параметра b, так как его направление соответствует наибольшему измерению кристалла, и при создании кинетической модели фотопревращения. Полученные данные рентгеноструктурного анализа легли в основу количественной модели изгибной деформации кристалла при фотопревращении [20]. Модель была разработана к.х.н. С.А. Чижиком и д.х.н. А.А. Сидельниковым, она 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. на основе макроскопической деформации кристалла [20].

4.3 Исследование кристаллической структуры 1,2,4,5-тетрабромбензола при варьировании температуры. Связь с механическим откликом кристалла при фазовом переходе

1,2,4,5-Тетрабромбензол является одним из наиболее тщательно изученных соединений, для которых наблюдается механический отклик кристалла при фазовом переходе. Для таких объектов и процессов были предложены термины «thermosalient crystal» [497] и «thermosalient effect» (англ.) [124]. Этот эффект был описан во многих работах, хотя до сих пор его природа и механизм остаются до При конца не ясными. нормальных условиях стабильна *β*-фаза При 1,2,4,5-тетрабромбензола. нагревании кристаллы ЭТОГО вещества претерпевают фазовый переход первого рода, а результате которого образуется у-фаза, и этот процесс сопровождается «прыжками» кристаллов и/или их разрушением [152–157]. Кристаллические структуры 1,2,4,5-тетрабромбензола до и после фазового перехода изучались с помощью монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции [154,158,159], спектроскопическими методами [509-511]. Также измерялась акустическая эмиссия при фазовом переходе [512] и проводился кинематический анализ разлёта кристаллов при фазовом переходе

[156,157]. С помощью наноиндентирования была выявлена сильная анизотропия в механических свойствах «низкотемпературной» β -фазы [156]. На основании этих наблюдений одной предыдущих авторы ИЗ работ предположили, ЧТО механический отклик в кристаллах 1,2,4,5-тетрабромбензола наблюдается в двух последовательно реализующихся этапов: результате 1) накопление напряжений в результате фазового перехода, и 2) внезапная релаксация напряжений, приводящая к «прыжку» кристалла, который часто сопровождается его разрушением [156]. Предполагалось, что накопление большой анизотропной деформации при нагреве кристалла до фазового перехода обусловлено высокой упругостью кристаллов. При этом в результате фазового перехода граница раздела двух фаз проходит через весь кристалл за короткое время в определенном направлении, что заставляет кристалл двигаться, преодолевая расстояния, значительно превышающие его собственный размер [156]. Несмотря на то, что эта модель сама по себе очень привлекательна, она не объясняет, каким образом такое небольшое различие в кристаллических структурах низкотемпературной β и высокотемпературной у-фазы кристалла приводит к столь значительному механическому отклику, в результате которого наблюдаются «прыжки» кристалла на расстояния, значительно превышающие его размер.

Альтернативная модель была предложена на основе анализа Бриллюэновского рассеяния [511]. Одна из акустических мод показала значительное «смягчение» вблизи точки фазового перехода. Предполагалось, что это указывает на то, что переход обусловлен упругой неустойчивостью этой мягкой акустической моды [511]. В то время, как «мягкая мода» может объяснить механизм, по которому происходит сам фазовый переход, она, опять же, не объясняет механизм высвобождения значительной механической энергии.

Одним из объяснений такого феномена может быть существование промежуточной фазы с другой кристаллической упаковкой, через которую и происходит превращение $\beta \rightarrow \gamma$ при нагревании. Ранее было показано, что некоторые фазовые переходы, которые происходят между фазами со сходными кристаллическими структурами, происходят через промежуточную фазу, которая

существует в узком температурном интервале (не более 10 К). При этом кристаллическая структура промежуточной фазы довольно сильно отличается от кристаллических структур исходной фазы и продукта превращения [513,514]. В случае 1,2,4,5-тетрабромбензола кристаллические структуры β- и γ-фаз были уточнены ранее при единичных значениях температур до и после фазового перехода [156,158,159], но систематических структурных данных при варьировании температуры непосредственно до и сразу после фазового перехода в литературе представлено не было. Такие структурные данные могли бы дать однозначную информацию как об анизотропии деформации кристаллической структуры вблизи точки фазового перехода, так И 0 существовании промежуточных фаз для рассматриваемого превращения [16,514]. Несмотря на то, что в работе [154] были представлены данные порошковой рентгеновской дифракции при варьировании температуры, информация о координатах атомов в структурах отсутствовала. Именно этих поэтому В рамках данной диссертационной работы исследовалась кристаллическая структура 1,2,4,5-тетрабромбензола при варьировании температуры как вблизи точки фазового перехода, так и при протекании самого фазового перехода.

1,2,4,5-тетрабромбензола Для был выполнен монокристальный рентгеноструктурный анализ при варьировании температуры вблизи точки фазового перехода, в которой наблюдается механический отклик кристалла. Были получены дифракционные данные ОТ нескольких монокристаллов 1,2,4,5-тетрабромбензола при температурах от 273 до 343 К с шагом по температуре 10 К. В дифракционном эксперименте показано, что фазовый ИЗ низкотемпературной β-фазы В высокотемпературную у-фазу переход происходит между 303 и 313 К (рисунок 34), что немного ниже по сравнению с данными, опубликованными в [153,154,156,157] (316-321 К), но при этом согласуется с данными, представленными в работе [152] (307 К). Разница в наблюдаемых температурах фазового перехода может быть обусловлена как различной чистотой образца, так и наличием дефектов и разницей в скоростях нагрева. Рентгеноструктурный анализ не выявил наличия промежуточных фаз при

превращении $\beta \rightarrow \gamma$ при нагревании. Учитывая, что время сбора рентгеновских данных при одной температуре составляло ~ 15 часов, даже если промежуточная фаза существует, ее время жизни должно быть гораздо меньше этого значения. Необходимо отметить, что по ранее опубликованным спектроскопическим данным также не было выявлено никаких промежуточных фаз на временном интервале порядка минут [511].



Рисунок 34. Зависимости параметров элементарной ячейки 1,2,4,5-тетрабромбензола от температуры

Кристаллические структуры полиморфных модификаций двух 1,2,4,5-тетрабромбензола до и после фазового перехода, происходящего при нагревании, хорошо согласуются с литературными данными (рисунок 35) [154,158,159]. В настоящей работе использовалась установка осей элементарной ячейки, соответствующая пространственной группе симметрии P2₁/n. Исходя из анализа фрагментов кристаллических структур, можно заключить, что изменения в кристаллической упаковке в результате фазового перехода незначительны и практически незаметны визуально. Такие изменения практически не должны влиять на изменение межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре. Анализ расчетных карт нековалентных взаимодействий, выполненный Ph.D. А.А.Л. Михальчуком и Ph.D. К.А. Моррисон в университете Эдинбурга действительно, нековалентные взаимодействия подтвердил, что между

молекулами практически идентичны в β - и γ -фазах [21]. Поэтому сложно предсказать значительный механический отклик кристаллов данного вещества при фазовом переходе, основываясь только на кристаллической структуре исходной фазы и фазы, образующейся в результате фазового перехода. Кроме того, изменение объема, соответствующее фазовому переходу $\beta \rightarrow \gamma$, составило всего 0,3% (при нагреве от 303 до 313 K). Это значение более характерно для фазовых переходов, которые не сопровождаются заметным механическим откликом и гораздо меньше, чем типичные значения для процессов, для которых наблюдается механический отклик. Для превращений, сопровождающихся механическим откликом кристалла при нагревании или облучении, типичные изменения объема составляют несколько процентов и могут достигать значений более 10% ([157] и ссылки обзора [124]).



Рисунок 35. 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

В случаях относительно небольших структурных изменений причина механического отклика может заключаться в сильно анизотропной деформации структуры [124,148,156,515,516], поэтому для 1,2,4,5-тетрабромбензола был рассчитан тензор деформации при нагревании до, во время и после фазового перехода. Действительно, деформация, возникающая при фазовом переходе в 1,2,4,5-тетрабромбензоле, сильно анизотропная (таблица 29. рисунок 35). Направления главных осей эллипсоидов деформации как для β-, так и для γ-фаз близки друг к другу. Во всем температурном диапазоне направление наибольшего положительного теплового расширения (главная ось 3) совпадает с направлением кристаллографической оси b. Это соответствует деформации слоев 1,2,4,5тетрабромбензола, параллельных плоскости (101). Вращение главных осей 1 и 2 деформации В исследованном температурном эллипсоида интервале не превышает 5°. Направление главной оси 1 соответствует наибольшему отрицательному тепловому расширению и это направление близко к направлению кристаллографической оси *с*. Отрицательное тепловое расширение вдоль оси 1 вместе с положительным тепловым расширением вдоль оси 2 приводят к смещению слоев 1,2,4,5-тетрабромбензола параллельно плоскости (101) В направлении [-101] (рисунок 35).
Таблица 29. Значения деформаций кристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола при нагревании до, во время, и после фазового перехода, а также ориентация главных осей эллипсоида деформации по отношению к кристаллографическим осям исходной фазы. Все значения деформаций в случае нагревания β -фазы до фазового перехода, для фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ и для нагревания γ -фаз, рассчитаны по отношению к структурам при температурах 273, 303 и 313 К, соответственно

$273 \rightarrow 303$ К, β -фаза			Углы с кристаллографическими осями					
		(°)						
Деформация в		σ	а	b	С			
направлении главных								
oce	й эллипсоида							
Ось 1	-0,005881	0,000060	94,5(0,4)	90,0(0,0)	5,7(0,4)			
Ось 2	0,004479	0,000079	175,5(0,4)	90,0(0,0)	84,3(0,4)			
Ось 3	0,006546	0,000054	90,0(0,0)	180,0(0,0)	90,0(0,0)			
$303 \rightarrow 313$ К, фазовый переход $\beta \rightarrow \gamma$		Углы с кристаллографическими осями						
			(°)					
Деформация в		σ	а	b	С			
направлении главных								
осей эллипсоида								
Ось 1	-0,037384	0,000068	91,1(0,1)	90,0(0,0)	9,5(0,1)			
Ось 2	0,007898	0,000089	1,1(0,1)	90,0(0,0)	99,5(0,1)			
Ось 3	0,032907	0,000059	90,0(0,0)	0,0(0,0)	90,0(0,0)			
313 → 343 К, γ-фаза			Углы с кристаллографическими осями					
			(°)					
Деформация в		σ	а	b	С			
направлении главных								
осей эллипсоида								
Ось 1	-0,004578	0,000079	90,4(0,5)	90,0(0,0)	10,3(0,5)			
Ось 2	0,004285	0,000100	179,6(0,5)	90,0(0,0)	79,7(0,5)			
Ось 3	0,006248	0,000066	90,0(0,0)	180,0(0,0)	90,0(0,0)			

Несмотря на то, что ориентации главных осей эллипсоида деформации до, после и во время фазового перехода практически одинаковы, численные значения деформации (рисунок 36). Анализируя различны неинкрементные И инкрементные значения деформации кристалла (т.е. деформации между текущей температурной точкой и 273 К, и деформации между текущей и предшествующей температурными точками) в направлении главных осей эллипсоида деформации, удалось выявить увеличение коэффициентов теплового расширения кристалла вблизи точки фазового перехода при нагревании. Это согласуется с ранее опубликованными данными анализа бриллюэновского [511]. рассеяния Абсолютные значения деформации в момент фазового перехода при нагревании с 303 до 313 К примерно в 14 раз выше в направлении главной оси 1, примерно в 5 раз выше в направлении главной оси 2 и примерно в 13 раз выше в направлении главной оси 3 по сравнению с соответствующими значениями деформации, достигнутыми при нагревании с 293 до 303 К до фазового перехода (рисунок 36). Чтобы достичь тех же значений структурной деформации без фазового перехода, необходимо было бы нагреть кристалл до температур порядка 370-420 К. Такая анизотропная деформация в результате фазового перехода типична ЛЛЯ наблюдается материалов, которых механический ДЛЯ отклик [124,148,156,515,516]. После протекания фазового перехода с ростом температуры структура вновь становится более жесткой. Коэффициенты теплового расширения кристаллических структур как β-, так и γ-фаз, максимальны при температурах, близких к точке фазового перехода.

При исследовании кристаллов 1,2,4,5-тетрабромбензола методом рентгеноструктурного анализа был обнаружен 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. О подобной задержке также сообщалось в работе [156]. В экспериментах, проведенных в рамках данной диссертационной работы, задержка времени отклика могла составлять порядка 15 часов, то есть порядка времени сбора дифракционных данных для кристалла при одном значении температуры. Такого эффекта можно ожидать, если домены каждой фазы сосуществуют в одном кристалле вблизи температуры перехода. Гипотеза о том, что механический отклик может быть связан с образованием полидоменной структуры, содержащей как исходную β -, так и γ -фазу, обсуждалась ранее. Это косвенно подтверждалось тем фактом, что механический отклик становится менее выраженным и практически исчезает при циклическом нагреве и обратном охлаждении, когда кристалл несколько раз претерпевает превращение $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ [157].



Рисунок 36. Неинкрементные (а) и инкрементные (б) деформации (т.е. деформации между текущей температурной точкой и 273 К, и деформации между текущей и предшествующей температурными точками) в направлении главных осей эллипсоида деформации кристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола при варьировании температуры. Главные оси эллипсоида деформации 1, 2 и 3 показаны в виде квадратов, кругов и треугольников, соответственно

Деформация кристаллической структуры 1,2,4,5-тетрабромбензола при фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$ в направлении главной оси 2 эллипсоида деформации близка к нулю и является низкой по сравнению с деформацией в направлении главных осей 1 и 3. Значения деформаций в направлении осей 1 и 3 при этом противоположны по знаку. В работах [161,517–519], предполагалось, что подобные фазовые переходы, сопровождающиеся механическим откликом, имеют

деформаций, мартенситную природу, И характер выявленный для 1,2,4,5-тетрабромбензола в настоящей работе, полностью согласуются с этим предположением. Ситуация, когда рост новой фазы (в случае настоящего исследования – у-фазы) останавливается из-за напряжений, возникающих на границе раздела между исходной фазой (β-) и фазой продукта (γ-), типична для мартенситных превращений [351]. Следовательно, одно из объяснений задержки механического отклика относительно структурного превращения состоит в том, что изначально фазовый переход при нагревании протекает не полностью, и в кристалле остаются включения исходной низкотемпературной β -фазы. Принимая во внимание сильное сходство β - и γ -фаз с точки зрения структуры, остатки *β*-фазы могут быть не детектируемы с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа, особенно если она сохраняется только в виде небольших включений в кристалле, по сравнению с объемом продукта – у-фазы. В этом случае полное превращение кристалла из такого «метастабильного» высоконапряженного состояния в чистую у-фазу может быть завершено позднее, например, при более высоких температурах или при более длительной выдержке кристалла при той же температуре. Сильный механический отклик, происходящий при завершении фазового перехода, будет обуславливаться выделением энергии, накопленной на границах раздела между доменами β -фазы и у-фазы.

Такое сосуществование двух фаз в одном кристалле особенно вероятно, учитывая малый выигрыш в энергии при фазовом переходе. Он составляет 2,3 кДж/моль для парных межмолекулярных взаимодействий, согласно расчетам, проведенным Ph.D. A.A.Л. Михальчуком и Ph.D. К.А. Моррисон в университете Эдинбурга [21]. При этом тепловой эффект фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ составляет 335±45 Дж/моль, согласно [152]. Сосуществование доменов β - и γ -фаз вблизи точки фазового перехода в одном кристалле приводит к неизбежному наличию границ раздела фаз, на которой возникают напряжения. Исходя только из кристаллических структур β - и γ -фаз нельзя ожидать, что такие напряжения будут значительными, так как кристаллические структуры этих двух фаз очень похожи. Однако расчеты, выполненные для β - и γ -фаз 1,2,4,5-тетрабромбензола Ph.D. А.А.Л. Михальчуком и Ph.D. К.А. Моррисон в университете Эдинбурга, показали, что решеточные колебания двух фаз 1,2,4,5-тетрабромбензола отличаются друг от друга очень сильно (рисунок 37, [21]). Исходя из представленных данных, можно заключить, что напряжения на границе раздела двух фаз могут возникать не только из-за структурных различий. Разница в колебательных состояниях фаз будет приводить возникновению граничащих к дополнительных динамических напряжений как на границе раздела фаз, так и во вновь увеличиваться образованной у-фазе, которые будут только при росте температуры. Основываясь на приведенных выше данных, можно предложить механизм возникновения усовершенствованный механического отклика в 1,2,4,5-тетрабромбензола. Механический кристаллах отклик возникает следующим образом: (1) «смягчение» акустической моды при нагревании [511] 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 у-фазе, (3) быстрая и согласованная релаксация этих напряжений приводит к завершению фазового перехода и значительному механическому отклику. Таким образом, механический отклик является не прямым следствием самого фазового перехода, а его «побочным продуктом». Смягчение одной из акустических мод, наблюдаемое с помощью бриллюэновской спектроскопии [511], обуславливает фазовый переход $\beta \rightarrow \gamma$, а накопление напряжений и их релаксация служат причиной механического отклика.



Рисунок 37. Расчетные решеточные колебания для кристаллов β- (снизу) и γ-фаз (сверху) 1,2,4,5-тетрабромбензола. Пунктирные линии соединяют сохраняющиеся при фазовом переходе колебательные моды [21]

Помимо эксперимента при варьировании температуры, для кристаллов 1,2,4,5-тетрабромбензола был выполнен эксперимент по изучению влияния варьирования гидростатического давления в интервале от атмосферного до 3,7 ГПа на кристаллическую структуру, что позволило напрямую измерить жесткость кристаллической структуры в отдельных направлениях. В ряде точек при различных давлениях на основании дифракционных данных были определены параметры элементарной ячейки и рассчитаны деформации в направлении главных осей эллипсоида деформации, установлены координаты атомов. Структурных превращений в исследованном интервале давлений не наблюдалось. Фрагменты кристаллических структур 1,2,4,5-тетрабромбензола при гидростатическом сжатии и зависимости деформаций от давления представлены на рисунках 38 и 39. Значения деформаций при увеличении давления с атмосферного до 3,7 ГПа представлены в таблице 30.



Рисунок 38. Фрагменты кристаллических структур 1,2,4,5-тетрабромбензола при нормальном давлении (светло-серый цвет) и 3,7 ГПа (темно-серый цвет). Стрелки показывают наиболее легко деформируемое (главная ось 1) и наиболее жесткое (главная ось 3) направления в кристаллической структуре. Направления 1а и 1б соответствуют направлениям деформации структуры при увеличении давления с атмосферного до 0,4 ГПа и до 3,7 ГПа, соответственно



Рисунок 39. Деформации в направлении главных осей эллипсоида деформации кристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола при гидростатическом сжатии (а) и зависимость угла, образуемого кристаллографической осью *а* и главной осью 1 эллипсоида деформации от давления (б). Главные оси эллипсоида деформации 1, 2 и 3 показаны в виде квадратов, кругов и треугольников, соответственно

0,0 → 0,4 ГПа			Углы с кристаллографическими осями,			
			(°)			
Деформация в		σ	а	b	С	
направлении главных						
осей эллипсоида						
Ось 1	-0,031073	0,000254	82,0 (0,7)	90,0 (0,0)	18,5 (0,7)	
Ось 2	-0,017269	0,000149	8,0 (0,7)	90,0 (0,0)	108,5 (0,7)	
Ось 3	0,006827	0,000195	90,0 (0,0)	0,0 (0,0)	90,0 (0,0)	
0,0 → 3,6 ГПа			Углы с кристаллографическими осями,			
			(°)			
Деформация в		σ	а	b	С	
направлении главных						
осей эллипсоида						
Ось 1	-0,105063	0,000251	36,2 (0,4)	90,0 (0,0)	65,4 (0,4)	
Ось 2	-0.075870	0.000271	53.8(0.4)	90.0 (0.0)	155.4(0.4)	

90,0 (0,0)

0.0(0.0)

90.0 (0.0)

0,000252

-0.022063

Ось 3

Таблица 30. Значения деформаций кристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола при гидростатическом сжатии до 3,6 ГПа, а также ориентация главных осей эллипсоида деформации по отношению к кристаллографическим осям

При увеличении давления изменяется ориентация главных осей эллипсоида деформации (рисунок 38, таблица 30). При низких давлениях сжатие кристаллической структуры обусловлено уменьшением расстояния между слоями, параллельными плоскостям (101) и образованными молекулами 1,2,4,5-тетрабромбензола, и скольжением этих же слоев относительно друг друга. При более высоких давлениях составляющая скольжения отсутствует. Таким образом, деформация кристаллической структуры при сжатии при низких (до ~1 ГПа) сильно анизотропная, давлениях С положительными И отрицательными коэффициентами сжимаемости, и схожа с деформацией, вызываемой фазовым переходом нагревании, при сопровождающимся механическим откликом кристалла. При более высоких давлениях (свыше ~1 ГПа) структура сжимается анизотропно по всем направлениям главных осей эллипсоида деформации, аномалий в зависимостях величин деформаций от

давления не наблюдается. Наиболее жесткое направление в структуре при гидростатическом сжатии соответствует 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 ~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.

Таким образом, использование монокристального рентгеноструктурного анализа при варьировании температуры позволило выявить увеличение значений коэффициентов теплового расширения 1,2,4,5-тетрабромбензола вблизи точки фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ при нагревании. Это явление согласуется с наблюдаемым уменьшением частоты некоторых решеточных колебаний вблизи точки фазового перехода, что объясняет саму возможность протекания фазового перехода. Задержка механического отклика кристалла по отношению к самому фазовому переходу объясняется мартенситным механизмом превращения, благодаря образуется промежуточное напряженное которому состояние кристалла, в котором сосуществуют домены исходной β - и высокотемпературной у-фазы. Расчетные методы показали, что несмотря на схожесть кристаллических структур этих двух фаз, их решеточные колебания значительно отличаются, что может обуславливать возникновение дополнительных динамических напряжений как на границе раздела β - и γ -фазы, так и в фазе продукта – γ -фазе. Накопление напряжений и их релаксация при завершении фазового перехода служат главной причиной механического отклика. Благодаря исследованию кристаллов 1,2,4,5-тетрабромбензола в условиях высоких давлений удалось выявить наиболее жесткое направление в кристалле, которое совпадает с направлением, претерпевающим наибольшую деформацию в результате фазового перехода при нагревании, что дополнительно подтверждает возможность преобразования энергии, высвобождающейся при фазовом переходе, в механическую работу.

189

4.4 Влияние размера катиона металла на анизотропию деформации Sm₂(C₂O₄)₃·10H₂O, Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O и SmY(C₂O₄)₃·10H₂O. Связь с кристаллическими структурами продуктов дегидратации индивидуальных солей и возможностью дегидратации под давлением

Оксалаты редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в различных областях химического синтеза, от металлургических процессов [520,521] до производства катализаторов [522,523]. Различные кристаллогидраты оксалатов РЗЭ, имеющие общий состав (РЗЭ)₂(C₂O₄)₃·хH₂O, можно получить путем кристаллизации из водного раствора при различных условиях осаждения [524]. Даже если кристаллогидраты разных редкоземельных элементов изоструктурны, при разложении они могут давать продукты одного и того же химического состава, но с различной кристаллической упаковкой. Это было продемонстрировано при исследовании дегидратации Sm₂(C₂O₄)₃·10H₂O И Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O. До начала данной работы однозначная информация 0 кристаллических структурах $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, определенных с помощью метода монокристальной рентгеновской дифракции, в литературе отсутствовала. Ранее сообщалось, что $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ образуются в качестве промежуточных продуктов при термическом разложении декагидратов, но кристаллические структуры этих соединений также не изучались [525-531]. Для получения однозначной информации о координатах атомов в кристаллических структурах данных объектов, в настоящей работе был проведен монокристальный рентгеноструктурный анализ. Исходные декагидраты И продукты их дегидратации – гексагадраты, 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 [16,17]. Результаты расшифровки кристаллических структур дека- и гексагидратов опубликованы в работах [16,17].



Рисунок 40. Фрагменты кристаллических структур $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, изоструктурного $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (a), $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, изоструктурного моноклинной модификации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, образующейся при дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ в квазиравновесных условиях (б), триклинной модификации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, образующейся при дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ на воздухе (в)

Фрагменты кристаллических структур $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и продуктов их дегидратации (гексагидратов) представлены на рисунке 40. Обнаружено, что при дегидратации исходных декагидратов на воздухе, продукты их дегидратации $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ обладают разными кристаллическими структурами. Пространственная группа симметрии $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O - P2_1/c$, основной структурной единицей являются слои, образованные металл-оксалатно-водными шестичленными кольцами, имеющими прямоугольную форму. Пространственная группа симметрии $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O - P-1$, основной структурной единицей являются слои, образованные металл-

оксалатно-водными шестичленными кольцами, имеющими форму искаженного Необходимо шестиугольника. отметить, что В случае дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ не на воздухе, а в квазиравновесных условиях, при высоком давлении паров воды или в силиконовом масле, в качестве продукта образуется моноклинная модификация $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O_5$, изоструктурная описанному выше $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ [17]. Также благодаря совместному применению монокристального рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии к.х.н. А.А. Матвиенко удалось показать, что разложение $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ с образованием $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ является первым примером мартенситного превращения при дегидратации [16].

Эти примеры показывают, что размер и природа атома металла может оказывать существенное влияние на протекание превращения в твердом состоянии. Причиной этого может быть возникновение в ходе реакции различных механических напряжений в кристалле, приводящих к накоплению значительной энергии. Релаксация таких напряжений при дегидратации может вызывать изменения формы кристалла, искажение структуры, а также фото-И термоиндуцированный механический отклик [6,107,124,126,351]. Структурные изменения, соответствующие химической реакции в твердом состоянии, сильно зависят от механических свойств кристалла, которые могут различаться даже для изоструктурных и химически идентичных веществ, например, из-за разного объема и распределения пустот в кристаллической структуре и разных межмолекулярных взаимодействий. Одним из наиболее эффективных методов анализа отклика кристаллической структуры на механические напряжения является изучение поведения вещества при гидростатическом сжатии. При этом можно проследить за изменениями в параметрах и объеме элементарной ячейки, сжимаемостью, анизотропией деформации структуры и определить наличие структурных фазовых превращений, которые могут протекать при нагружении кристалла [276]. Поэтому кристаллические структуры изоструктурных кристаллов $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 1:1 И И ИХ твердого раствора $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ были изучены при гидростатическом сжатии в рамках данной

диссертационной работы. Особое внимание уделялось влиянию замещения катиона металла на объемную сжимаемость, анизотропию деформации структуры и и структурные превращения.

Значения параметров и объема элементарной ячейки в зависимости от давления показаны на рисунке 41. Объем элементарной ячейки солей на основе Sm, Sm/Y и Y при нормальных условиях составляет 990,3(3), 965,5(2), 954,0(4) Å³, соответственно. Согласно правилу Вегарда [532], объем элементарной ячейки твердого раствора с равным количеством катионов иттрия и самария должен составлять 972,2(7) Å³, тогда как фактическое значение ниже на $\sim 0,7\%$. Параметры элементарной ячейки для твердого раствора также меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из правила Вегарда. Интересно отметить, что во всех трех соединениях величина кристаллографического параметра *b* практически не зависит от размера катиона, и расстояния между слоями главным образом определяются природой лигандов и геометрией координационных полиэдров.

При давлениях ниже ~ 3,5 ГПа скачкообразных изменений для кривых зависимости объема элементарной ячейки от давления не наблюдалось. Наибольшая объемная сжимаемость (-14% при 3,2 ГПа) наблюдается для $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, в то время как для кристаллогидратов на основе Sm/Y и Y это значение было значительно ниже (~8% при 3,2 ГПа). Таким образом, даже 50%-ное замещение Sm на Y приводит к значительному снижению сжимаемости кристалла до уровня индивидуального $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Анизотропия деформации для всех трех структур является схожей (рисунки 42 и 43).



Рисунок 41. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки и от давления для $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (черные прямоугольники), $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (красные круги) и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (синие треугольники). Большие ошибки измерения угла моноклинности β для $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ могут быть связаны с негомогенностью кристалла – неоднородным распределением катионов Sm^{3+} и Y^{3+} в различных доменах при кристаллизации



Рисунок 42. Деформации в направлении главных осей эллипсоида деформации при гидростатическом сжатии. (a) – $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, (b) – $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, (b) – $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$

194



Рисунок 43. Фрагмент кристаллической структуры для изоструктурных солей $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_7$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_2$. Направления 2 И 3 соответствуют главным осям эллипсоида деформации, по которым деформация соответствующее минимальна. Направление, максимальной деформации при гидростатическом сжатии, перпендикулярно плоскости рисунка

 $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ Для индивидуальных И гидростатическое сжатие кристаллических структур было квазиодномерным; соответствующая максимальному сжатию, главная ось, направлена вдоль [010]. перепендикулярного направления металл-оксалатно-водным слоям (рисунки 42 и 43). Деформация в направлении двух главных осей эллипсоидов деформации, перпендикулярных этому направлению, и находящихся в плоскости (010), была очень близка по значениями и мала по сравнению с максимальным значением деформации. Ориентация двух главных осей в плоскости (010) незначительно отличалась при изменении размера катиона металла, что может указывать на то, что координационные полиэдры испытывают различное напряжение, которое, как можно ожидать, будет выше в случае меньшего по размерам катиона Y³⁺ из-за сокращения расстояния между атомами кислорода в координационных полиэдрах (рисунок 43). Направление в плоскости (010), претерпевающее незначительное расширение при увеличении давления, очень

195

близко к направлению кристаллографической оси c и совпадает с цепочками водородно-связанных разупорядоченных молекул воды. Аномалии, наблюдающиеся для зависимостей c(P) во всех трех соединениях, могут быть связаны с начальной стадией упорядочения молекул воды при гидростатическом сжатии. Разница в объемной сжимаемости кристаллогидратов индивидуальных солей на основе Y и Sm связана с различием в линейной деформации двух структур в направлении [010], претерпевающем наибольшую деформацию.

Для твердого раствора, Sm/Y-соли, кристаллическая структура наиболее легко сжималась в направлении, перпендикулярном плоскости (010), при этом в этой плоскости наблюдалось незначительное сжатие, значения которого были соизмеримы в направлениях двух других главных осей эллипсоида деформации. Ни в одном из направлений не наблюдалось расширения структуры (рисунки 42 и 43). Значение линейной деформации вдоль направления [010] для твердого раствора было не промежуточным между значениями, полученными для индивидуальных кристаллогидратов солей Y и Sm, а скорее близко к таковому для индивидуального $Y_2(C_2O_4)_3$ ·10H₂O. Объемная сжимаемость твердого раствора также не была промежуточной между таковыми для индивидуальных солей, а практически полностью совпала с объемной сжимаемостью для $Y_2(C_2O_4)_3$ ·10H₂O.

В интервале давлений между 3,3 и 3,8 ГПа наблюдались существенные изменения в деформации и объемной сжимаемости для всех трех солей. Для $Sm_2(C_2O_4)_3$ ·10H₂O значение угла β стало расти быстрее и приблизилось к 120°, то более есть шестичленные металл-оксалатно-водные кольца стали симметричными, что свидетельствует напряжения 0 снижении В координационных полиэдрах. Изменение всех остальных параметров и объема элементарной ячейки при увеличении давления для этой структуры оставалось Для Y-содержащих солей Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O и непрерывным И плавным. $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ наблюдались скачкообразные изменения параметров и объема элементарной ячейки (рисунок 41). Наиболее яркими эти изменения были для зависимостей относительных и абсолютных объемов элементарной ячейки от давления, а также для максимальной линейной деформации в направлении [010] (кристаллографической оси *b*, рисунок 42).

Уточнение структур не выявило каких-либо изменений, которые можно отнести к структурному превращению. Для того, чтобы объяснить изменения в характере зависимостей V(P) и b(P) в интервале давлений 3,3 и 3,8 ГПа, был проанализирован объем пустот, доступных для внешнесферных молекул воды, как функция давления. Для этого из структур были удалены разупорядоченные межслоевые молекулы воды и для каждого значения давления был произведен расчет объема полостей в элементарной ячейке (рисунок 44). Обнаружена корреляция между изменениями объема элементарной ячейки (рисунок 41), деформацией структур в направлении [010] (рисунок линейной 42) и скачкообразными изменениями объема полостей (рисунок 44). Это говорит о том, что скачкообразное изменение параметра b связано с перераспределением внешнесферных молекул воды. Молекулы воды, не участвующие в образовании металл-оксалатно-водных слоев, упорядочиваются, занимая только два положения (а не четыре) в независимой части элементарной ячейки при давлениях выше 3,5 ГПа.



Рисунок 44. Распределение полостей в структурах $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, доступных для внешнесферных молекул воды (а), зависимость объемов полостей в одной элементарной ячейке от давления (б) для $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (черные прямоугольники), $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (красные круги) и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (синие треугольники)

Можно также предположить, что при давлениях выше 3,3 ГПа передающая становится более вязкой И условия быть среда сжатия могут квазигидростатическими. Если это действительно происходит, можно ожидать, будет способствовать скачкообразным что ЭТО, как раз, изменениям, наблюдаемым в линейной деформации вдоль направления [010], которое совпадает с осью нагружения ячейки высокого давления. Соединения, изученные в этой работе, относительно легко сжимаемые, и при давлении около 6 ГПа их принципе, объемы уменьшаются почти на 20%. В отклонение OT гидростатических условий могло бы проявляться как аномальное изменение кривых V(P) и b(P), аналогичное тому, которое описывалось в [429], но наблюдающееся при более низких давлениях. Однако эта интерпретация не объясняет, почему не наблюдается таких скачкообразных изменений для кристллогидрата $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_5$, который имеет наибольшую сжимаемость среди всех трех изученных соединений и, таким образом, будет наиболее чувствительным к любым отклонениям условий сжатия от гидростатических. Таким образом, наиболее правдоподобным объяснением описанных выше аномалий в интервале давлений 3,3 и 3,8 ГПа, является упорядочение молекул воды. Уменьшение объема доступных для межслоевой воды пустот и уменьшение объема самой кристаллической структуры максимальны для $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, но в отличие от У-содержащих кристаллогидратов, оно происходит монотонно, а не скачкообразно. Это можно объяснить относительно легкой деформацией сравнению наименее напряженных (по с двумя другими солями) координационных полиэдров. Соли $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и SmY(C₂O₄)₃ · 10H₂O, в которых координационные полиэдры являются более напряженными из-за более коротких расстояний между атомами кислорода, более устойчивы к деформации. Особенно ярко это проявляется при давлениях ниже ~3,5 ГПа. Деформация координационных полиэдров в Ү-содержащих солях затруднена, и общее уменьшение объема при дальнейшем сжатии может быть достигнуто только за счет упорядочения молекул внешнесферной воды.

Кристаллы $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $SmY(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ не изменяли своего внешнего вида при гидростатическом сжатии, на дифракционной картине не наблюдалось появления рефлексов, соответствующих образованию новой фазы. Напротив, для образца Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O при 1 ГПа в исходном монокристалле фазы, визуально наблюдалось появление новой слоя достигающего противоположных граней кристалла. При дальнейшем увеличении давления роста этой новой фазы не происходило, хотя на фотографиях кристалла наблюдалось несколько трещин, которые также можно связать с появлением зародышей новой фазы. Слой новой фазы высокого давления можно увидеть на увеличенных фотографиях (рисунок 45). Ситуация, когда рост новой фазы останавливается, типична для мартенситных превращений. Фронт превращения в этом случае останавливается из-за напряжений, возникающих на границе раздела между исходной фазой и фазой продукта [351].



Рисунок 45. Фотографии кристалла $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ при различных давлениях. При давлении 1 ГПа и выше в образце наблюдается прослойка моноклинной фазы $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, образовавшейся при частичной дегидратации кристалла. Фотографии при 1 ГПа сняты сразу после увеличения давления до 1 ГПа (слева) и после выдержки при данном давлении в течение суток (справа)

Для новой фазы удалось идентифицировать рефлексы на дифракционной картине. Рефлексы были проиндицированы в моноклинной кристаллической

системе с параметрами элементарной ячейки a = 8,2899(77) Å, b = 9,50(12) Å, c = 9,320(15) Å, $\beta = 90,62(14)^{\circ}$. К сожалению, интенсивность отражений была уточнения кристаллической недостаточной для структуры новой фазы. Моноклинная фаза с аналогичными параметрами элементарной ячейки (а = 8,3138 Å, b = 9,7311 Å, c = 9,3549 Å, $\beta = 90,218^{\circ}$) была получена в результате дегидратации Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O в квазиравновесных условиях [16,17]. Исходя из геометрии слоя новой фазы, его ориентации относительно граней исходного кристалла (рисунок 45) и параметров элементарной ячейки, можно с уверенностью заключить, что структура новой фазы является продуктом вызванной давлением дегидратации $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_7$ И соответствует моноклинной модификации $Y_2(C_2O_4)_3$ ·6H₂O (рисунок 40, [16,17]). Чтобы понять, почему сжатие кристаллогидрата в гидрофобной среде приводит к дегидратации, была проведена оценка изменения объема при 1 ГПа для превращения в одной элементарной ячейке $(2Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \rightarrow 2Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O + 8H_2O)$. Выигрыш в объеме составил -187 Å³. Это превращение приводит к высвобождению из структуры 8 молекул воды. Объем, занимаемый 8 молекулами воды, может быть меньше этого расчетного значения, если они находятся в виде льда VI при 1 ГПа (согласно [533], 8 молекул воды занимают 177 Å³ в фазе льда VI при этом давлении). Для сравнения, объем, занимаемый 8 молекулами воды в жидкой фазе, Å³ 192 (согласно [534]). составил бы Следовательно, дегидратация Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O при высоком давлении возможна при давлениях ≥1 ГПа, при которых может образовываться лед VI, тем самым обеспечивая выигрыш по объему. Это хорошо согласуется с условиями и результатами эксперимента в условиях давлений, В котором наблюдалась высоких дегидратация $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Дегидратация двух других соединений, SmY(C₂O₄)₃ · 10H₂O и $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O_5$ при гидростатическом сжатии не наблюдается. Можно предположить, что основная причина этого заключается в том, что именно высокая напряженность (по сравнению с двумя другими структурами) иттрийкаркаса дегидратацию $Y_{2}(C_{2}O_{4})_{3} \cdot 10H_{2}O$ оксалатно-водного вызывает при гидростатическом сжатии.

Из проведенных экспериментов можно заключить, что разница в разложения, полученных при структурах продукта дегидратации солей $(P3Э)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (P3Э = Sm, Y), вызвана различной жесткостью металлоксалатно-водных слоев и разницей в анизотропии деформации кристаллической структуры исходного образца. В свою очередь, различие в направлениях главных осей эллипсоида деформации указывает на различную напряженность координационных полиэдров, которая выше для соли, образованной меньшим по размерам катионом Y³⁺. Напряженность координационного полиэдра связана с его структурой. При уменьшении радиуса катиона металла уменьшаются расстояния между атомами кислорода в полиэдре, и он в этом смысле становится напряженным. С этим может быть связано ослабление связи молекул воды с катионом металла, особенно экваториальной, находящейся в металл-оксалатноводном слое. Ослабление связи приводит к тому, что одна молекула воды удаляется при быстрой дегидратации вместе с частью межслоевой воды и модификация формируется триклинная $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O_1$ При длительной дегидратации, в квазиравновесных условиях, возможно медленное удаление воды из межслоевого пространства и образование моноклинной модификации гексагидрата. Данное обстоятельство влияет на структуру фронта реакции и может обуславливать различную обратную связь [351,369,370,507,508], когда структура продукта реакции и строение межфазной границы влияет на само протекание реакции и структуру продукта. Предположение об увеличении напряженности в металл-оксалатно-водных слоях с уменьшением размера атома металла подтверждается тем фактом, что для декагидрата оксалата самария угол моноклинности β в кристаллической структуре близок к 120°, что делает металлоксалатно-водные шестигранные шестичленные кольца более «симметричными».

4.5 Заключение к Главе 4

В настоящей Главе на нескольких примерах рассмотрено, каким образом структурные исследования при варьировании температуры или давления могут

помочь в изучении процессов, при которых наблюдается механический отклик кристалла – движение («прыжки») или значительное изменение его формы. На примере комплекса $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$, в кристаллах которого наблюдается механический отклик при фотоизомеризации, удалось установить жесткость отдельных водородных связей, в образовании которых участвует NO₂-группа. Полученные высококачественные структурные данные при варьировании температуры исходного комплекса и состава твердого раствора впоследствии легли в основу количественной модели изгибной деформации кристалла при фотоизомеризации. На примере [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ удалось выявить взаимосвязь структурных изменений при твердофазной изомеризации и гидростатическом сжатии и установить причину снижения квантового выхода при увеличении Ha структурных давления. примере данных, полученных ДЛЯ 1,2,4,5-тетрабромбензола, предложить удалось структурную модель возникновения механического отклика при термически индуцированном фазовом переходе. На примере $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ показано, что разница в структурах продуктов их дегидратации вызвана различной жесткостью металлоксалатно-водных слоев и разницей в анизотропии деформации кристаллической структуры исходного образца. Информация с атомарной точностью об отклике кристаллической структуры на внешние воздействия, такие, как варьирование температуры или давления, помогает лучше понять, какие факторы влияют не только на механический отклик кристалла, но и на структуру продукта твердофазного превращения. В настоящее время результаты подобных востребованы в научном сообществе, так как исследований материалы, обладающие такими свойствами, интересны не только с фундаментальной точки зрения, но и перспективны для создания новых супрамолекулярных устройств.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ПЕРЕДАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПОЛИМОРФИЗМ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Одной из причин, по которым исследования в условиях высоких давлений активно развиваются в последние десятилетия, является то, что давления могут фазовые переходы И полиморфные превращения образце. вызывать В Молекулярные кристаллы представляют собой удобные объекты для изучения таких явлений, так как превращения в них обычно происходят при небольших значениях давления, до 10 ГПа, которые можно достигнуть в ячейке с алмазными наковальнями без применения каких-либо специализированных техник. Помимо фундаментального интереса к явлениям полиморфизма и фазовым переходам в условиях высоких давлений, связанного с необходимостью детального изучения твердофазных превращений и кристаллизации, информация, получаемая при таких экспериментах, может носить и прикладной характер, например, в случаях, когда фазу высокого давления можно «закалить» – сохранить ее структуру при сбросе давления до нормального значения. Впоследствии образец этой фазы может быть использован уже как затравка в массовой кристаллизации определенной полиморфной модификации. Как известно, различные полиморфные модификации одного и того же кристаллического вещества обладают разными физическими свойствами, поэтому кристаллизация полиморфных модификаций определенных представляет интерес ДЛЯ фармацевтической промышленности. Каждая полиморфная модификация может быть запатентована как объект интеллектуальной собственности. Многие молекулярные кристаллы также являются потенциальными материалами для электроники и оптики, поэтому информация об их полиморфных модификациях, устойчивости структуры и анизотропии ее деформации при варьировании внешних условий представляет интерес для изучения. В то же время, при проведении эксперимента в условиях высоких давлений, образец не является изолированным от внешней среды, а находится в передающей давление жидкости, обеспечивающей гидростатические условия. Эта среда, даже будучи химически

инертной, физически взаимодействует с образцом, что может влиять на результат структурного превращения под давлением [383,535-539]. Изменение величины ячейке с алмазными наковальнями также давления В происходит ПО определенному протоколу, в зависимости от которого могут образовываться разные фазы высокого давления [177,374,379]. Другим фактором, который может влиять на результат структурного превращения под давлением, является выбор исходной полиморфной модификации образца для проведения эксперимента [489,490,540–542]. Именно поэтому в большинстве случаев невозможно предсказать, какая именно фаза будет образовываться при гидростатическом сжатии, основываясь только на термодинамических представлениях о фазовой диаграмме. Результат превращения будет зависеть также от кинетических факторов. В настоящей Главе будут рассмотрены результаты экспериментов, проведенных в данной работе, в которых кинетические факторы оказали значительное влияние на результат превращений под давлением. На примере хлорпропамида будет показано влияние наличия затравки, типа гидростатической среды и выбора исходной полиморфной модификации на его полиморфизм в условиях высоких давлений. Влияние протокола варьирования давления на полиморфизм будет рассмотрено на примере *β*-аланина. Также на примере толазамида дополнительно будет проиллюстрировано влияние кинетических факторов на превращение в фазу с близким значением энергии кристаллической решетки, а также, что не всегда при увеличении давления наблюдается фазовые переход даже в термодинамически стабильную фазу с большей плотностью, чем у исходной.

5.1 Влияние наличия затравки на перекристаллизацию полиморфных модификаций хлорпропамида под давлением

Влияние кинетических факторов на кристаллизацию в условиях высоких давлений намного более значимо, чем при нормальных условиях. При высоких давлениях повышается вязкость среды, передающей давление. Образец при этом

204

находится в ограниченном объеме, определяемом отверстием в металлической гаскете, которое обычно не намного больше размеров самого образца. Именно поэтому в ячейке высокого давления затруднены диффузионные и конвекционные процессы, из-за повышенного давления затруднены колебания и вращение молекулярных фрагментов. В качестве объекта для изучения этих явлений в настоящей работе использовался хлорпропамид (4-хлор-N-[(пропиламино)карбонил]бензолсульфонамид, 46), рисунок лекарственное вещество, широко использующееся при изучении явления конформационного полиморфизма [386-395].



Рисунок 46. Молекулярная структура хлорпропамида

Для хлорпропамида известно множество полиморфных модификаций, пять нормальных которых могут существовать при условиях. Кроме ИЗ термодинамически стабильной α-формы [386,393] при кристаллизации из различных растворителей без нагревания можно получить β -, γ - и δ -формы [389,390,392], которые метастабильны при нормальных условиях. Параметры кристаллических структур этих полиморфных модификаций представлены в 31. метастабильная таблице Также известна при нормальных условиях высокотемпературная *є*-форма, которая обладает низкой плотностью и образуется при нагревании α -, β -, γ - и δ -форм или кристаллизуется из раствора при повышенных температурах [392,393]. Все известные полиморфные модификации хлорпропамида обладают похожей кристаллической упаковкой, в основе которой лежат водородно-связанные цепи молекул. Конформации молекул в различных полиморфных модификациях отличаются, в первую очередь, углом поворота бензольного кольца И геометрией пропильных групп. Таким образом.

хлорпропамид является удобным объектом для изучения конформационного полиморфизма, а также роли межмолекулярных взаимодействий и конформационной гибкости молекул в строении и превращениях молекулярных кристаллов. Целью исследования, изложенного в настоящем параграфе, было изучение взаимных превращений четырех существующих при нормальных условиях полиморфных модификаций хлорпропамида (α -, β -, γ -, δ -форм) при высоких давлениях.

Таблица 31. Сводная информация о кристаллических структурах полиморфных модификаций хлорпропамида, устойчивых при нормальных условиях и изучавшихся в настоящей работе

Полиморфная	α [394]	β[389]	γ [390]	δ [392]
модификация	(295 K,	(295 K,	(295 K,	(295 K,
_	0 ГПа)	0 ГПа)	0 ГПа)	0 ГПа)
Пространственная группа	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	Pbcn	$P2_1$	Pbca
симметрии				
Z	4	8	2	8
Ζ'	1	1	1	1
a, Å	26,673(6)	14,777(3)	6,126(2)	9,3198(4)
b, Å	5,2296(19)	9,316(4)	8,941(6)	10,3218(3)
<i>c,</i> Å	9,088(2)	19,224(5)	12,020(4)	26,2663(10)
β, °	90	90	99,68(3)	90
$V, Å^3$	1267,6(6)	2646,4(14)	649,0(5)	2526,74(16)
ρ, γ/cm ³	1,450	1,389	1,416	1,455
Ориентация алкильного хвоста в молекуле				$\langle \rangle$
Тип лент водородных связей	Z	π	Ζ	Z

Обозначения типов лент водородных связей: z и л [394,395].



Кристалл β-хлорпропамида, фазы с минимальной плотностью среди устойчивых при нормальных условиях, был загружен в ячейку высокого давления (рисунок 47, а). В качестве среды, передающей давление, была выбрана смесь пентана с 2-метилбутаном (1:1) с пределом гидростатичности 7 ГПа [424]. После загрузки наблюдалось частичное растворение исходного кристалла и рост множества новых игольчатых кристаллов. Охарактеризовать дифракционную картину от кристаллов в ячейке in situ не удалось даже с помощью источника синхротронного излучения (станция ВМ01А, ESRF). так как ней на присутствовали рефлексы от многих кристаллов. Поэтому ячейка высокого давления была открыта, и был отобран один из вновь образовавшихся кристаллов (примерный размер 0,15 × 0,01 × 0,01 мм) для проведения монокристального дифракционного эксперимента. Передающая давление среда испарилась быстро, поэтому перекристаллизации образцов при разгрузке ячейки не наблюдалось. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура новой фазы соответствует у-хлорпропамиду [390]. Этот результат оказался довольно неожиданным, так как γ-форма хлорпропамида менее плотная при нормальных условиях, чем α- и δполиморфные модификации. Причем α-хлорпропамид является термодинамически стабильной при нормальных условиях формой, а δхлорпропамид обладает максимальной плотностью.

Эксперимент по перекристаллизации β -хлорпропамида в этой же среде был проведен при наличии в ячейке затравок α - и δ -форм. Кристаллы α -, β - и δ -форм хлорпропамида были одновременно загружены в одну и ту же ячейку с алмазными наковальнями (рисунок 47, б). При загрузке кристаллов в ячейку высокого давления их растворения визуально не наблюдалось. Давление в ячейке было повышено до 0,5 ГПа. После выдерживания закрытой ячейки в течение двух наблюдалось незначительное растворение β-формы часов кристалла хлорпропамида – края кристаллов стали слегка закругленными, тогда как кристаллы α- и δ-форм не изменились. На следующий день давление в ячейке снизилось до 0,3 ГПа, и появились кристаллы новой фазы в виде тонких иголок, соответствующих по форме γ -хлорпропамиду. Кроме того, кристалл δ -формы хлорпропамида увеличился в размерах, а кристалл β -формы практически полностью растворился. При этом кристалл α-формы визуально не изменился.

(a)



0 ч., 0.2 ГПа



3 ч., 0.1 ГПа



20 ч., 0.1 ГПа



45 ч., 0.1 ГПа



70 ч., 0.1 ГПа



96 ч., 0.1 ГПа



192 ч., 0.1 ГПа



268 ч., 0.1 ГПа



Без среды



26 ч., 0.3 ГПа



0 ч., 0.5 ГПа



29 ч., 0.3 ГПа





2 ч., 0.3 ГПа

44 ч., 0.3 ГПа

51 ч., 0.3 ГПа

21 ч., 0.3 ГПа

δ

Рисунок 47. Рост игольчатых кристаллов новой фазы у-хлорпропамида при исходной фазы β-хлорпропамида (а). Кристаллы α-, β-, δперекристаллизации полиморфных модификаций хлорпропамида, загруженные в ячейку высокого давления (б); на рисунке виден рост новой фазы у-хлорпропамида (игольчатые кристаллы) и увеличение в размерах затравки δ-формы, изначально загруженной в ячейку

Для каждого из кристаллов индивидуальных полиморфных модификаций хлорпропамида, включая новые игольчатые кристаллы, были записаны КР-спектры с использованием конфокального КР-микроскопа (рисунок 48). Видно, что спектры игольчатых кристаллов новой формы не соответствуют спектрам форм, исходно находившихся в ячейке, что подтверждает образование новой полиморфной модификации хлорпропамида.



Рисунок 48. КР-спектры α-, β-, δ- полиморфных модификаций хлорпропамида, а также игольчатых кристаллов новой образовавшейся формы (γ-) при давлении 0,3 ГПа. Характерные отличия спектров разных полиморфных модификаций хлорпропамида показаны стрелками

Результаты экспериментов показали, что в отсутствие затравки δ -формы, β -хлорпропамид перекристаллизовывается в игольчатую γ -форму. В то же время, в присутствии затравки δ -формы, наблюдалась одновременная перекристаллизация β -формы как в γ -форму (новые игольчатые кристаллы), так и в δ -форму (рост затравки). Общую схему перекристаллизации можно представить в следующем виде:



Превращения *β*-хлорпропамида под давлением ниже 0,5 ГПа в среде пентан – 2-метилбутан (1:1) не являются твердофазными фазовыми переходами, а происходят в результате перекристаллизации. Интересно отметить, что α-форма, модификацией будучи термодинамически стабильной полиморфной при нормальных условиях, хотя и не самой плотной [393], не действовала как затравка βперекристаллизации или у-полиморфных модификаций при И не перекристаллизовывалась сама в более плотную *б*-форму. Чтобы исключить влияние относительного изменения плотностей полиморфных модификаций при повышении давления на столь необычное поведение хлорпропамида, объемы элементарных ячеек α -, γ - и δ -форм хлорпропамида были измерены при помощи монокристального рентгеновского дифракционного эксперимента при повышенных давлениях. Все три кристалла были загружены одновременно в одну и ту же ячейку высокого давления, чтобы обеспечить абсолютно одинаковые значения давления для каждого кристалла. В этом случае в качестве передающей среды использовался парафин, чтобы исключить перекристаллизацию и обеспечить гидростатические условия [429]. Относительные плотности были рассчитаны исходя из параметров элементарной ячейки, измеренных при 0,35 и 0,50 ГПа. Плотности при 0,35 и 0,50 ГПа, соответственно, были следующими: α-форма – 1,528 и 1,546 г/см³; γ-форма – 1,522 и 1,549 г/см³, δ-форма – 1,534 и 1,554 г/см³. Исходя из относительных плотностей полиморфных модификаций хлорпропамида, можно ожидать, что перекристаллизация β-хлорпропамида в

условиях высоких давлений может идти тремя путями: $\beta \to \alpha, \beta \to \gamma$ или $\beta \to \delta$. Однако в реальном эксперименте наблюдаются только два последних процесса. Довольно часто присутствие стабильной полиморфной модификации подавляет кристаллизацию метастабильной формы [543]. В этой связи наблюдаемые процессы перекристаллизации β -хлорпропамида в две метастабильные формы (δ – в присутствии затравки, γ – даже в отсутствии затравки) в присутствии термодинамически стабильного α -хлорпропамида, являются необычными и требуют объяснения.

Для возможной интерпретации полученных данных были проанализированы конформации молекул и их упаковка в исследуемых полиморфных модификациях хлорпропамида (рисунки 49 и 50).



Рисунок 49. Конформации молекул хлорпропамида в соответствующих полиморфных модификациях. Для β- и δ-форм приведены молекулы, симметричные относительно операции инверсии. Атомы водорода не показаны



Рисунок 50. Фрагменты кристаллических структур рассматриваемых полиморфных модификаций хлорпропамида. Стрелками показаны пути перекристаллизации β-хлорпропамида в смеси пентана с 2-метилбутаном (1:1) при 0,3 ГПа.

Исходя из представленных рисунков видно, что 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 водородносвязанная цепь была перевернута на 180°. 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 γ -форма имеет самый низкий энергетический барьер для образования зародыша этой фазы. Образование новых кристаллов γ -формы вблизи кристалла β -формы согласуется с гипотезой о том, что конформация молекул и фрагменты исходного кристалла, из которых впоследствии образуются зародыши γ -формы хлорпропамида, могут сохраняться в данной среде. Кристаллы δ -хлорпропамида растут только из затравки, их рост сопровождается изменением конформации молекул. Важно, что превращение $\beta \rightarrow \delta$ не требует изменения относительной ориентации цепей, образованных молекулами хлорпропамида, связанными водородными связями. Этого нельзя сказать о гипотетическом переходе $\beta \to \alpha$, который в эксперименте не наблюдается.

Способность молекул сохранять свою конформацию при растворении кристалла обсуждалась в литературе ранее [544–547], хотя до настоящего времени она была экспериментально подтверждена лишь на нескольких примерах [548]. «Кристаллическая конформация» молекулы может быть стабилизирована как взаимодействием В кластерах, которые переходят В раствор, так И взаимодействием с растворителем. Процесс растворения, который происходит не путем последовательного перехода отдельных молекул в раствор, а путем перехода в раствор молекулярных кластеров, также обсуждался в литературе и в некоторых случаях даже наблюдался экспериментально [549]. Условия, в которых вязкость передающей среды и величина гидростатического давления повышены, а конвекция затруднена, благоприятны для сохранения молекулярных кластеров при растворении. Также сохранению кластеров способствует ситуация, когда использование жидкости, в которой происходит растворение, не приводит к диссоциации таких кластеров на отдельные молекулы. В рассмотренном случае перекристаллизации хлорпропамида пентан и 2-метилбутан, в смеси которых происходит растворение, не образуют водородных связей с хлорпропамидом, поэтому, как раз, не будут способствовать диссоциации водородно-связанных кластеров, образованных молекулами хлорпропамида.

Взаимная перекристаллизация полиморфных модификаций хлорпропамида под давлением – не единственное проявление кинетического контроля фазовых превращений в этой системе. Поскольку кристаллы β -формы перекристаллизовывались в другие полиморфные модификации достаточно медленно, исходные кристаллы частично сохранялись. Поэтому для α -, β - и δ -форм был проведен дополнительный КР-спектроскопический эксперимент для выяснения стабильности указанных форм при гидростатическом сжатии. Для α - и δ -форм достоверно наблюдались фазовые переходы при увеличении давления с 2,4 до 3,3 ГПа (рисунок 51). Для β -хлорпропамида в этом интервале давлений

213

наблюдалось расщепление некоторых полос в спектрах, но для однозначного ответа на вопрос, обусловлено ли это фазовым переходом, было необходимо дополнительного рентгеновского эксперимента. Для α-формы проведение диапазон давлений, в котором наблюдался фазовый переход, соответствует диапазону, в котором ранее наблюдался переход $\alpha \rightarrow \alpha'$ при использовании насыщенного раствора этанола в качестве жидкости, передающей давление [537]. δ-Хлорпропамид при высоких давлениях ранее не изучался, и фазовый переход для него наблюдался впервые в данной работе. Подробное обсуждение данного фазового перехода представлено в Главе 6. Несмотря на тот факт, что значительные изменения в спектрах КР для α- и δ-хлорпропамида происходят в одном и том же интервале давлений, видно, что при 3,3 ГПа в ячейке присутствуют три разные полиморфные модификации. Ни б-форма, ни в-форма не превращаются в α'-хлорпропамид и при 3,3 ГПа существуют в виде других Таким образом, твердофазное структурное превращения для каждой фаз. полиморфной модификации хлорпропамида является уникальным и приводит к образованию разных фаз высокого давления. Различные пути превращения каждой полиморфной модификации соответствуют минимальному энергетическому барьеру, необходимому для перестройки кристаллической структуры в твердом состоянии, но не образованию термодинамически наиболее стабильной фазы. В этом отношении подобное поведение наблюдалось и для полиморфных модификаций глицина [490,540,541].



Рисунок 51. КР-спектры α-, β- и δ-хлорпропамида при увеличении давления с 2,4 до 3,3 ГПа. Основные отличия в спектрах показаны стрелками

Рассмотренный поведения полиморфных модификаций пример хлорпропамида под давлением показал, что кинетические затруднения для структурной перестройки в твердом состоянии и кристаллизации при высоком давлении из раствора могут быть значительными и приводить к образованию метастабильных фаз, причем не обязательно с максимально возможной плотностью. Получающиеся продукты превращений определяются величиной барьера для зародышеобразования кинетического И последующей Этот барьер, при необходимости, можно кристаллизации. снизить путем добавления зародыша требуемой полиморфной модификации, но как показали эксперименты, не каждый зародыш новой фазы будет расти, даже будучи более плотным или более стабильным термодинамически. Кроме того, даже в присутствии термодинамически стабильной фазы в виде затравки все равно пути перекристаллизации возможны другие В менее термодинамически стабильные формы, превращение в которые не требует преодоления высокого энергетического барьера. Твердофазные превращения могут также привести к образованию не термодинамически наиболее стабильной фазы, а полиморфной

модификации, которая образуется из исходной кристаллической структуры наиболее легко, с минимальными структурными перестройками. Именно такие ситуации могут наблюдаться в условиях высоких давлений. В этом случае диффузия и конвекция в растворителе затруднены из-за его повышенной вязкости, а изменение конформаций молекул и твердофазная перестройка структуры – из-за ее сжатия и еще меньшего доступного «свободного объема» в структуре, чем при нормальных условиях. Информация, полученная в ходе вышеизложенного исследования, важна для понимания природы как полиморфизма молекулярных кристаллов в общем, так и твердофазных структурных превращений, в частности.

5.2 Влияние передающей среды на полиморфизм β-хлорпропамида

Создание гидростатических условий, необходимых при изучении кристаллических образцах, невозможно структурных превращений в без использования жидкой или газообразной среды для передачи давления. Выбор такой среды, например, очень важен при проведении исследований в области минералогии. При изучении таких объектов, как цеолиты, или других, имеющих поры или открытый «каркас», молекулы передающей среды могут проникать в кристаллическую структуру под давлением. Например, в случаях, когда в качестве среды используется вода, ее молекулы могут проникать в поры исследуемого цеолита при сжатии, а также обратимо высвобождаться в среду при сбросе давления [550]. Такой процесс может вызвать как возрастание объема образца [551–553], так и уменьшение его сжимаемости [554,555]. Помимо цеолитов, проникновение молекул среды в кристаллическую структуру образца характерно для металлоорганических каркасов [315,556–563]. Взаимодействие образца со средой под давлением наблюдается при использовании даже инертных газов. Так, гелий и водород могут проникать в твердое вещество под давлением, что приводит к уменьшению его сжимаемости [564–567] или даже образованию клатратов, как это наблюдалось, например, для арсенолита [383,384] И
кристобалита [568]. Несмотря на то, что такие эффекты довольно хорошо металлоорганических известны лля минералов И веществ, выбор органических гидростатической среды ДЛЯ исследования молекулярных кристаллов до сих пор довольно произволен. Чаще всего ее выбирают по практическим соображениям, часто на основании набора жидкостей, доступных в лаборатории. Загрузка ячеек высокого давления газом является технически сложной и дорогостоящей, поэтому не получила широкого распространения, особенно в небольших лабораториях. На практике жидкость для передачи выбирается исходя из следующих критериев: давления а) она должна обеспечивать гидростатические условия до максимальных давлений планируемого эксперимента, и б) не должна растворять исследуемое вещество или реагировать с ним. Данные о максимальных давлениях, при которых жидкость все еще обеспечивает гидростатические условия, обобщены в [424,425,569]. публикациях Растворимость образца некоторых И его взаимодействие со средой часто оценить сложнее, так как они могут измениться при увеличении давления (см. параграф 5.1 настоящей Главы). Наиболее сложно предсказать взаимодействия между поверхностью образца И средой (гидрофильные и гидрофобные, Ван-дер-Ваальсовы и др. взаимодействия), которые также необходимо учитывать помимо возможности растворения и перекристаллизации образца. В ряде работ было показано, что протекание фазовых переходов в условиях высоких давлений зависит от того, какая жидкость используется в качестве гидростатической среды. При этом в одних жидкостях твердофазное превращение может наблюдаться, а в других, или при отсутствии среды – нет [535,536,538]. К сожалению, систематических исследований влияния различных сред на одно и то же вещество в условиях высоких давлений не проводилось. Поэтому целью работы, изложенной в данном параграфе, было исследование влияния химически инертных сред, не вызывающих видимого растворения образца и не реагирующих с ним, на его превращения в условиях высоких давлений. В качестве образца был выбран β -хлорпропамид, для которого в предыдущем параграфе уже был описан процесс перекристаллизации под давлением в частично растворяющей среде, а также кинетические факторы, влияющие на структуры продуктов перекристаллизации. Поэтому исследование этого же образца в химически инертных и нерастворяющих средах, таких, как гелий, неон или парафин, представляло интерес с точки зрения сравнения продуктов превращений в этих средах с продуктом перекристаллизации в условиях высоких давлений в смеси пентана и 2-метилбутана 1:1. Эти среды часто применяются в экспериментах при высоких давлениях, поэтому выявление закономерностей влияния среды на структурное превращение в образце представляло интерес с фундаментальной точки зрения.

Результаты экспериментов представлены в таблице 32. Результаты, полученные при изучении перекристаллизации β-хлорпропамида в смеси пентана и 2-метилбутана 1:1 при высоких давлениях, представлены в таблице 33 для удобства сравнения.

Среда	Фаза высокого	Пространственная	Диапазон	Описание
	давления	группа симметрии	давлений для	процесса
		(сингония) и	образования	
		параметры	новой фазы	
		элементарной		
		ячейки		
Ne	α	$P2_12_12_1, 4,9582(4)$ Å,	1 атм. → 0,6 ГПа	Образование
		26,502(13) Å,		доменов в
		8,9098(7) Å),		исходном
				монокристалле
	α' ?	Лостоверно не	$2 3 \rightarrow 26 \Gamma \Pi a$	Разрушение
		илентифицирована	2,5 2,61114	кристалла на
		(неуловлетворительн		несколько
		ое качество		крупных ломенов
		лифракции)		Applindin generod
Не	Новая фаза. В ^I нр	Моноклинная.	0,3 → 0,5 ГПа	Монокристалл
	1 //	14,349(5) Å,		сохраняется
		9,2192(17) Å,		1
		18,84(4) Å,		
		90,35(8)°		
	Новая фаза, β^{II}_{HP}	Моноклинная,	0,7 → 1,0 ГПа	Образование
		14,041(6) Å,		доменов в
		9,1411(19) Å,		исходном
		18,71(4) Å,		монокристалле
		94,63(11)°		
Жидкий	Новая фаза, β^{I}_{HP} ?	Моноклинная,	1 атм. → 0,1 ГПа	Образование
парафин		14,399(3) Å,		доменов в
		9,2288(18) Å,		исходном
		18,87(4) Å,		монокристалле
		91,61(3)°		
		Т		05
	новая фаза, р нр	Триклинная,	$0,1 \rightarrow 0,5111a$	Ооразование
		14,200(2) A, 0.2010(17) Å		нескольких
		9,2010(17) A, 19.959(16) Å		доменов
		10,030(10) A, 80 45(2)° 86 66(2)°		
		(07,43(5), 00,00(5), 00,00(5), 00,00(5))		
		07,700(13)		
	Не идентифици-	Неудовлетвори-	1.6 → 2.2 ГПа	Разрушение
	рована	тельное качество	,,	кристаллических
	*	дифракции		доменов

Таблица 32. Превращения кристаллов β-хлорпропамида под давлением в различных средах

Среда	Фаза	Пространственная	Диапазон	Описание
1	высокого	группа симметрии	давлений для	процесса
давления		(сингония) и параметры	образования	
		элементарной ячейки	новой фазы	
Смесь	γ	Моноклинная,	При 0,1-0,2 ГПа	Перекристал-
пентана и 2-		6,1040(5) Å,		лизация с
метилбутана		8,9243 Å,		образованием
1:1		12,0304(14) Å,		множества новых
		99,516(8)°		кристаллов
Смесь	$\gamma + \delta$	Не измерялись,	При 0,3-0,5 ГПа	Новые кристаллы
пентана и 2-		наблюдение роста		у-формы и рост
метилбутана		кристаллов		кристалла
В		производилось		δ -формы; рост
присутствии		визуально		α-формы не
зародышей				наблюдается
δ - и α -форм				
		Не	2,4 → 3,3 ГПа	Монокристаллы
		идентифицированные		визуально не
		фазы после фазового		разрушаются
		перехода в двух		
		формах, обнаружено по		
		изменению КР-		
		спектров		

Таблица 33. Процессы, наблюдаемые при перекристаллизации β-хлорпропамида в условиях высоких давлений

Сжатие в неоне. Монокристалл β -хлорпропамида был загружен в ячейку высокого давления в неон, давление сразу после закрытия ячейки составило 0,6 ГПа. Затем ячейка с кристаллом была доставлена в ESRF для проведения дифракционных экспериментов. Временной интервал между загрузкой ячейки и дифракционными экспериментами составил два дня. Фотографии кристалла в ячейке представлены на рисунке 52. Структурные данные, полученные при проведении первого дифракционного эксперимента в ESRF, соответствовали α-форме хлорпропамида, при этом первоначально загруженный монокристалл *β*-хлорпропамида разрушился с образованием нескольких монокристаллических ячейке, *ESRF* после доменов. Давление в измеренное в проведения дифракционного эксперимента, составило 0,5 ГПа. Определить давление точки фазового перехода более точно или исследовать какие-либо кинетические эффекты для данного перехода было технически невозможно из-за ограничения по экспериментальному времени и недоступности повторной загрузки ячейки

неоном. При дальнейшем сжатии в неоне α-формы, которая образовалась из исходной β-формы, при давлении 2,6 ГПа произошел переход в другую фазу. Диапазон давлений для перехода ($2,3 \rightarrow 2,6$ ГПа) был аналогичен тому, в котором наблюдался переход $\alpha \rightarrow \alpha'$ при сжатии в насыщенном растворе этанола [537] $(2,6 \rightarrow 2,9)$ ГПа). Дифракционная картина больше соответствовала не α -хлорпропамиду, но качество дифракционных данных было недостаточным, чтобы достоверно идентифицировать фазу высокого давления и однозначно определить, соответствует ли ее структура α' -хлорпропамиду, описанному в [537], или другим известным полиморфным модификациям. К сожалению, для многих из фаз высокого давления хлорпропамида не охарактеризованы даже параметры элементарной ячейки, и некоторые из этих фаз, вероятно, были получены при сжатии образца без гидростатической среды [570]. При дальнейшем сжатии до 6,0 ГПа структурных превращений по дифракционной картине не наблюдалось. В независимом дифракционном эксперименте кристалл исходного α-хлорпропамида в неоне, который был сжат сразу до 4,6 ГПа, также трансформировался в фазу Как высокого давления. прежде, было невозможно И однозначно идентифицировать эту фазу как α-форму или другую фазу, поскольку кристалл был сильно деформирован.



Рисунок 52. Кристалл β-хлорпропамида, загруженный в ячейку высокого давления, до проведения дифракционного эксперимента (а) при 0,6 ГПа и после проведения дифракционного эксперимента (б) при 6,0 ГПа. В качестве среды использовался неон

Сжатие в гелии. При сжатии кристалла *β*-хлорпропамида в гелии при давлениях ниже 0,3 ГПа дифракционные данные соответствовали исходной ромбической фазе. Изменения в параметрах элементарной ячейки, которые являются следствием структурного превращения В моноклинную фазу (обозначенную β^{I}_{HP}), наблюдались между 0,3 и 0,5 ГПа (рисунок 53). Визуально кристалл не разрушился, угол β по-прежнему был очень близок к 90° (90,35(8)° при 0,5 ГПа), но дифракционные данные нельзя было описать, используя кристаллическую структуру β-хлорпропамида в качестве исходной модели. Качество дифракционных данных не было достаточным для расшифровки кристаллической структуры. Параметры элементарной ячейки новой моноклинной фазы не соответствовали ни α-хлорпропамиду, ни любой другой ранее известной полиморфной модификации. Это дополнительно подтверждает образование новой фазы β^{I}_{HP} . Следующее скачкообразное изменение значения угла β наблюдалось между 0,7 и 1,0 ГПа (рисунок 53). Вторая новая фаза высокого давления, полученная в данном интервале, была обозначена β^{II}_{HP} ; параметры элементарной ячейки этой фазы были очень близки к параметрам низкотемпературной фазы β^{II} -хлорпропамида, которая образуется при охлаждении β-формы до 257 К [395]. Несмотря на то, что кристалл не был заметно разрушен, качество дифракционных данных не позволило расшифровать кристаллическую структуру этой фазы высокого давления даже с использованием структуры β^{II} -хлорпропамида в качестве исходной модели.





Таким образом, отклик кристаллов β-хлорпропамида на сжатие в различных средах был разным в зависимости от выбора используемого в качестве среды инертного газа. Можно предположить, что это различие обусловлено разными атомными радиусами неона и гелия. В ранее опубликованных работах

было показано, что гелий может проникать в пустоты в различных твердых веществах, таких, как, например, кристаллический SiO₂ (кристобалит) [382], As_4O_6 (арсенолит) [383,384] или лёд [385]. При 8 ГПа из кристобалита образовалась новая фаза с объемом примерно на 30% больше, чем у исходного кристобалита из-за проникновения атомов гелия в междоузельные пустоты. Также было показано, что в поверхностном слое арсенолита в гелии под давлением образуется клатрат As_4O_6 ·2He, при этом толщина клатратного слоя увеличивается при повышении давления. Результаты экспериментов и расчетов свидетельствуют о том, что при давлениях выше 3 ГПа гелий проникает в самые большие полости в структуре арсенолита с последующим упорядочением в них [384].

Анализ размеров полостей в кристаллической структуре *β*-хлорпропамида показывает, что они больше, чем пустоты в α-кристобалите [571] и арсенолите [383] (таблица 34). Отсюда следует, что атомы Не могут проникать и в них, заполняя полости между молекулами хлорпропамида. Таким образом, изменения параметров элементарной ячейки и объема кристаллов β-хлорпропамида при сжатии в гелии, помимо деформаций, обусловленных сжатием, могут быть вызваны двумя явлениями. Во-первых, это деформация кристаллической структуры проникновения полости. Во-вторых, из-за гелия В ЭТО комбинированная деформация, вызванная как гидростатическим сжатием, так и присутствием гелия в полостях. Необходимо отметить, что плохая сжимаемость стеклообразного кремнезема в гелии также обусловлена проникновением гелия в свободные полости [565].

Таблица 34. Параметры, характеризующие возможности взаимодействия передающей давление среды и β-хлорпропамида [389]. Для сравнения приведены данные об объемах полостей в арсенолите [383] и кристобалите [571], для которых описано внедрение атомов гелия в кристаллическую структуру

Среда для передачи давления	Гелий	Неон	Парафи	Пентан –
			Н	2-метилбутан
				(1:1)
Атомный радиус/размер молекулы, Å	0,31	0,38	>15	~5
	(1,40	(1,54		
	VdW)	VdW)		
Возможность проникновения в полости in	+	±	-	—
β -хлорпропамида под давлением				
Взаимодействие пропильных групп	_	_	+	+
eta-хлорпропамида со средой				
Объем полостей в элементарной ячейке	764,26	667,15	_	_
β-хлорпропамида, доступный для сферы	(28,9 %)	(25,2 %)		
определенного радиуса, Å ³ (% от объема				
элементарной ячейки)				
Объем полостей в элементарной ячейке	29,11	25,06	_	—
α-кристобалита, доступный для сферы	(17,0 %)	(14,6 %)		
определенного радиуса, Å ³ (% от объема				
элементарной ячейки)				
Объем полостей в элементарной ячейке	312,69	297,08	-	—
арсенолита, доступный для сферы	(23,0 %)	(21,9 %)		
определенного радиуса, Å ³ (% от объема				
элементарной ячейки)				

Сжатие в парафине. В качестве третьей химически инертной среды использовался жидкий парафин. Значения измеренного объема элементарной ячейки хлорпропамида в зависимости от давления представлены на рисунке 54. Превращение β -формы хлорпропамида в моноклинную фазу с параметрами элементарной ячейки, сходными с параметрами β^{I}_{HP} -хлорпропамида, наблюдалось уже при 0,1 ГПа. При увеличении давления до 0,3 ГПа, образовалась другая триклинная фаза высокого давления, параметры элементарной ячейки которой не соответствовали известным кристаллическим структурам хлорпропамида. Эта фаза была обозначена как β^{II}_{HP} . При дальнейшем сжатии хлорпропамида скачкообразных изменений зависимости объема элементарной ячейки от давления не было выявлено вплоть до 1,6 ГПа. При дальнейшем повышении давления до 2,2 ГПа кристалл разрушился с образованием поликристаллической фазы. Качество дифракционной картины не позволило проиндицировать рефлексы и

определить параметры элементарной ячейки. Учитывая, что парафин является непроникающей средой, данное структурное превращение, вызванное сжатием, связано с довольно значительной перестройкой структуры.



Рисунок 54. Зависимость объема элементарной ячейки β-хлорпропамида от давления для кристалла, загруженного в парафин

Таким образом, было показано, что отклик β -хлорпропамида на сжатие в разных химически инертных средах различен и зависит от используемой среды. Размер атомов гелия достаточно мал, чтобы позволить ему проникать в кристаллическую структуру и вызывать твердофазные структурные превращения. Можно ожидать, что твердофазные превращения, наблюдаемые при сжатии неоне, определяются исключительно величиной образца В давления И взаимодействиями внутри кристалла. При сжатии β-хлорпропамида в неоне (в отсутствие атомов гелия) уже при давлении 0,6 ГПа в результате твердофазного превращения образуется α-хлорпропамид (термодинамически стабильная форма при нормальных условиях [393]), а не фазы высокого давления, которые образуются при использовании гелия в качестве среды. При использовании смеси пентана с 2-метилбутаном В качестве среды, *β*-хлорпропамид начинает перекристаллизовываться с образованием других фаз, В то время как полиморфного превращения в твердой фазе не происходит [13]. Самое интересное наблюдение состоит в том, что даже структурные превращения в парафине и

неоне различны, несмотря на то, что эти две среды не являются растворяющими и проникающими. Причина этого различия, вероятно, кроется в разных нековалентных взаимодействиях между поверхностью кристаллов хлорпропамида и жидкой средой, передающей давление. В частности, можно предположить, что большую роль играет и взаимодействие пропильных групп хлорпропамида с молекулами алканов, из которых состоит парафин.

Результаты исследований, изложенные в настоящем параграфе, показали, что выбор среды, передающей давление, в значительной степени влияет на результат эксперимента, причем не только в случае, когда жидкость заметно растворяет твердое вещество. 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 [572], Ребиндера [573] и Роско [574]). Такие же эффекты можно ожидать и для органических молекулярных кристаллов. При экспериментах в условиях высоких давлений нужно учитывать различные типы взаимодействий твердого тела с жидкостью, а не только возможность растворения или проникновения молекул среды в структуру. То же самое касается любых изучению И других экспериментов ПО механических свойств, устойчивости и структурных превращений различных веществ и материалов, а также получению новых полиморфных модификаций.

5.3 Влияние протокола варьирования давления на полиморфизм β-аланина

В параграфах 5.1 и 5.2 на примере хлорпропамида было рассмотрено несколько факторов, влияющих на превращения в условиях высоких давлений. В 5.1 параграфе было рассмотрено влияние наличия затравки на 5.2 перекристаллизацию В условиях высоких давлений. В параграфе влияние передающей давление рассматривалось среды на твердофазные превращения в образце. В настоящем параграфе на примере другого объекта будет рассмотрен еще один немаловажный фактор, влияющий на структуру продукта превращения в условиях высоких давлений – время. Влияние этого фактора будет продемонстрировано на примере β -аланина (рисунок 55). Это вещество было не случайно выбрано в качестве объекта исследования. Ранее для него были обнаружены трудно воспроизводимые фазовые переходы, которые зависели от протокола варьирования давления [375]. Поведение *β*-аланина под давлением было исследовано до начала настоящей работы с помощью метода КРспектроскопии и порошковой дифрактометрии с использованием синхротронного излучения, однако структуры фаз высокого давления расшифрованы не были. Целью исследования, изложенного в настоящем параграфе, был поиск условий, в которых получаются новые фазы β -аланина, и расшифровка их структуры с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа. Для того, чтобы уменьшить растворимость и возможность перекристаллизации образца, в качестве передающей давление гидростатической среды использовалась осушенная оксидом кальция смесь метанола с этанолом 4:1.



Рисунок 55. Молекулярная структура β-аланина

Основные параметры дифракционного эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры β -аланина представлены в таблице 23 (см. параграф 2.13). Высокие значения *R*-факторов для структур, расшифрованных при давлениях 6,2 и 8,0 ГПа, обусловлены тем, что уточнение проводилось в изотропном приближении. Качество дифракционных данных после протекания фазового перехода в кристалле заметно ухудшилось, поэтому уточнение в анизотропном приближении было невозможно. Тем не менее, изотропная модель корректно отражает кристаллическую упаковку и конформации молекул.

При нормальных условиях *β*-аланин кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой симметрии Pbca (фаза I). Фрагменты кристаллических структур фаз β -аланина, рассматриваемых в настоящей работе, представлены на рисунке 56. В первом дифракционном эксперименте структура β-аланина была уточнена при нормальных условиях без среды, передающей давление, после чего была добавлена передающая среда (смесь метанола с этанолом в объемном соотношении 4:1, предварительно осушенная оксидом кальция), давление было поднято и структурные данные были собраны в при давлениях 4,7, 5,5 и 6,3 ГПа. В каждой из этих точек сбор данных занял один час. Параметры элементарной ячейки соответствовали сжатой фазе I. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, представленным в [375], уточненная при 6,3 ГПа структура β -аланина соответствует фазе II. Образец выдерживался при этом давлении в течение ~ 15 часов. Через 15 часов в ячейке высокого давления была обнаружена новая ранее неизвестная моноклинная фаза высокого давления с пространственной группой симметрии *P*2₁/*c*, представленная в виде домена исходного кристалла. Превращение в новую фазу прошло не полностью. Эта фаза была обозначена как фаза V, так как ее расчетная порошковая дифрактограмма не соответствовала ни одной из описанных ранее дифрактограмм для фаз I-IV [375]. Фазовый переход сопровождался небольшим падением давления с 6,3 до 6,2 ГПа. Изменение давления можно объяснить как сильной температурной зависимостью положения спектра флуоресценции рубина













Рисунок 56. Фрагменты кристаллических структур β-аланина. (а) – ромбическая фаза I при нормальных условиях [575], (б) – ромбическая фаза II при 6,3 ГПа, (в) – моноклинная фаза V при 6,2 ГПа, (г) – ромбическая фаза II при 8,0 ГПа

и низкой точностью измерения давления [576], так и уменьшением объема кристалла образца, обусловленным фазовым переходом. Новая моноклинная фаза высокого давления, полученная в первом эксперименте, оказалась нестабильной. После того, как образец выдерживался в течение примерно 30 часов при давлении 6 ГПа, он перекристаллизовался в новую поликристаллическую фазу, которая, возможно является фазой IV, описанной в [375]. Однозначное заключение о соответствии поликристаллической фазы, полученной в описанном эксперименте, фазе IV невозможно, поскольку в работе [375] дифракционный эксперимент для фазы IV не проводился и были охарактеризованы только ее спектры КР. Все фазовые переходы, описанные в данной работе и публикации [375] были обратимыми, при разгрузке ячейки наблюдалось образование фазы I.

Во втором дифракционном эксперименте давление в ячейке был увеличено сразу до 8 ГПа. Визуально фазовых переходов в этом случае не наблюдалось ни сразу после загрузки ячейки, ни после выдерживания образца в течение пяти месяцев. Кристалл выглядел так же, как и непосредственно после загрузки, только его объем уменьшился из-за сжатия. Уточнение кристаллической структуры при 8 ГПа И сравнение результата С порошковыми дифрактограммами, представленными в [375], показало, что в ячейке образовалась новая фаза II, кристаллическая структура которой очень похожа на структуру фазы I. Экспериментальные порошковые дифрактограммы при давлениях 7,7 – 8,7 ГПа, представленные в [375], соответствовали теоретически рассчитанной на основе монокристальных данных дифрактограмме кристалла β-аланина при давлении 8 ГПа. Исходя опубликованных ИЗ ранее порошковых дифрактограмм, образование фазы II начиналось уже при 5,6 ГПа [375]. Таким образом, можно заключить, что во втором эксперименте исходный кристалл β-аланина превратился в фазу II при 8 ГПа, минуя превращение в фазу V, при этом упаковка молекул в фазе II изменяется очень мало по сравнению с исходной фазой I. Последовательность фазовых переходов β -аланина представлена на рисунке 57.

Изменения объема элементарной ячейки β-аланина при увеличении давления для исходной ромбической и новой моноклинной фаз приведены на

рисунке 58. Видно, что фазовый переход при 6 ГПа приводит к значительно большему уменьшению объема элементарной ячейки, чем даже дальнейшее сжатие ромбической фазы до 8 ГПа. Линейные деформации вдоль осей элементарной ячейки до 6 ГПа (рисунок 59) полностью согласуются с данными, полученными ранее в работе [375]. Данные о сжатии структуры до 4 ГПа на рисунках не представлены, так как они были детально описаны в предыдущей работе [375]. Сжатие β -аланина до 6,3 ГПа было анизотропным, максимальное сжатие было в ~1,5 раз больше, чем минимальное. Максимальное сжатие в этом диапазоне давлений наблюдалось в направлении [010], перпендикулярно слоям β -аланина, связанными между собой водородными связями. При этом сжатие внутри этих слоев было значительно меньше (рисунок 56). Суммарное уменьшение объема при сжатии кристалла до 6,3 ГПа составило ~17 %.



Рисунок 57. Структурные превращения β-аланина в условиях высоких давлений. Пунктирные стрелки показывают превращения, исследованные в настоящей работе. Непрерывные стрелки показывают превращения, исследованные в [375]



Рисунок 58. Изменение объема элементарной ячейки для ромбического (фазы I и II, черные круги) и моноклинного (фаза V, синий треугольник) β-аланина при увеличении давления



Рисунок 59. Линейная деформация в направлении кристаллографических осей (а - квадраты, b - треугольники, с - круги) для ромбического β-аланина (фазы I и II)



Рисунок 60. Наложение молекулярных конформаций β-аланина в ромбической фазе II (светло-серый цвет) и моноклинной фазе V (тёмно-серый цвет)

Структурное превращение II → V сопровождалось значительным изменением кристаллической упаковки (рисунок 56), в то же время конформации цвиттерионов β-аланина значительно не изменялись (рисунок 60). Уменьшение объема в результате фазового перехода составило ~4 %. Структурное превращение при этом соответствовало перестройке молекул внутри водородносвязанных слоев β -аланина, при котором расстояние между слоями Перестройка молекул увеличивалось. внутри слоя приводит к его симметризации – часть цвиттерионов β-аланина в слое заслонены другими (рисунок 56), несмотря на понижение общей симметрии структуры.

Структура фазы II настолько сильно похожа на структуру фазы I, что ее можно рассматривать как деформированную фазу I. В работе [375] порошковые дифрактограммы фазы II были записаны в интервале давлений 5,6 \rightarrow 8,7 ГПа, и хорошо совпадают с порошковой дифрактограммой, теоретически рассчитанной на основе монокристальных данных при 8 ГПа, полученных в настоящей работе. Общее изменение объема во втором эксперименте при сжатии β -аланина до 8 ГПа и его превращении в форму II было меньше, чем в первом эксперименте при его превращении в форму V (рисунок 58). Это позволяет предположить, что фаза II метастабильна при давлениях свыше 6,3 ГПа, причем образование фазы V кинетически затруднено. Учитывая объем фазы V и тренд уменьшения объема ромбических фаз β -аланина при сжатии, можно предположить, что дальнейшее превращение фазы II в фазу V во втором эксперименте было бы возможно только при давлениях свыше 10 ГПа. В то же время, такое превращение даже при наличии выигрыша по объему будет протекать далеко не всегда, как показано в настоящей Главе.

Проведение второго дифракционного эксперимента также позволило изучить анизотропию деформации структуры при давлениях выше 6 ГПа. До 6 ГПа направление максимального сжатия в структуре соответствовало направлению [010], перпендикулярному водородно-связанным слоям β -аланина. В диапазоне давлений от 6 до 8 ГПа анизотропия деформации ячейки качественно изменилась, и основное сжатие наблюдалось уже вдоль направления [100]. В

конечной точке при 8 ГПа сжатие в направлении, перпендикулярном слоям *В*-аланина ([010]),было средним, тогда как сжатие в направлении, соответствующем водородным связям N1-H1A...O1 (1/2)-1/2-z) +X, V, (направление [001]) было минимальным. Структура была наиболее легко сжимаемой в направлении, соответствующем водородным связям N1-H1B...O1 (-x, -y, -z) (направление [100]). Водородные связи N1-H1C...O2 (1/2 + x, y, 1/2-z) также находятся в плоскости (010) и могут влиять на сжатие слоя β-аланина (рисунок 56).

Информация о фазовых переходах *β*-аланина, полученная в настоящей работе, позволяет лучше понять сложную зависимость фазовых переходов в данном объекте от протокола варьирования давления. Одним из различий между двумя наборами экспериментов, проведенных в настоящей работе и описанных в [375], является разное содержание воды в передающей давление среде. Дополнительная осушка спиртовой смеси оксидом кальция приводит к значительному уменьшению растворимости β -аланина. Это замедляет перекристаллизацию, но полностью исключить ее все равно нельзя. Превращение фрагмента исходного β-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 β-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, соответствующую обозначенной в работе [375] как фаза 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. Такое явление «передавливания» исходной фазы также наблюдалось, например, для парацетамола [300,373], L-серина [374] или при образовании сольватов Lаланина [177]. Можно заключить, что время проведения эксперимента, а также временные интервалы между измерениями при разных давлениях, могут в значительной степени влиять на продукт фазового перехода. Особенно ярко это проявляется при сравнении результатов дифракционных экспериментов, выполненных с использованием источника синхротронного излучения и на лабораторном дифрактометре. Дифракционный эксперимент на источнике синхротронного излучения проводится намного быстрее, интервалы между самими экспериментами короче, время сбора данных и время, затраченное на целый эксперимент, может быть на несколько порядков меньше по сравнению с лабораторным прибором. Поэтому образование некоторых фаз высокого давления, как, например, фазы β -аланина V в настоящей работе, или фазы IV L-серина, описанной в работе [374], при быстром проведении эксперимента может не наблюдаться вообще. Это необходимо учитывать не только при поиске новых полиморфных модификаций, но и при изучении материалов, так как длительная нагрузка может приводить к протеканию кинетически затрудненных процессов, заметных не сразу и в дальнейшем влияющих на физические свойства материала и такие характеристики, как его прочность и устойчивость.

5.4 Полиморфизм толазамида: отсутствие перехода в фазу с меньшим объемом при гидростатическом сжатии

Передающая среда, протокол варьирования давления и скорость сжатия являются не единственными факторами, влияющими на образующуюся под давлением полиморфную модификацию. Зачастую случается, что две или более полиморфные модификации являются «изоэнергетическими», то есть имеют очень близкие энергии кристаллической решетки, и, как следствие, очень близкие (в пределах ошибки эксперимента) температуры и энтальпии плавления. В этих случаях влияние кинетических факторов, в частности, передающей среды и протокола варьирования давления на результирующий продукт превращения, может быть особенно ярко выраженным. Даже небольшое изменение внешних условий, которое не всегда удается идентифицировать, может влиять на результат эксперимента. Одним ИЗ примеров таких веществ служит толазамид (N-[[(гексагидро-1Н-азепин-1-ил)амино]карбонил]-4-метилбензолсульфонамид, рисунок 61). Прежде, чем перейти к описанию результатов экспериментов в условиях высоких давлений, необходимо остановиться на более подробном описании объекта исследования.



Рисунок 61. Молекулярная структура толазамида. Атомы водорода азепинового фрагмента не пронумерованы для ясности

Как И хлорпропамид, это вещество принадлежит производным К лечения сульфонилмочевины, использующимся диабета В для качестве гипогликемического средства. Первоначально интерес к этому объекту был обусловлен тем, что в отличие от других производных сульфонилмочевины, склонных к образованию нескольких полиморфных модификаций [387,388,577], для толазамида была известна только одна полиморфная модификация (форма I) [578,579], хотя и было отмечено, что при кристаллизации могут образовываться кристаллы разного габитуса [580]. Позднее к.х.н. В.С. Миньковым и А.И. Иваненко была охарактеризована кристаллическая структуры формы Π толазамида, которая является второй известной полиморфной модификацией

данного вещества. Также ими была впервые обнаружена форма III толазамида [581], получение которой воспроизвести не удалось, поэтому данная форма в настоящей работе рассматриваться не будет. Данные о кристаллических полиморфных модификаций структурах толазамида депонированы В Кембриджский банк структурных данных CSD [418,419] за номерами 1025479-1025481 в качестве частного сообщения. Фрагменты кристаллических структур форм I и II толазамида представлены на рисунке 62. Основной характерной чертой кристаллической упаковки формы I толазамида является наличие изолированных димеров толазамида, связанных между собой водородными связями, образованными N-H и C=O группами. В форме II, наоборот, димеры не изолированы, а связаны между собой водородными связями, образуя бесконечные цепи. В водородном связывании в форме II, помимо групп N–H и C=O, участвуют группы S=O. Конформации молекул толазамида в разных формах, при этом, отличаются мало. Также в кристаллических структурах двух форм толазамида наблюдается разупорядочение азепинового фрагмента [12].



Рисунок 62. Фрагменты кристаллических структур формы I (а) и формы II (б) толазамида [12]. Альтернативные позиции для разупорядоченных атомов показаны точками



Рисунок 63. Поляризованные КР-спектры формы I (а) и формы II (б) толазамида. Первый и второй символ в обозначениях *II, mm, ss,* соответствуют направлению поляризации падающего и рассеянного излучения, соответственно. Направления поляризации падающего и рассеянного излучения относительно граней кристалла и кристаллографических осей представлены схематично

Для оценки относительной силы водородных связей в формах I и II толазамида были записаны поляризованные КР-спектры, представленные на рисунке 63. Основные отличия спектров двух форм, помимо области решеточных колебаний (150-500 см⁻¹), относятся к области валентных колебаний групп N–H. В форме I частота валентных колебаний группы N–H – 3203 см⁻¹. Это ниже, чем в

форме II (3218 и 3251 см⁻¹). Поэтому можно заключить, что Н-связи в форме I сильнее, чем в форме II. В то же время, в форме I присутствует свободная группа N-H, не образующая водородных связей (частота валентных колебаний 3321 см⁻¹). В то же время, объем элементарной ячейки при одинаковом числе формульных единиц больше для формы II и составляет 784,25 Å³ (для формы I – 774,86 Å³) [12], поэтому с точки зрения оптимизации полотности упаковки форма II проигрывает форме I. При этом форма II была бы более предпочтительной при оптимизации межмолекулярных контактов – водородных связей. В случае толазамида оптимизация плотности упаковки выступает важнейшим фактором, влияющим на стабильность кристаллической структуры, то есть оптимизация ненаправленных взаимодействий в структуре более выгодна, чем образование направленных взаимодействий – водородных связей. Именно поэтому при условиях образование формы Ι термодинамически нормальных более предпочтительно [12]. В этом отношении толазамид отличается, например, от парацетамола, для которого термодинамически стабильной является менее плотная моноклинная форма, в которой оптимизация водородных связей более выгодна, чем плотная упаковка в ромбической форме парацетамола [434,437].

Температуры и энтальпии плавления форм I и II толазамида были определены к.х.н. В.А. Дребущаком методом ДСК. Показано, что кристаллы двух форм толазамида обладают одинаковыми в пределах ошибки эксперимента 171 температурами (~ °C) И энтальпиями плавления $(38, 4\pm 1, 9)$ И 37,9±1,9 кДж/моль, соответственно) [12], несмотря на то, что кристаллическая упаковка в двух полиморфных модификациях значительно различается (рисунок 62). В данном случае различить полиморфные модификации толазамида можно только по рентгеновским или спектроскопическим данным, или по габитусу [12]. Обычно используемый для идентификации полиморфных кристалла модификаций метод ДСК в данном случае работать не будет. Для подобного объекта, существующего в виде двух «изоэнергетических» полиморфных модификаций, стабильно получающихся при кристаллизации, представляет большой интерес сравнение их поведения под давлением, в частности, в

растворяющей и нерастворяющей среде. Также представляет интерес информация о том, может ли давление вызвать превращение менее плотной формы II в более плотную форму I, и может ли давление влиять на разупорядочение азепинового фрагмента формы II. Структура формы I определяется плотной упаковкой водородно-связанных димеров толазамида, в то время как структура формы II определяется наличием большего количества направленных водородных связей, приводящих к образованию бесконечных водородно-связанных цепей толазамида. Относительный вклад направленных и ненаправленных взаимодействий молекул толазамида также можно изменить при повышенном давлении, что может привести к фазовым переходам не только между известными полиморфными модификациями, но и образованию новых полиморфных модификаций, что является дополнительной причиной, по которой толазамид был выбран для дальнейшего исследования в ячейке с алмазными наковальнями.

Обе полиморфные модификации толазамида, I и II, были исследованы в условиях высоких давлений. Исследование кристаллической структуры формы I было выполнено к.х.н. Е.А. Лосевым. Эксперименты для двух форм толазамида проводились с использованием в качестве передающей среды двух жидкостей: насыщенного раствора толазамида в метаноле и смеси пентана с 2-метилбутаном (1:1). В первой жидкости возможна перекристаллизация толазамида, во второй толазамид не растворяется (процесс растворения кристалла не наблюдается визуально). В экспериментах, проведенных к.х.н. Е.А. Лосевым, показано, что для формы I толазамида не наблюдается ни перекристаллизации в растворяющей среде, ни твердофазных фазовых переходов в нерастворяющей среде до давления 6,1 ГПа [19]. Для формы II поведение в условиях высоких давлений оказалось более интересным.

Фотографии кристалла формы II толазамида при загрузке его в насыщенный раствор толазамида в метаноле показаны на рисунке 64. Непосредственно после загрузки, при давлении 0,1 ГПа, наблюдалось частичное растворение кристалла формы II толазамида и рост множества мелких кристаллов толазамида, по форме совпадающих с кристаллами формы I [12]. Для достоверной

идентификации фазы с помощью КР-спектроскопии или рентгеноструктурного анализа в условиях лаборатории размеры новых кристаллов были недостаточны, поэтому идентификация кристаллов фазы I проведена только визуально. В течение следующего дня давление было поднято до 6,1 ГПа. Наблюдался рост граней частично растворенного исходного кристалла, а также увеличение в размерах кристаллов формы І. Последующей перекристаллизации из второй формы в первую не наблюдалось. Несмотря на то, что фаза I более плотная, чем фаза II, при повышении давления скорость перекристаллизации падает до такой степени, что процесс перестает визуально наблюдаться, хотя при нормальных условиях перекристаллизация сосуществующих в растворе формы II в форму I наблюдается И протекает полностью, как было визуально показано В экспериментах, выполненных к.х.н. С.Г. Архиповым [12].

(б)

(a)

(в)

Рисунок 64. Фотографии кристалла толазамида (форма II) при атмосферном давлении без среды (а), 0,1 ГПа (б) и 6,1 ГПа (в) при загрузке в насыщенный раствор толазамида в метаноле

Можно было предположить, что высокое давление будет ускорять перекристаллизацию менее плотной фазы II толазамида в более плотную (и вместе с тем термодинамически более стабильную) фазу I, как это наблюдалось в экспериментах по кристаллизации, проведенных к.х.н. С.Г. Архиповым. Тем не менее, в условиях высоких давлений такой процесс не наблюдался. Несмотря на присутствие зародышей фазы I в растворе, повышение давления не ускоряло перекристаллизацию, а, наоборот, замедляло ее. Исходя из наблюдаемого роста

кристаллов двух фаз при повышении давления, можно заключить, что растворимость толазамида в метаноле становится настолько малой, что процесс перекристаллизации прекращается практически полностью.

Для того, чтобы выяснить, как высокое лавление влияет на кристаллическую структуру формы II толазамида, был проведен дифракционный эксперимент с использованием в качестве среды для передачи давления смеси пентана с 2-метилбутаном, в которой толазамид визуально не растворяется. Для формы II толазамида, как и для формы I, не наблюдалось твердофазных превращений до 6,8 ГПа. Зависимости объемов элементарных ячеек от давления для двух форм толазамида приведены на рисунке 65. Видно, что во всем исследованном интервале давлений объем элементарной ячейки формы I меньше, чем объем элементарной ячейки формы II. Тем не менее, повышение давления все равно не вызывает ни фазового перехода II \rightarrow I, ни превращения фазы II в другие фазы высокого давления с меньшим объемом и большей плотностью. Отсутствие фазового перехода II \rightarrow I можно объяснить тем, что, во-первых, этот переход под давлением может быть затруднен кинетически, во-вторых, тем, что формы I и II имеют очень близкую энергию кристаллической решетки. По этим же причинам, включая понижение растворимости, этот переход не наблюдается и в частично растворяющей среде – насыщенном растворе толазамида в метаноле.



Рисунок 65. Зависимость объемов элементарных ячеек I и II форм толазамида от давления. Данные для формы I представлены из [19]

Зависимость деформации в направлении главных осей эллипсоида деформации от давления представлена на рисунке 66, ориентация главных осей эллипсоида деформации относительно структурных фрагментов – на рисунке 67. Деформация является анизотропной. Структура наименее деформирована в направлении оси 3, сжатие по которому соответствует сближению азепиновых и метилбензольных фрагментов молекул, принадлежащих разным цепям, образованным водородными связями. Направление максимального сжатия структуры соответствует сокращению расстояний (более плотной упаковке) цепей водородно-связанных молекул толазамида в перпендикулярном направлении (ось 1). Также значительную деформацию структура претерпевает вдоль цепей водородно-связанных молекул толазамида (ось 2). В то же время, для формы I толазамида не было обнаружено корреляции анизотропии деформации структуры расположением водородно-связанных димеров толазамида [19]. Можно С заключить, что в отличие формы I толазамида, для которой под давлением наблюдается увеличение плотности упаковки за счет оптимизации взаимодействий между димерами, во второй форме значительный вклад в уменьшение объема вносит не только оптимизации взаимодействий между цепями, образованными водородно-связанными молекулами толазамида, но и деформация цепей. Дополнительный выигрыш по объему также дает постепенное уменьшение степени разупорядочения азепиновых фрагментов в форме II при увеличении давления (рисунок 68) и его полное исчезновение при давлении ~3,3 ГПа. Для формы I разупорядочение под давлением вообще не наблюдается [19].



Рисунок 66. Деформация в направлении главных осей эллипсоида деформации для II формы толазамида под давлением



Рисунок 67. Расположение главных осей эллипсоида деформации формы II толазамида под давлением относительно структурообразующих цепей водородно-связанных молекул толазамида. Ось 3 перпендикулярна плоскости рисунка



Рисунок 68. Зависимость соотношения факторов заселенности альтернативной и основной геометрии азепинового фрагмента

Исследование толазамида дополнительно показало, что при изучении полиморфизма и превращений под давлением нужно принимать во внимание не только термодинамические, но и кинетические факторы, которые в значительной степени могут влиять на образование новой полиморфной модификации при перекристаллизации или твердофазном превращении. Форма II толазамида не претерпевает твердофазных превращений ни в форму I, ни в другие фазы в исследованном интервале давлений. Перекристаллизация II → I в частично растворяющей жидкости 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 [12]. Образование и рост зародышей формы I при высоких давлениях кинетически затруднены по сравнению с нормальными условиями.

5.5 Заключение к Главе 5

В данной Главе были рассмотрены основные факторы, влияющие на результаты превращений в условиях высоких давлений. К таким факторам

относятся выбор исходной полиморфной модификации вещества для проведения эксперимента, наличие затравки при перекристаллизации, тип гидростатической среды для передачи давления, протокол варьирования давления, относительная стабильность полиморфных модификаций. Для рассмотренных объектов изучены процессы перекристаллизации и твердофазные превращения в условиях высоких давлений.

На примере перекристаллизации хлорпропамида под давлением показано, из-за кинетических затруднений не всегда образуется наиболее ЧТО термодинамически стабильная или наиболее плотная фаза. Самым выгодным оказалось образование продукта, структура которого требует минимальной перестройки структурообразующих фрагментов и изменения конформации При лобавление молекул. ЭТОМ лаже зародыша более плотной И термодинамически стабильной фазы, упаковка молекул в которой отличается от исходной, не приводит к его дальнейшему росту, и структура продукта перекристаллизации, главным образом, определяется кинетическими факторами. Особенно ярко такие эффекты проявляются при высоких давлениях из-за повышенной вязкости среды и затрудненной диффузии растворенного вещества, и, как следствие, возможности сохранения молекулярных конформаций и кластеров молекул, присутствовавших в исходной фазе. Показано, что твердофазные превращения полиморфных модификациях В разных хлорпропамида при увеличении давления приводят к образованию разных продуктов.

Несмотря на то, что при кристаллизации из одного и того же раствора одновременно образуются кристаллы двух модификаций толазамида, близких по энергии кристаллической упаковки, но отличающихся структурообразующими мотивами и плотностью, повышение давления не приводит к ускорению перекристаллизации в более плотную фазу, а наоборот, замедляет. Показано, что при высоких значениях давления перекристаллизация перестает визуально наблюдаться, а также, что повышение давления не вызывает твердофазного превращения в более плотную и более термодинамически стабильную форму.

Ha примере хлорпропамида было также показано, что выбор гидростатической среды лля исследования молекулярных органических кристаллов имеет большое влияние на результат эксперимента, не меньшее, чем это наблюдалось ранее для геологических образцов и металлоорганических каркасов. Даже нерастворяющие и химически инертные среды могут влиять на кристаллическую структуру продукта твердофазного превращения не только за счет проникновения в структуру и заполнения свободных полостей, но и за счет взаимодействий с поверхностью кристалла. Поэтому очень важно при планировании эксперимента и обработке данных учитывать дополнительные факторы, влияющие на структуру продукта превращения, такие, как возможность растворения, проникновения среды в кристаллическую структуру, а также различные типы взаимодействия молекул или атомов среды с поверхностным слоем кристалла.

Для получения определенной полиморфной модификации немаловажным оказалось и время выдерживания образца при определенном давлении, то есть протокол варьирования давления. На примере β -аланина показано, что если образование фазы высокого давления кинетически затруднено, то ее получение возможно только в определенном интервале давлений. Увеличение давления выше порогового значения приводит к тому, что превращение «передавленной» фазы в «целевую» не наблюдается и кристаллическая структура кристалла может на практике оставаться неизменной неограниченно долго, даже если превращение в целевую фазу приводит к выигрышу по объему.

Таким образом, при планировании и обработке результатов экспериментов в условиях высоких давлений нужно учитывать различные типы взаимодействий твердого тела со средой, протокол варьирования давления, относительную стабильность полиморфных модификаций и их кристаллическую структуру, а также используемую в качестве стартовой полиморфную модификацию. Все эти факторы могут не только влиять на наличие или отсутствие фазовых переходов под давлением, но и на кристаллическую структуру продукта превращения. Результат эксперимента может полностью зависеть от способа его проведения, а

не только от достигнутой величины давления. Информация о дополнительных факторах, влияющих на структуру продукта превращения важна не только с фундаментальной точки зрения для построения фазовых диаграмм, изучения полиморфизма и реакционной способности твердых веществ. Учет обозначенных выше факторов немаловажен для практических приложений и позволит получать достоверную информацию о механических свойствах, устойчивости и структурных превращениях различных веществ и материалов.

ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ВЫБОРА ДИФРАКЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СТРАТЕГИИ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ, НА КАЧЕСТВО СТРУКТУРНЫХ ДАННЫХ

Данные о кристаллических структурах в условиях высоких давлений изучения межмолекулярных взаимодействий, широко используются для конформационных изменений в молекулах, фазовых переходов, химических реакций, анизотропии деформации структуры и расчета уравнений состояния. Для большинства этих приложений качество данных (а именно, соотношение $F^2/\sigma(F^2)$, точность определения параметров элементарной ячейки, координат атомов, распределения электронной плотности в кристалле) играет критически важную роль для получения достоверной информации о кристаллической структуре. В последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в технике рентгеноструктурного эксперимента в условиях высоких давлений. В первую очередь, он связан с появлением ячеек с алмазными наковальнями с большими углами раскрытия (до 120°), использованием двухкоординатных детекторов вместо точечных, а также разработкой нового программного обеспечения и алгоритмов для сбора и обработки дифракционных данных. Улучшению качества дифракционных данных также немало способствовало появление и дальнейшее усовершенствование источников синхротронного излучения. Все это позволило расшифровывать структуры молекулярных кристаллов высокой сложности, то есть низкосимметричных, содержащих большое число атомов в независимой части элементарной ячейки, и, что самое главное, - слабо рассеивающих рентгеновское излучение. Несмотря на все эти достижения, даже использование современного оборудования не всегда позволяет получать в условиях высоких давлений дифракционные данные удовлетворительного качества для выявления небольших структурных изменений. В рамках настоящей работы дифракционные эксперименты неизбежно проводились на разном дифракционном оборудовании, включая дифрактометры различных моделей и разные станции на источнике синхротронного излучения. Это позволило приобрести определенный методический опыт, обобщению которого посвящена настоящая Глава. При обработке этих данных была получена информация не только о кристаллических структурах объектов исследования, но и о влиянии используемого оборудования и стратегии обработки дифракционных данных на качество структурных моделей. Этот материал намеренно включен в отдельную Главу, а не в Главу 2 (Экспериментальную часть), поскольку данный опыт полезен скорее в будущих исследованиях. В силу объективных причин его нельзя было положить в основу экспериментов, результаты которых описаны в Главах 3-5, и которые проводились на протяжении ряда лет на том оборудовании, которое оказывалась доступным. В первом параграфе данной Главы будут сопоставлены результаты, полученные использовании современных лабораторных при ДВУХ дифрактометров, оборудованных разными типами двухкоординатных детекторов (ССД и НРС) и источников рентгеновского излучения (запаянная трубка с молибденовым анодом и микрофокусный источник с серебряным анодом). Также будут проанализированы различные стратегии обработки дифракционных данных, обычно используемые для образцов в условиях высоких давлений. Во втором параграфе данной Главы будут сопоставлены результаты, полученные на двух станциях в Европейском центре синхротронного излучения *ESRF* (Гренобль, Франция), также оборудованных ССД и НРС детекторами и использующих разные устройства для генерации излучения (поворотный магнит и ондулятор). Результаты исследований, описанных в данной Главе, опубликованы в [22,582].

6.1 1,2,4,5-Тетрабромбензол под давлением: зависимость качества данных от источника излучения и детектора в лабораторных приборах. Стратегия обработки дифракционных данных и ее влияние на качество структурной модели

Недавно было разработано новое поколение лабораторных дифрактометров, позволяющих получать рентгеновские дифракционные данные даже от небольших и слабо рассеивающих образцов, находящихся в ячейках с алмазными наковальнями. В данном параграфе представлено сравнение данных,

полученных с использованием двух разных дифрактометров, которые были изготовлены одной и той же компанией с интервалом в 10 лет (рисунок 69).

Первый дифрактометр – *XtaLAB Synergy-S Dualflex*, оборудованный микрофокусным источником рентгеновского излучения с серебряным анодом и двухкоординатным детектором прямого счета фотонов (*HPC*). Изготовлен фирмой *Rigaku Oxford Diffraction* в 2017 году. Второй дифрактометр – *Oxford Diffraction Gemini R Ultra*, оборудованный запаянной рентгеновской трубкой и *CCD* детектором. Изготовлен фирмой *Oxford Diffraction* в 2007 году. Основные технические параметры, характеризующие данные дифрактометры, представлены в таблице 35.



Рисунок 69. Вид кабинетов дифрактометров, использовавшихся для эксперимента: (a) *XtaLAB Synergy-S Dualflex* (2017 г.); (б) *Oxford Diffraction Gemini R Ultra* (2007 г.)
Модель дифрактометра	XtaLAB Synergy-S Dualflex	Oxford Diffraction Gemini R
		Ultra
Вид излучения	Ag Kα (0,56087 Å)	Mo <i>K</i> α (0,71073 Å)
Тип источника	<i>PhotonJet-S</i> source	Enhance X-ray source
	(микрофокусный источник)	(запаянная трубка)
Размер пучка	0,12 мм	0,5 мм
рентгеновского излучения		
на образце		
Рентгеновская оптика	Многослойная	Графитовый монохроматор
Модель детектора	Pilatus3 X CdTe 300K	<i>Ruby</i> (фирма <i>Oxford Diffraction</i>)
	(фирма <i>Dectris</i>) [583,584]	[585]
Тип детектора	НРС	CCD
Квантовый выход	> 90%	> 80%
Гониометр	Быстрый четырехкружный	Четырехкружный к-гониометр
	к-гониометр нового поколения	
Режим сбора данных	Без использования заслонки	С использованием заслонки
	первичного пучка (shutterless)	первичного пучка (shuttered)

Таблица 35. Сравнение технических характеристик используемых дифрактометров

С использованием вышеуказанных дифрактометров были собраны дифракционные ОТ монокристалла 1,2,4,5-тетрабромбензола, данные помещенного в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями при давлении 0,4 ГПа (см. Экспериментальную часть). Данный образец является хорошо известным соединением, для которого наблюдается макроскопический механический отклик при протекании фазового перехода при нагревании [152-157]. В Главе 4 было показано, что данные об отклике таких материалов на повышение давления можно использовать для изучения природы механического отклика кристалла. 1,2,4,5-Тетрабромбензол кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа симметрии $P2_1/n$) и для него наблюдается значительный механический отклик в ходе фазового перехода при нагревании даже несмотря на то, что этот переход не приводит к радикальной смене лишь незначительными упаковки, а сопровождается изменениями В относительной ориентации молекул ([21,152–159] и Глава 4). Это объясняет получения высокоточных структурных высокую важность данных при варьировании давления для выявления даже малых изменений, произошедших в кристаллической структуре при внешнем воздействии. Высокий уровень шума, малая полнота данных, малое соотношение $F^2/\sigma(F^2)$ и малое отношение числа данных к числу уточняемых параметров служат причиной потери большей части информации, связанной с распределением электронной плотности в кристалле. Поэтому в некоторых случаях использования дифрактометров «старшего поколения» низкое качество дифракционных данных может привести к тому, что уточнение кристаллической структуры при повышенном давлении даже в изотропном приближении будет невозможно. Поэтому информация о незначительных изменениях в ориентации тепловых эллипсоидов и точных значениях изменений межатомных расстояний, которая имеет большое значение для изучения механического отклика кристалла, не будет доступна для изучения.

Ожидается, что приборы нового поколения помогут улучшить качество дифракционных данных и структурных моделей, полученных на их основе. В то же время, использование нового инструмента само по себе не гарантирует получение качественной структурной модели. На это немало влияет и стратегия обработки дифракционных данных, полученных в условиях высоких давлений [1,284–288]. Данные неизбежно ухудшаются по сравнению с использованием свободного кристалла счет поглощения рентгеновского излучения за материалами, из которых изготовлена ячейка и гаскета (алмаз, металл гаскеты и корпуса ячейки), за счет дополнительных рефлексов, возникающих в результате дифракции рентгеновского излучения на алмазах, гаскете или калибранте для измерения давления (обычно рубина), а также из-за комптоновского рассеяния излучения на алмазах и среде, передающей давление. Наличие этих эффектов искажает измеренные интенсивности рефлексов образца за счет прямого перекрытия рефлексов, ослабления первичного пучка при его дифракции на алмазе, либо неправильного учета фона (особенно вблизи интенсивного рефлекса) на дифракционной картине. Поэтому целью работы, изложенной в данном параграфе, было сравнение качества дифракционных данных, собранных для одного и того же кристалла в ячейке при высоком давлении in situ с использованием вышеуказанных дифрактометров, принадлежащих к разным оборудованных поколениям, И разными детекторами И источниками рентгеновского излучения. Для обработки дифракционных данных, собранных с

использованием этих дифрактометров, использовались несколько разных стратегий. Это было необходимо для проверки относительной важности применения различных методов коррекции исходных данных с целью повышения качества и надежности структурной модели.

Основные параметры дифракционного эксперимента, и результаты уточнения структуры представлены в таблице 36. Исходя из них можно сделать ожидаемый вывод, что результаты, полученные при сборе дифракционных данных на более новой модели дифрактометра *Synergy-S* (1), более качественные, чем результаты, полученные с использованием более старой модели *Gemini* R-Ultra (2).

Таблица 36. Основные параметры дифракционного эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры для разных стратегий обработки данных. Для всех структур: $C_6H_2Br_4$, $M_r = 393,72$, моноклинная сингония, пространственная группа симметрии $P2_1/n$, Z = 2. Эксперименты проведены при температуре 293 К. Размеры кристалла – 0,18 × 0,07 × 0,01 мм. Параметры атомов водорода фиксированы. Некорректные результаты уточнения, неприемлемые для публикации, выделены красным цветом (а, г, д, е, ж), корректные и приемлемые – зеленым (б, з), пригодные для публикации, но не всегда предпочтительные – желтым (в, и)

Дифрактометр <i>Synergy-S</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 %.			
	(a)	(б)	(B)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	3,9390 (9), 10,781 (4), 9,944 (4)	3,9390 (9), 10,781 (4), 9,944 (4)	3,9390 (9), 10,781 (4), 9,944 (4)
eta (°)	100,49 (3)	100,49 (3)	100,49 (3)
$V(\text{\AA}^3)$	415,2 (2)	415,2 (2)	415,2 (2)
Тип излучения	Ag Ka	Ag Kα	Ag Ka
Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки	748	748	748
Диапазон <i>θ</i> для определения параметров элементарной ячейки (°)	2,2–22,9	2,2–22,9	2,2–22,9
μ (мм ⁻¹)	10,33	10,33	10,33
Поправка на поглощение	Гауссиан [287]	Гауссиан [287]	Сферическая [401]
T_{\min}, T_{\max}	0,486, 0,562	0,486, 0,562	0,638, 0,645
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [<i>I</i> > 2 <i>o</i> (<i>I</i>)] рефлексов	2503, 893, 513	2445, 870, 496	2453, 870, 494
$R_{ m int}$	0,048	0,048	0,050
$(sin \ \theta/\lambda)_{max} (\text{\AA}^{-1})$	0,801	0,801	0,801
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> , для всех рефлексов	$h = -5 \rightarrow 6,$ $k = -14 \rightarrow 14,$ $l = -11 \rightarrow 12$	$h = -5 \rightarrow 6,$ $k = -14 \rightarrow 14,$ $l = -11 \rightarrow 12$	$h = -5 \rightarrow 6,$ $k = -14 \rightarrow 14,$ $l = -11 \rightarrow 12$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,047, 0,206, 1,02	0,037, 0,073, 0,93	0,037, 0,071, 0,91
Число рефлексов в уточнении	893	870	870
Число параметров в уточнении	46	46	46
$(\Delta/\sigma)_{\rm max}$	0,014	0,001	< 0,001
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	1,55, -1,48	0,54, -0,54	0,53, -0,49

Таблица 36. Продолжение

Дифрактометр <i>Gemini R-Ultra</i> . Время эксперимента – 32 ч., время экспозиции одного кадра – 60 с., $F^2/\sigma(F^2)$ – 10, полнота сбора данных до 0,8 Å – 58 %.			
	(г)	(д)	(e)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	3,9431 (5), 10,7566 (18), 9,964 (2)	3,9431 (5), 10,7566 (18), 9,964 (2)	3,9431 (5), 10,7566 (18), 9,964 (2)
β (°)	100,557 (15)	100,557 (15)	100,557 (15)
$V(\text{\AA}^3)$	415,47 (13)	415,47 (13)	415,47 (13)
Тип излучения	Mo Ka	Μο Κα	Μο Κα
Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки	514	514	514
Диапазон <i>θ</i> для определения параметров элементарной ячейки (°)	2,8–22,4	2,8–22,4	2,8–22,4
μ (мм ⁻¹)	19,29	19,29	19,29
Поправка на поглощение	Гауссиан [287]	Гауссиан [287]	Сферическая [401]
T_{\min}, T_{\max}	0,361, 0,434	0,361, 0,434	0,638, 0,645
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов	2177, 550, 323	2116, 531, 313	2125, 531, 319
R _{int}	0,105	0,103	0,102
$(sin \ \theta/\lambda)_{\max} (\text{\AA}^{-1})$	0,663	0,663	0,663
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> , для всех рефлексов	$h = -5 \rightarrow 5,$ $k = -12 \rightarrow 11,$ $l = -10 \rightarrow 10$	$h = -5 \rightarrow 5,$ $k = -12 \rightarrow 11,$ $l = -10 \rightarrow 10$	$h = -5 \rightarrow 5,$ $k = -12 \rightarrow 11,$ $l = -10 \rightarrow 10$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,101, 0,347, 1,19	0,071, 0,169, 1,05	0,069, 0,157, 1,05
Число рефлексов в уточнении	550	531	531
Число параметров в уточнении	46	46	46
$(\Delta/\sigma)_{\rm max}$	0,089	0,592	0,523
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	2,65, -2,89	1,04, -0,89	0,93, -0,83

Таблица 36. Продолжение

Дифрактометр <i>Gemini R-Ultra</i> . Время эксперимента – 32 ч., время экспозиции одного кадра – 60 с., $F^2/\sigma(F^2)$ – 10, полнота сбора данных до 0,8 Å – 58 %.			
	(ж)	(3)	(и)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	3,9431 (5), 10,7566 (18), 9,964 (2)	3,9431 (5), 10,7566 (18), 9,964 (2)	3,9431 (5), 10,7566 (18), 9,964 (2)
β (°)	100,557 (15)	100,557 (15)	100,557 (15)
$V(\text{\AA}^3)$	415,47 (13)	415,47 (13)	415,47 (13)
Тип излучения	Μο <i>Κ</i> α	Μο <i>Κ</i> α	Μο Κα
Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки	514	514	514
Диапазон <i>θ</i> для определения параметров элементарной ячейки (°)	2,8–22,4	2,8–22,4	2,8–22,4
μ (мм ⁻¹)	19,29	19,29	19,29
Поправка на поглощение	Гауссиан [287]	Гауссиан [287]	Сферическая [401]
T_{\min}, T_{\max}	0,361, 0,434	0,361, 0,434	0,638, 0,645
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] рефлексов	2177, 550, 323	2116, 531, 313	2125, 531, 319
R _{int}	0,105	0,103	0,102
$(\sin \theta/\lambda)_{\max} (\text{\AA}^{-1})$	0,663	0,663	0,663
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> , для всех рефлексов	$h = -5 \rightarrow 5,$ $k = -12 \rightarrow 11,$ $l = -10 \rightarrow 10$	$h = -5 \rightarrow 5,$ $k = -12 \rightarrow 11,$ $l = -10 \rightarrow 10$	$h = -5 \rightarrow 5,$ $k = -12 \rightarrow 11,$ $l = -10 \rightarrow 10$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,097, 0,345, 1,17	0,073, 0,177, 1,04	0,071, 0,167, 1,03
Число рефлексов в уточнении	550	531	531
Число параметров в уточнении	31	31	31
$(\Delta/\sigma)_{\rm max}$	< 0,001	< 0,001	< 0,001
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	2,65, -2,90	1,03, -0,88	0,95, -0,82

По сравнению с прибором (2), сбор дифракционных данных на приборе (1) для одного значения давления был намного быстрее (6 vs. 32 ч), с лучшими соотношением $F^2/\sigma(F^2)$ (18 vs. 10) и полнотой данных (68 vs. 58 %). Больший диапазон *hkl* позволил увеличить количество рефлексов, используемых для уточнения параметров элементарной ячейки, в 1,5 раза. Полученные значения параметров элементарной ячейки близки в обоих случаях: наибольшая разница (0,2 %) наблюдалась для параметра элементарной ячейки b. Стандартные отклонения для параметров элементарной ячейки были немного больше для случая (1), чем для (2), что связано в том числе с меньшими значениями 2θ для рефлексов с одинаковыми индексами Миллера в случае использования более жесткого излучения Ад Ка. С другой стороны, излучение с короткой длиной более предпочтительными для волны является исследования образцов, помещенных в ячейку с алмазными наковальнями из-за ограниченного угла раскрытия окна ячейки, прозрачного для падающего и рассеянного излучения. С точки зрения полноты данных это обеспечивает такое же количество отражений в более узком диапазоне 2 θ , чем для излучения с большей длиной волны. Поэтому в настоящее время использование Ag Ka излучения становится все более популярным при проведении дифракционных экспериментов в условиях высоких давлений [586-589]. Число независимых рефлексов в случае (1) было в 1,6 раза больше, чем для случая (2) (893 vs. 550) из-за использования более жесткого излучения. Гибридный детектор прямого счета фотонов, обладающий высоким квантовым выходом, чувствительностью, низким уровнем шума, и более яркий и излучения интенсивный источник рентгеновского позволили измерить интенсивности дифракционных максимумов с более высокой точностью. В результате при обработке данных было получено вдвое меньшее значение R_{int} для данных, собранных на приборе (1): 0,048 для обработки данных в случае (б) vs. 0,105 для случаев обработки данных (д) и (з), собранных на приборе (2).

Учитывая низкие полноту и избыточность дифракционных данных при экспериментах в условиях высоких давлений, корректность интенсивностей рефлексов является критически важной для получения адекватных результатов

кристаллической структуры. Именно поэтому уточнения корректировка интенсивностей путем учета фона, поглощения, а также исключения из уточнения рефлексов с неправильно измеренными интенсивностями являются обязательными процедурами при обработке данных. Параметры тепловых эллипсоидов для различных методов обработки данных и уточнения структур показаны на рисунке 70.



Рисунок 70. Тепловые эллипсоиды для молекул 1,2,4,5-тетрабромбензола, полученные с помощью различных процедур обработки данных. Атомы углерода для случаев (ж), (з), (и) были уточнены с использованием изотропного приближения. Атомы с отрицательными тепловыми параметрами показаны в виде кубиков. Уточнения, отмеченные V, корректны и предпочтительны для публикации; помеченные буквой W – корректны и могут быть опубликованы, а помеченные буквой X – непригодны для публикации (некорректная обработка данных)

Принимая во внимание результаты уточнения кристаллической структуры, представленные в таблице 36, можно сделать вывод, что наилучшие результаты

дают уточнения (б) и (в), в которых использование более современного прибора (2) позволило точнее и быстрее измерить интенсивности дифракционных максимумов. Качество дифракционных данных в этом случае позволило уточнить кристаллическую структуру В анизотропном приближении ДЛЯ всех неводородных атомов. Для варианта уточнения структуры (а) рефлексы образца, которые перекрывались с рефлексами алмаза и гаскеты, не были исключены из уточнения. Поэтому уточнение не сходилось, структурный функционал не достигал своего минимума для модели, и когда была предпринята попытка анизотропного уточнения тепловых параметров неводородных атомов, для одного из атомов углерода был получен эллипсоид с отрицательными параметрами смещения.

Для данных, полученных с использованием прибора (2), результаты уточнения были гораздо более низкого качества, чем для данных, полученных на приборе (1). Как и ожидалось, худшие результаты были получены в результате уточнений (г) и (ж), для которых рефлексы образца, перекрывающиеся с рефлексами алмаза и гаскеты, не были исключены из уточнения. В этих случаях уточнение не сходилось, И лва атома углерода характеризовались отрицательными параметрами тепловых эллипсоидов при попытке уточнить структуру в анизотропном приближении. В этих случаях даже исключение из уточнения рефлексов с некорректно определенными значениями интенсивностей уточнить кристаллическую не позволило структуру В анизотропном приближении. Уточнить структуру в анизотропном приближении также не удалось в случаях (д) и (е). Корректные и пригодные для последующей публикации результаты уточнения в этих случаях можно получить двумя способами: применяя определенные ограничения SHELXL [420] для тепловых параметров атомов углерода (restraints), такие, как SIMU и DELU с малыми значениями стандартного отклонения, или путем уточнения атомов углерода в изотропном приближении, как это и было сделано для уточнений (з) и (и).

Для собранных на двух приборах дифракционных данных были протестированы различные способы поправки на поглощение. Результаты

261

уточнения в случае гауссовой и сферической поправок на поглощение представлены в случаях (б) и (в), (д) и (е), (з) и (и), соответственно. В первом случае используется аналитическая поправка на поглощение с учетом формы кристалла, его размещения в отверстии гаскеты, геометрии ячейки и толщины алмазов [287]. Во втором случае используется эмпирическая поправка на основании анализа измеренных интенсивностей рефлексов [401]. Видно, что *R*-факторы сопоставимы и приемлемы для обеих стратегий коррекции поглощения. Сходство результатов поправки на поглощение этими двумя методами в случае сбора данных (1) объясняется тем, что образец является средне поглощающим образцом ($\mu = 10,33$ мм⁻¹ для излучения Ag Ka), поэтому точность измерения интенсивностей рефлексов поглошение влияет на незначительно. В случае сбора данных (2), образец поглощает рентгеновское излучение гораздо сильнее ($\mu = 19,29 \text{ мм}^{-1}$ для излучения Мо *Ка*), но общее качество данных гораздо ниже, чем в случае (1) (точность измерения интенсивностей рефлексов ниже), и даже специальный численный учет поглощения рентгеновского излучения алмазами и образцом заметно не улучшает качество данных. Как правило, при рентгеновских экспериментах в условиях высоких давлений предпочтительнее использовать численную поправку на поглощение, особенно для сильно поглощающих образцов, поскольку она позволяет рассчитать «истинные» коэффициенты пропускания рентгеновского излучения, принимая во внимание фактическую геометрию кристалла и ячейки высокого давления. В то же время, необходимо учитывать, что при численной поправке на поглощение в случае использования микрофокусного источника излучения предположение о том, что образец всегда полностью находится в пучке рентгеновского излучения, не работает [586]. Тем не менее, в случае использования программного обеспечения Absorb7 можно учесть малый размер пучка рентгеновского излучения [287], поэтому способы обработки данных (б) и (з) (а также (д) в случае разумных параметров анизотропного теплового смещения) будут наиболее предпочтительными для получения пригодной к публикации структурной модели.

6.2 δ-Хлорпропамид под давлением: зависимость качества данных от типа устройства для генерации синхротронного излучения и детектора

В случаях, когда качество рентгеновских данных, полученных на лабораторном дифрактометре, не является удовлетворительным для получения достоверной структурной модели, исследователи прибегают часто к излучения. Среди использованию источников синхротронного основных синхротронного излучения по преимуществ источников сравнению С лабораторными рентгеновскими дифрактометрами следует отметить высокую интенсивность и высокую яркость излучения, а также возможность изменения длины волны излучения, которая в лабораторных источниках постоянна и определяется материалом анода рентгеновской трубки. Эти особенности синхротронного излучения позволяют увеличить соотношение $F^2/\sigma(F^2)$, а также дифракционную картину при использовании «свернуть» более жесткого рентгеновского излучения, то есть измерить большее количество рефлексов в диапазоне углов, определяемым углом раскрытия окна ячейки высокого давления. Появление рентгеновской оптики позволило фокусировать пучки рентгеновского излучения и изучать отдельные монокристаллические объекты размером порядка нескольких микрон, а также визуализировать содержимое ячейки высокого давления в рентгеновском диапазоне [590–592]. Учитывая эти преимущества, съемка образцов в условиях высоких давлений, в общем, более предпочтительна с синхротронного использованием источника излучения по сравнению С лабораторным прибором. Ряд экспериментов возможен только с использованием источника синхротронного излучения, например, в случае исследования вещества при ультравысоких давлениях, когда малый размер образца не позволяет получить ОТ него дифракционную картину приемлемого качества с использованием лабораторного прибора [591,593,594]. При дифракционных исследованиях в качестве устройств для генерации синхротронного излучения на ускорителях-синхротронах обычно применяются поворотные магниты, вигглеры и ондуляторы. Их характерные спектры излучения представлены на рисунке 71.



Рисунок 71. Характерные спектры синхротронного излучения из поворотного магнита (1), вигглера (2) и ондулятора (3). Рисунок адаптирован с вебсайта *www.photon-science.desy.de* в сети Интернет

Считается, что наиболее предпочтительными источниками излучения для проведения экспериментов в условиях высоких давлений являются ондулятор или вигглер. Не случайно специализированные станции на синхротронах, служащие в проведения экспериментов в условиях высоких основном для давлений, используют именно их В качестве вставного устройства генерации синхротронного излучения. Причиной этого служат более высокие интенсивность и яркость по сравнению с поворотным магнитом, а для ондулятора – меньшая расходимость пучка излучения [595]. В качестве примеров таких станций можно привести ID15B [406] и ID27 [408] (ESRF, Гренобль, Франция), P02.2 [596] (PETRA III, Гамбург, Германия), 115 [597,598] (Diamond Light Source, Дидкот, Великобритания), BL10XU [599] (SPring-8, Кото, Япония). Обратной стороной вышеупомянутых преимуществ вставных устройств является более сильное радиационное разрушение и нагрев образца, которые становятся особенно критичными при проведении экспериментов с биологическими материалами (белки, ДНК и др.), а также некоторыми органическими и неорганическими веществами. При проведении рентгеновского дифракционного эксперимента в случае подобных объектов в условиях высоких давлений преимущество использования излучения поворотного магнита или вставного устройства

(вигглера или ондулятора) не очевидно. Поэтому целью исследования, изложенного в данном параграфе, было сравнение результатов дифракционных экспериментов, выполненных на двух станциях *ESRF* – *BM01A* и *ID27*, использующих поворотный магнит и ондулятор для генерации излучения, соответственно. Помимо разных устройств генерации излучения, на данных станциях используются разные типы детекторов (*HPC* на *BM01A* и *CCD* на *ID27*).

Установки. использовавшиеся дифракционных для выполнения экспериментов, показаны на рисунке 72. Основные технические параметры, характеризующие станции *BM01A* и *ID27*, и использовавшиеся при выполнении настоящей работы, представлены в таблице 37. В случае эксперимента на станции ID27 пришлось отказаться от стандартной на данной станции системы фокусировки рентгеновского излучения зеркалами в геометрии Киркпатрика-Баеза [600] радиационного из-за значительного разрушения образца. Дифракционные данные были собраны на двух станциях для монокристаллов δ -хлорпропамида, помещенных в ячейку высокого давления с алмазными близких наковальнями при значениях давления – 2,6 И 2.8 ГПа (см. Экспериментальную часть). При проведении предварительных дифракционных и спектроскопических экспериментов в лабораторных условиях (см. параграф 5.1) и было обнаружено, что кристаллы δ-хлорпропамида на станции ВМ01А претерпевают структурное превращение с образованием модулированной фазы при давлении порядка 2,6 ГПа. При этом новые сателлитные рефлексы имели значительно более низкую интенсивность по сравнению с исходными рефлексами основной структуры. Точное измерение интенсивностей сателлитных рефлексов критически важно для расшифровки структур таких фаз. Этим и был обусловлен выбор объекта и величины давления, при котором проводился сравнительный анализ дифракционных данных. В предварительных экспериментах на лабораторном дифрактометре не удалось не только достоверно измерить интенсивности сателлитных рефлексов, но И достоверно обнаружить несоразмерность модуляции. На первый взгляд, проведение экспериментов с использованием более мощного устройства генерации синхротронного излучения

(ондулятора в случае станции *ID27*) для точного измерения интенсивностей рефлексов предпочтительнее, чем использование поворотного магнита (в случае станции *BM01A*). В то же время, разные типы используемых детекторов не позволяют сделать однозначный выбор в пользу проведения эксперимента на той или иной станции без детального анализа качества получаемой дифракционной картины.



Рисунок 72. Фотографии экспериментальных установок (дифрактометров) на станциях BM01A (a) и ID27 (б) в ESRF. Изображения заимствованы с вебсайта www.esrf.fr в сети Интернет

Станция	BM01A [404]	<i>ID27</i> [408]
Устройство генерации	Поворотный магнит	Двойной ондулятор
синхротронного излучения		
Длина волны излучения	0,7129 Å (~17 кэВ)	0,3738 Å (~33 кэВ)
Рентгеновская оптика и	Сагиттально фокусирующий	Двухкристальный
формирование пучка	двухкристальный	монохроматор Si(111),
	монохроматор Si(111),	формирующие щели
	система из фокусирующего и	
	коллимирующего зеркал с	
	родиевым покрытием,	
	формирующие щели	
Размер пучка	0,2 мм	0,03 мм
рентгеновского излучения		
на образце		
Модель детектора	<i>Pilatus 2M</i> [584,601,602]	MAR165 [603]
	(фирма <i>Dectris</i>)	(фирма <i>MarResearch</i>)
Тип детектора	НРС	CCD
Квантовый выход	~ 75%	до 80% <u>для энергии 8-12 кэВ</u>
Гониометр	Однокружный гониометр	Однокружный гониометр
Режим сбора данных	Без использования заслонки	С использованием заслонки
	первичного пучка (shutterless)	первичного пучка (shuttered)

Таблица 37. Сравнение технических характеристик станций *BM01A* и *ID27*, использовавшихся в экспериментах

Для удобства обозначим несоразмерно модулированную фазу как δ' -хлорпропамид. Дифракционные картины и фрагменты реконструкции слоев обратного пространства, полученные для монокристаллов δ -хлорпропамида под давлением, представлены на рисунках 73 и 74. Для удобства сравнения фрагменты приведены к одному масштабу. Даже не прибегая к интегрированию данных, визуально заметно, что в случае эксперимента на станции *ID27* значение фона заметно выше, чем для эксперимента на станции *BM01A*. Главным образом это связано с отсутствием собственного шума, темнового тока, и возможностью отсечки фотонов по энергии у *HPC* детектора по сравнению с *CCD*. Использование *CCD* детектора приводит к необходимости более тщательной коррекции фона на дифракционной картине при обработке данных.



(б)



Рисунок 73. Дифракционные картины для монокристалла δ'-хлорпропамида, полученные на станциях *BM01A* при давлении 2,6 ГПа (а) и *ID27* при давлении 2,8 ГПа (б)

268



Рисунок 74. Фрагменты реконструкции слоев обратного пространства hk1 для рентгеновских данных монокристалла δ' -хлорпропамида, полученных на станциях *ВМ01А* при давлении 2,6 ГПа (а) и *ID27* при давлении 2,8 ГПа (б). Стрелками показаны направления осей обратной ячейки и вектор несоразмерной модуляции

Основные параметры дифракционных экспериментов, проведенных на двух станциях, а также результаты обработки данных, представлены в таблице 38. Исходя из таблицы, видно, что использование более жесткого излучения на станции *ID27* позволило измерить интенсивности большего числа рефлексов для того же фиксированного угла раскрытия ячейки, чем в случае более мягкого излучения на *BM01A* (общее количество рефлексов – 20969 vs. 8189). Как следствие, на станции ID27 удалось получить более полный набор данных (полнота данных – 0,46 vs. 0,29). Для данных, полученных на станции ID27, меньше ошибки измерения параметра элементарной ячейки с и объема элементарной ячейки. При этом точность определения параметров *a* и *b* на двух станциях была одинакова. Интересно отметить, что в случае сбора данных для 1,2,4,5-тетрабромбензола на лабораторных дифрактометрах, описанном В параграфе 6.1, меньшие ошибки в параметрах элементарной ячейки были получены при использовании более мягкого излучения. Это позволяет заключить, что длина волны используемого излучения не обязательно играет определяющую роль в точности измерения параметров элементарной ячейки.

Несмотря на втрое большее время экспозиции на станции ID27, соотношение $F^2/\sigma(F^2)$ и для основных рефлексов, и для сателлитных, было гораздо ниже, чем для эксперимента, проведенного на станции BM01A. Во-первых, это привело к большей ошибке в определении параметров вектора модуляции q_1 , а вовторых – к более высоким значениям R_{int} и R_{σ} в случае эксперимента на ID27. Для основных рефлексов эти значения являются допустимыми в случае проведения эксперимента на любой из рассматриваемых станции. Однако для сателлитных рефлексов даже первого порядка соотношение $F^2/\sigma(F^2) = 1,46$ для станции ID27 уже не позволяет достоверно определить их интенсивность и, как следствие, расшифровать структуру модулированной фазы. В то же время, это соотношение составило 7,23 и 2,09 для сателлитов первого и второго порядка, соответственно, интенсивность которых была измерена на станции BM01A. Это позволяет заключить, что только данные, полученные на станции BM01A, пригодны для определения параметров модуляции кристаллической структуры. Данные,

Таблица 38. Основные параметры дифракционных экспериментов, выполненных на станцях *BM01A* и *ID27*. Для всех структур: $C_{10}H_{13}CIN_2O_3S$, $M_r = 276,76$, ромбическая сингония, пространственная группа симметрии для основной структуры без учета несоразмерности *Pbca*, Z = 8. Эксперименты проведены при температуре 293 К

Станция	BM01A	ID27	
Давление (ГПа)	2,6	2,8	
Размеры кристалла (мм)	0,17 × 0,15 × 0,03	0,15 × 0,10 × 0,02	
Шаг сканирования ($\Delta \omega$, °)	0,5	0,5	
Время экспозиции одного кадра (с)	10	30	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> основной ячейки (Å)	9,2309(3), 9,1835(3), 24,941(12)	9,1625(3), 9,1014(3), 24,684(6)	
Вектор модуляции q ₁	(0, 0,2772(2), 0)	(0, 0,2858(8), 0)	
V основной ячейки ($Å^3$)	2114,3(10)	2058,4(5)	
Число рефлексов для определения параметров основной элементарной ячейки	989	1469	
Диапазон θ для определения параметров основной элементарной ячейки (°)	2,2–28,2	1,7–13,1	
Диапазон <i>hkl</i> для измеренных	$h = -10 \rightarrow 9, k = -10 \rightarrow 12,$	$h = -11 \rightarrow 11, k = -11 \rightarrow 11,$	
рефлексов	$l = -5 \rightarrow 9$	$l = -9 \rightarrow 14$	
Полнота сбора данных	0,2908	0,4605	
d_{min} (Å) для расчета статистики	0,8	0,8	
	Основные рефлексы		
Количество	1635	4182	
$F^2/\sigma(F^2)$	12,83	4,43	
$R_{ m int}$	0,033	0,120	
R_{σ}	0,038	0,120	
Сат	еллиты первого порядка		
Количество	3252	8374	
$F^2/\sigma(F^2)$	7,23	1,46	
R _{int}	0,063	0,260	
R_{σ}	0,068	0,310	
Сателлиты второго порядка			
Количество	3302	8413	
$F^2/\sigma(F^2)$	2,09	0,32	
$R_{\rm int}$	0,197	0,749	
R_{σ}	0,217	1,197	
Все рефлексы			
Количество	8189	20969	
$F^2/\sigma(F^2)$	6,21	1,59	
R _{int}	0,045	0,185	
R_{σ}	0,051	0,198	

полученные на станции *ID27*, позволяют достоверно измерить только основные рефлексы. Информацию об интенсивностях сателлитных рефлексов в этом случае

получить не удается. Основной вклад в снижение детектируемой интенсивности рефлексов и уменьшение соотношения $F^2/\sigma(F^2)$ на станции *ID27* вносит, вопервых, использование менее эффективного *CCD* детектора, а во-вторых – более низкая рассеивающая способность атомов, обусловленная использованием более жесткого излучения.

Тем не менее, именно с помощью дифракционных данных, полученных на станции *ID27*, удалось впервые расшифровать кристаллическую структуру соразмерно модулированной фазы высокого давления (сверхструктуры) δ -хлорпропамида, которая получается при быстром увеличении давления до 6,0 ГПа. Для удобства обозначим ЭТУ фазу высокого давления как δ'' -хлорпропамид. Основные параметры дифракционного эксперимента И результаты уточнения кристаллической структуры представлены в таблице 39. Видно, что значения R_{int} и $F^2/\sigma(F^2)$, хотя и не идеальны, все же приемлемы для расшифровки кристаллической структуры. В отличие от малоинтенсивных рефлексов несоразмерно модулированной фазы, рефлексы соразмерной сверхструктуры имели более высокую интенсивность, поэтому ее измерение удалось произвести с большей точностью даже с меньшим временем экспозиции. Тем не менее, качество данных оказалось недостаточным для локализации атомов водорода и уточнения кристаллической структуры в анизотропном приближении, поэтому тяжелые атомы были уточнены изотропно. Независимые части элементарной ячейки, а также сравнение конформаций молекул δ -хлорпропамида при нормальных условиях и его фазы высокого давления представлены на рисунке 75. По сравнению с исходной структурой δ -хлорпропамида [392], в фазе высокого давления δ'' - наблюдается утроение параметра элементарной ячейки **b**. Это обусловлено изменением конформаций молекул хлорпропамида, образующих кристаллическую упаковку. Основные различия в конформациях касаются изменения угла поворота бензольных колец относительно сульфонамидного фрагмента, а также изменения конформации пропильной группы. Это приводит к увеличению числа молекул хлорпропамида в независимой части элементарной ячейки с одной до трех при образовании фазы высокого давления.

Таблица 39. Основные параметры дифракционного эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры фазы высокого давления б''-хлорпропамида при давлении 6,0 ГПа

Брутто-формула	$C_{10}H_{13}CIN_2O_3S$
M _r	276,74
Сингония, пространственная группа симметрии	Ромбическая, Рbca
Температура (К)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8,9982 (1), 26,4197 (4), 24,036 (3)
$V(\text{\AA}^3)$	5714,0 (7)
Z	24
Излучение	Синхротронное излучение, $\lambda = 0,3738$ Å
Число рефлексов для определения параметров элементарной ячейки	4200
Время экспозиции одного кадра (с) и шаг сканирования (Δω, °)	15; 0,5
Диапазон θ (°) для определения параметров элементарной ячейки	1,5–13,2
μ (MM ⁻¹)	0,12
Размеры кристалла (мм)	0,15 imes 0,10 imes 0,02
Поправка на поглощение	Мультискан [401]
T_{\min}, T_{\max}	0,462, 1,000
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [I > 2 σ(I)] рефлексов	10193, 2813, 2161
$F^2/\sigma(F^2)$	11,36
R _{int}	0,092
Значения $\theta(^{\circ})$ для всех рефлексов	$\theta_{\text{max}} = 13,0, \ \theta_{\text{min}} = 1,5$
Диапазон h, k, l, для всех рефлексов	$h = -10 \rightarrow 10, k = -31 \rightarrow 31, l = -15 \rightarrow 10$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,109, 0,333, 2,11
Число рефлексов в уточнении	2813
Число параметров в уточнении	169 (изотропное приближение)
Н-атомы	не входят в модель
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} ({ m e}{ m \AA}^{-3})$	0,99, -0,97



Рисунок 75. Независимые части элементарных ячеек δ -хлорпропамида при нормальных условиях (а) [392] и δ'' -хлорпропамида при давлении 6,0 ГПа (б); сравнение конформаций молекул δ -хлорпропамида при нормальных условиях (темно-серый цвет) и δ'' -хлорпропамида при давлении 6,0 ГПа (светло-серый цвет) (в), показано с точностью до инверсии. Атомы водорода не показаны

Фрагменты кристаллических структур δ -хлорпропамида при нормальных условиях и б''-хлорпропамида при давлении 6,0 ГПа показаны на рисунке 76. Несмотря на изменение конформации молекул, значительной перестройки кристаллической структуры в ходе превращения не происходит. Можно что образование модулированной фазы предположить, при медленном повышении давления также является следствием изменения конформации молекул, однако в этом случае периодичность изменения конформации не кратна периоду элементарной ячейки **b**, что приводит к появлению сателлитных рефлексов. Конформационный полиморфизм характерен для хлорпропамида [387,388], и ситуация, когда молекулы в его полиморфных модификациях образуют похожие водородно-связанные цепи и при этом имеют разные [389,390,392,394,395,604]. конформации, типична Единственный пример установленной ранее структуры фазы высокого давления для хлорпропамида – α' -хлорпропамид, был получен путем гидростатического сжатия α -формы. В этом случае также наблюдалось изменение конформации и удвоение числа молекул в независимой части элементарной ячейки при структурном превращении [537].



Рисунок 76. Фрагменты кристаллической структуры δ-хлорпропамида при нормальных условиях (а) [392] и при давлении 6,0 ГПа. Атомы водорода не показаны

6.3 Заключение к Главе 6

Результаты, изложенные в данной Главе, показывают, ЧТО выбор оборудования для проведения дифракционного эксперимента, особенно в условиях высоких давлений, не всегда очевиден и однозначен. Использование современного дифрактометра нового поколения с более жестким излучением (Ад Ка вместо Мо Ка, использовавшегося в старой модели) позволяет 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 (излучение Ag $K\alpha$ и гибридный детектор *Pilatus3 X CdTe 300K*) 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 с Mo $K\alpha$ -излучением и CCD детектором *Ruby* 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. Атомы углерода можно было уточнить только в изотропном приближении или путем применения ограничений на тепловые параметры. Полнота данных, охват индексов hkl и сотношение $F^2/\sigma(F^2)$, и *R*-факторы были хуже по сравнению со значениями, полученными при использовании современного дифрактометра *XtaLAB* Synergy-S Dualflex. 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. Однако, как правило, и особенно для сильно поглощающих образцов, численная поправка на поглощение может помочь значительно повысить качество структурной модели, поскольку она позволяет рассчитать «истинные» коэффициенты пропускания, напрямую учитывая форму и расположение образца, а также конструкцию ячейки высокого давления.

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 δ -хлорпропамида более предпочтительным, чем комбинация *CCD* детектора и ондулятора, что позволило получить данные хорошего качества для нахождения значений интенсивностей сателлитных рефлексов несоразмерно модулированной фазы δ' -хлорпропамида, достоверное измерение которых

расшифровки Использование критично для кристаллической структуры. поворотного магнита также позволило избежать радиационного разрушения образца, в отличие от эксперимента с использованием ондулятора. Использование устаревшего и менее эффективного *ССD* детектора на станции *ID27* не позволило реализовать потенциал ондулятора как устройства генерации синхротронного излучения высокой интенсивности. Это оказалось особенно заметно при проведении экспериментов с использованием слабо рассеивающих образцов, к которым относится δ -хлорпропамид, в случае с которым использование более современного НРС детектора и более низкого по энергии излучения даже в комбинации с поворотным магнитом в качестве источника оказалось более предпочтительным. Тем не менее, для случаев, когда образец хорошо рассеивает рентгеновское излучение, качество дифракционных данных, полученных на станции *ID27*, является пригодным для получения достоверных структурных данных и последующей публикации результатов для кристаллических фаз даже при более высоких давлениях и, соответственно, малых размерах образца (см. список публикаций станции ID27 на вебсайте www.esrf.fr в сети Интернет). В случае эксперимента с б-хлорпропамидом также при использовании менее эффективного детектора удалось расшифровать кристаллическую структуру соразмерно модулированной фазы высокого давления (сверхструктуры), δ' -хлорпропамида, которая получается при быстром увеличении давления до 6.0 ГПа. Несмотря на невозможность локализации атомов водорода и анизотропного уточнения тяжелых атомов, качество дифракционных данных оказалось приемлемым для того, чтобы решить структуру и предложить достоверную структурную модель в изотропном приближении. Проведенные дифракционные эксперименты позволяют заключить, что в общем случае наиболее предпочтительной является комбинация ондулятора с современным *НРС* детектором. Это позволит использовать потенциал источника максимально 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

277

излучением, то выбор детектора может оказаться значительно важнее. Таким образом, можно заключить, что независимо от того, задействуется ли для генерации рентгеновского излучения рентгеновская трубка, вставное устройство или поворотный магнит на синхротроне, необходим тщательный подбор отдельных элементов дифрактометра, таких, как в первую очередь, источник излучения, детектор, гониометр, и обеспечение их максимальной совместимости друг с другом. Это позволит обеспечить максимально эффективную работу и использование ресурсов не только отдельного дифрактометра, но и целой лаборатории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей диссертационной работы при помощи монокристальной рентгеновской дифракции с использованием лабораторных дифрактометров и станций на источнике синхротронного излучения удалось впервые получить структурные данные при варьировании температуры или давления in situ для ряда молекулярных кристаллов, и впервые установить влияние различных гидростатических сред, а также таких кинетических факторов, таких, как использование затравки, выбор исходной полиморфной модификации, протокол варьирования давления, на полиморфизм и структурные превращения в условиях высоких давлений. Получен ряд важных научных результатов, имеющих как теоретическое, так и практическое значение, и востребованных в нескольких областях науки – кристаллографии, кристаллохимии, физической химии, химии твердого тела, физике конденсированного состояния. Влияние варьирования давления и температуры на пространственную структуру вещества важно для изучения химических реакций, фазовых переходов, явлений обратной связи и полиморфизма В конденсированном состоянии вещества. Исследование структуры вещества во многих точках при разных значениях температуры или лавления позволило выявлять взаимосвязь структурных изменений при варьировании внешних условий со структурными изменениями в результате твердофазных превращений с участием исследуемых объектов. Проведение таких экспериментов позволило лучше понять также природу возникновения механического отклика или изменения формы кристалла при структурных превращениях и химических реакциях. В настоящее время результаты подобных исследований являются востребованными в научном сообществе, так как материалы, обладающие механическим откликом интересны не только с фундаментальной точки зрения, но и перспективны для создания новых супрамолекулярных устройств. Данные о влиянии гидростатической среды и кинетических факторов на протекание процессов в условиях высоких давлений имеют значение для планирования и интерпретации результатов таких будущем любых экспериментов примере объектов. Ранее В на ЭТИ

дополнительные факторы, влияющие на результат эксперимента, практически не учитывались, хотя, как показано в настоящей работе, их учет позволяет получить достоверную информацию о поведении вещества в условиях высоких давлений. На основании накопленного методического опыта и результатов, полученных в данной диссертационной работе, даны практические рекомендации по планированию дифракционного эксперимента в условиях высоких давлений и выбору оборудования для его проведения.

Перспектива развития данной работы видится, в первую очередь, в исследовании протекания химических реакций *in situ* непосредственно в условиях высоких давлений. Такие исследования позволят напрямую выяснять влияние деформаций на протекание процесса в твердой фазе. Начало таким работам уже положено – под руководством автора выполнена выпускная квалификационная работа «Влияние высоких давлений на комплексы $[Co(NH_3)_5X]Br_2$ (X = NO₂⁻, ONO⁻) и их взаимные превращения» специалиста НГУ А.С. Марчука. Также представляется перспективным дальнейшее исследование природы влияния химически инертных сред для передачи давления на структуры продуктов превращений В ТОМ числе и с привлечением расчетных методов ЛЛЯ моделирования процессов на границе раздела жидкость - твердая фаза.

В заключение, автор, в первую очередь, выражает благодарность своим Учителям – д.х.н. Е.В. Болдыревой и академику РАН, д.х.н. В.В. Болдыреву за неоценимую помощь в работе, мудрые советы и замечания. Автор также глубоко признателен своим наставникам, соавторам и коллегам, совместно с которыми велись работы и полезные дискуссии по теме диссертации и смежным темам, в первую очередь – д.х.н. Б.А. Колесову, д.х.н. Ю.В. Сереткину, Д.Х.Н. А.А. Сидельникову, к.х.н. Т.Н. Дребущак, к.х.н. В.А. Дребущаку, К.Х.Н. C.B. А.В. Курносову, К.Х.Н. А.А. Матвиенко, к.г.-м.н. Ращенко, К.Х.Н. Н.А. Туманову, к.х.н. С.А. Чижику. Автор выражает благодарность коллегам, участвовавшим в работах на разных этапах или определенным образом способствовавшим ее развитию – к.х.н. С.Г. Архипову, к.х.н. Е.А. Лосеву, к.х.н.

В.С. Минькову, PhD А.А.Л. Михальчуку, А.Ф. Ачкасову, Н.Е. Богданову, Я. Брюс-Смиту, А.С. Марчуку. Автор благодарен Е.Ф. Ачкасовой, Е.Н. Колесник, А.П. Поляковой за помощь в решении административных и технических вопросов. Отдельная благодарность за полезные дискуссии и помощь в дифракционных экспериментах с использованием синхротронного излучения выражается сотрудникам Европейского центра синхротронного излучения *ESRF* (Гренобль, Франция) – д.ф.-м.н. В.П. Дмитриеву, д.ф.-м.н. Д.Ю. Чернышову, PhD Г. Гарбарино, PhD И. Коллингс, PhD Д. Паливоде, PhD М. Ханфланду.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1 Для ряда молекулярных кристаллов удалось впервые получить структурные данные при варьировании температуры или давления *in situ* и влияние различных установить 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 $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ и $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ сопоставлены изменения кристаллических структур, наблюдающиеся при гидростатическом сжатии и связевой нитро-нитрито изомеризации, обнаружена общность структурных изменений, наблюдающихся в результате этих процессов. Для $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl(NO_3)$ впервые выявлена разная сжимаемость водородных связей, образованных NO₂-группой, что обуславливает легкость ее вращения при смене координации на ONO. Для $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ при 6,9 ГПа обнаружена ранее неизвестная фаза высокого давления, структура которой подобна структуре $[Co(NH_3)_5ONO]Br_2$, за исключением координации NO₂-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 $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ удалось впервые сопоставить структурные изменения, наблюдающиеся под воздействием таковыми при частичной дегидратации, сопровождающейся давления, с 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 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 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 хлорпропамида, толазамида и β -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 β -хлорпропамида впервые для молекулярных органически 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 факторов, обусловленных выбором дифракционного влияние 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, что более весомым фактором, определяющим показал, 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 нерастворяющие и непроникающие 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 $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ и $[Co(NH_3)_5NO_2]CINO_3$ при гидростатическом сжатии связаны со структурными изменениями при связевой нитро-нитрито изомеризации. Для $[Co(NH_3)_5NO_2]Br_2$ при 6,9 ГПа наблюдается структурное превращение в фазу, структура которой подобна структуре $[Co(NH_3)_5ONO]Br_2$, за исключением координации NO₂-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 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. Разница в структурах продуктов дегидратации $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- Zakharov B.A., Losev E.A., Kolesov B.A., Drebushchak V.A., Boldyreva E.V. Lowtemperature 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. Vol. 68, № 3. P. 287–296.
- Zakharov B.A., Achkasov A.F. A compact device for loading diamond anvil cells with lowboiling pressure-transmitting media // Journal of Applied Crystallography. 2013. Vol. 46, № 1. P. 267–269.
- Zakharov B.A., Losev E.A., Boldyreva E.V. Polymorphism of "glycine–glutaric acid" cocrystals: the same phase at low temperatures and high pressures // CrystEngComm. 2013. Vol. 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. Vol. 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 Photosalient Effect) // Angewandte Chemie International Edition. 2013. Vol. 52, № 38. P. 9990–9995.
- 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. Vol. 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. Vol. 1078. P. 151–157.
- 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. Vol. 17, № 39. P. 7543-7550.
- 10. Zakharov B.A., Marchuk A.S., Boldyreva E.V. A single-crystal to single-crystal phase transition in [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ at high pressure: a step towards understanding linkage photo-isomerisation // CrystEngComm. 2015. Vol. 17, № 46. P. 8812–8816.
- 11. Zakharov B.A., Tumanov N.A., Boldyreva E.V. β-Alanine under pressure: towards understanding the nature of phase transitions // CrystEngComm. 2015. Vol. 17, № 10. P. 2074–2079.
- Boldyreva E.V., Arkhipov S.G., Drebushchak T.N., Drebushchak V.A., Losev E.A., *et al.* Isoenergetic Polymorphism: The Puzzle of Tolazamide as a Case Study // Chemistry – A European Journal. 2015. Vol. 21, № 43. P. 15395–15404.

- Zakharov B.A., Goryainov S. V., Boldyreva E.V. Unusual seeding effect in the liquid-assisted high-pressure polymorphism of chlorpropamide // CrystEngComm. 2016. Vol. 18, № 29. P. 5423–5428.
- Zakharov B.A., Seryotkin Y. V., Tumanov N.A., Paliwoda D., Hanfland M., et al. The role of fluids in high-pressure polymorphism of drugs: different behaviour of β-chlorpropamide in different inert gas and liquid media // RSC Advances. 2016. Vol. 6, № 95. P. 92629–92637.
- 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 [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃): different strain origins – different outcomes // CrystEngComm. 2016. Vol. 18, № 38. P. 7276–7283.
- Matvienko A.A., Maslennikov D. V., Zakharov B.A., Sidelnikov A.A., Chizhik S.A., *et al.* Structural aspects of displacive transformations: what can optical microscopy contribute? Dehydration of Sm₂(C₂O₄)₃·10H₂O as a case study // IUCrJ. 2017. Vol. 4, № 5. P. 588–597.
- 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 Y₂(C₂O₄)₃·10H₂O // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol. 4, № 11. P. 11470–11475.
- 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. Vol. 232, № 11. P. 751–757.
- Fedorov A.Y., Rychkov D.A., Losev E.A., Zakharov B.A., Stare J., *et al.* Effect of pressure on two polymorphs of tolazamide: why no interconversion? // CrystEngComm. 2017. Vol. 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. Vol. 9, № 8. P. 2319–2335.
- Zakharov B.A., Michalchuk A.A.L., Morrison C.A., Boldyreva E.V. Anisotropic lattice softening near the structural phase transition in the thermosalient crystal 1,2,4,5-tetrabromobenzene // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. Vol. 20, № 13. P. 8523–8532.
- 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. Vol. 74, № 5. P. 613–619.
- 23. Zakharov B.A., Boldyreva E.V. High pressure: a complementary tool for probing solid-state processes // CrystEngComm. 2019. Vol. 21, № 1. P. 10–22.
- 24. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. Москва: Наука, 1971. 424 с.
- Ehrenfest P. Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales // Verhandlingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen (Amsterdam). 1933. Vol. 36. P. 153–157.
- 26. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") / ed. McNaught A.D., Wilkinson A. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- 27. Ubbelohde A.R. Thermal transformations in solids // Quarterly Reviews, Chemical Society. 1957. Vol. 11, № 3. P. 246–272.
- 28. Buerger M.J. Crystallographic aspects of phase transformations // Phase Transformations in Solids. New York: Wiley, 1951. P. 183–211.
- Buerger M.J. Polymorphism and phase transformations // Fortschr. Mineral. 1961. Vol. 39, № 9.
 P. 9–24.
- Buerger M.J. Phase Transformations // Soviet Physics Crystallography, USSR. 1972. Vol. 16, № 6. P. 959–968.
- 31. Mnyukh Y. V. Molecular Mechanism of Polymorphic Transitions // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1979. Vol. 52, № 1. P. 163–199.
- 32. Mnyukh Y. Fundamentals of solid-state phase transitions, ferromagnetism and ferroelectricity. 1st Books Library, 2001.
- 33. Dunitz J.D. Phase transitions in molecular crystals: looking backwards, glancing sideways // Pure & Appl. Chem. 1991. Vol. 63, № 2. P. 177–185.
- 34. Mnyukh Y.V., Petropavlov N.N. Polymorphic transitions in molecular crystals-I. Orientations of lattices and interfaces // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1972. Vol. 33, № 11. P. 2079–2087.
- 35. Rao C.N.R., Rao K.J. Phase transitions in solids: an approach to the study of the chemistry and physics of solids. New York: McGraw-Hill, 1978. 330 p.
- 36. Филатов С.К., Пауфлер П. Систематика полиморфных превращений кристаллов, обобщенная на основе критериев Бюргера // Записки Российского минералогического общества. 2019. Т. 148, № 5. С. 1–23.
- 37. Megaw H.D. Crystal structures: a working approach. Philadelphia, London, Toronto: Saunders, 1973. 563 p.
- 38. Christian J.W. The theory of transformation in metals and alloys. Oxford: Pergamon Press, 1975.
- 39. Гуляев А.П. Металловедение. Москва: Металлургия, 1986. 544 с.
- 40. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. Москва: Наука, 1977. 236 с.
- Pauling L. The Rotational Motion of Molecules in Crystals // Physical Review. 1930. Vol. 36, № 3. P. 430–443.
- 42. James H.M., Keenan T.A. Theory of Phase Transitions in Solid Heavy Methane // The Journal of Chemical Physics. 1959. Vol. 31, № 1. P. 12–41.
- 43. Press W. Structure and Phase Transitions of Solid Heavy Methane (CD₄) // The Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 56, № 6. P. 2597–2609.
- 44. Neumann M.A., Press W., Nöldeke C., Asmussen B., Prager M., *et al.* The crystal structure of methane phase III // The Journal of Chemical Physics. 2003. Vol. 119, № 3. P. 1586–1589.

- 45. Bonsor D.H., Bloor D. Phase transitions of n-alkane systems // Journal of Materials Science. 1977. Vol. 12, № 8. P. 1552–1558.
- 46. Ewen B., Strobl G.R., Richter D. Phase Transitions in Crystals of Chain Molecules // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1980. Vol. 69. P. 19–31.
- 47. Choudhury R.R., Chitra R. Mechanism of order–disorder phase transition in phenanthrene crystals: an interpretation based on the rotational potential energy surface for a phenanthrene molecule in a phenanthrene crystal // Phase Transitions. 2013. Vol. 86, № 4. P. 315–322.
- 48. Petříček V., Císařová I., Hummel L., Kroupa J., Březina B. Orientational disorder in phenanthrene. Structure determination at 248, 295, 339 and 344 K // Acta Crystallographica Section B. 1990. Vol. 46, № 6. P. 830–832.
- 49. Delaey L. Diffusionless Transformations // Phase Transformations in Materials / ed. Kostorz G. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. P. 585–654.
- 50. Christian J.W. The theory of transformation in metals and alloys. Oxford: Pergamon Press, 2002. 1200 p.
- 51. Kelly P.M. Martensite crystallography The role of the shape strain // Materials Science and Engineering: A. 2006. Vol. 438–440. P. 43–47.
- 52. Zhang M.-X., Kelly P.M. Crystallographic features of phase transformations in solids // Progress in Materials Science. 2009. Vol. 54, № 8. P. 1101–1170.
- 53. Bain E.C., Paxton H.W. Alloying elements in steel. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1966. 291 p.
- Howe J.M., Aaronson H.I., Gronsky R. Atomic mechanisms of precipitate plate growth in the Al-Ag system – II. High-resolution transmission electron microscopy // Acta Metallurgica. 1985. Vol. 33, № 4. P. 649–658.
- 55. Wayman G., Van Landuyt J. A study of oxide plate formation in tantalum II. Crystallographic analysis // Acta Metallurgica. 1968. Vol. 16, № 6. P. 815–822.
- 56. Kriven W.M. Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects // Journal of the American Ceramic Society. 1988. Vol. 71, № 12. P. 1021–1030.
- Carpenter M.A., Salje E.K.H., Graeme-Barber A. Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals // European Journal of Mineralogy. 1998. Vol. 10, № 4. P. 621–691.
- 58. Görbitz C.H., Karen P., Dušek M., Petříček V. An exceptional series of phase transitions in hydrophobic amino acids with linear side chains // IUCrJ. 2016. Vol. 3, № 5. P. 341–353.
- 59. Anwar J., Tuble S.C., Kendrick J. Concerted Molecular Displacements in a Thermally-Induced Solid-State Transformation in Crystals of DL-Norleucine // Journal of the American Chemical Society. 2007. Vol. 129, № 9. P. 2542–2547.
- 60. Vatulev V.N., Prikhot'ko A.F. Martensite-type Polymorphic Transformation In Octahydroanthracene Crystals // Soviet Physics, Solid State. 1965. Vol. 7, № 1. P. 29.
- 61. Jones W., Thomas J.M., Williams J.O. Electron and optical microscopic studies of a stress-

induced phase transition in 1,8-dichloro-10-methylanthracene // Philosophical Magazine. 1975. Vol. 32, № 1. P. 1–11.

- 62. Olson G.B., Hartman H. Martensite And Life: Displacive Transformations as Biological Processes // Le Journal de Physique Colloques. 1982. Vol. 43, № C4. P. C4-855-C4-865.
- 63. Housty J., Clastre J. Structure cristalline de la forme triclinique du para dichlorobenzène // Acta Crystallographica. 1957. Vol. 10, № 11. P. 695–698.
- 64. Frasson E., Garbuglio C., Bezzi S. Structure of the monoclinic form of p-dichlorobenzene at low temperature // Acta Crystallographica. 1959. Vol. 12, № 2. P. 126–129.
- 65. Kitaigorodskiy A.I., Mnyukh Y.V., Asadov Y.G. Relationships for single crystal growth during polymorphic transformation // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1965. Vol. 26, № 3. P. 463–464.
- 66. Reynolds P.A. Martensitic phase transitions in molecular crystals p-dichlorobenzene // Acta Crystallographica Section A. 1977. Vol. 33, № 1. P. 185–191.
- 67. Cohen M.D., Coppens P., Schmidt G.M.J. The phase transformation $\beta \rightarrow \alpha$ p-nitrophenol // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. Vol. 25, No 2. P. 258–260.
- 68. Julian M.M. Mechanism of photodimerization in single crystals of anthracene // Acta Crystallographica Section A. 1973. Vol. 29, № 2. P. 116–120.
- 69. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов. І // ЖЭТФ. 1937. № 7. С. 19.
- 70. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов. И // ЖЭТФ. 1937. № 7. С. 627.
- 71. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. Москва: Наука, 1976. 584 с.
- Dworkin A., Figuière P., Ghelfenstein M., Szwarc H. Heat capacities, enthalpies of transition, and thermodynamic properties of the three solid phases of p-dichlorobenzene from 20 to 330 K // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1976. Vol. 8, № 9. P. 835–844.
- 73. Seki S., Momotani M. Heats of Transition of Hexachloroethane // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1950. Vol. 23, № 1. P. 30–31.
- 74. Fukai M., Matsuo T., Suga H. Thermodynamic properties of phase transitions in malonic acid and its deuterated analogue // Thermochimica Acta. 1991. Vol. 183. P. 215–243.
- 75. Cingolani A., Berchiesi G. Thermodynamic properties of organic compounds // Journal of Thermal Analysis. 1974. Vol. 6, № 1–2. P. 87–90.
- Gavezzotti A., Simonetta M. Crystal chemistry in organic solids // Chemical Reviews. 1982. Vol. 82, № 1. P. 1–13.
- 77. Dunitz J.D. Phase changes and chemical reactions in molecular crystals // Acta Crystallographica Section B. 1995. Vol. 51, № 4. P. 619–631.
- Herbstein F.H. On the mechanism of some first-order enantiotropic solid-state phase transitions: from Simon through Ubbelohde to Mnyukh // Acta Crystallographica Section B. 2006. Vol. 62, N
 Pt 3. P. 341–383.
- 79. Гинзбург В.Л. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках (несколько исторических

замечаний) // Успехи Физических Наук. 2001. Т. 171, № 10. С. 1123–1129.

- 80. Ginzburg V.L., Levanyuk A.P., Sobyanin A.A. Light scattering near phase transition points in solids // Physics Reports. 1980. Vol. 57, № 3. P. 151–240.
- Krishnan R.S. Historical review of light scattering studies // Ferroelectrics. 1981. Vol. 35, № 1. P. 9–15.
- 82. Chihara H., Nakamura N., Tachiki M. Phase transition associated with a soft mode of molecular libration in crystal // The Journal of Chemical Physics. 1973. Vol. 59, № 10. P. 5387–5391.
- 83. Herbstein F.H. Comparing the Structural Aspects of the Second-order Transitions in Three π-Molecular Compounds Similarities and Differences // Crystallography Reviews. 1996. Vol. 5, № 2. P. 181–222.
- Bonno B., Laporte J.L., Rousset Y. Photoacoustic investigation of first- and second-order phase transitions in molecular crystals // Journal of Applied Physics. 1994. Vol. 75, № 4. P. 1982– 1986.
- 85. Bree A., Edelson M. A study of the second order phase transition in biphenyl at 40 K through raman spectroscopy // Chemical Physics Letters. 1977. Vol. 46, № 3. P. 500–504.
- 86. Knorr K., Jahn I.R., Heger G. Birefringence, X-ray and neutron diffraction measurements on the structural phase transitions of (CH₃NH₃)₂MnCl₄ and (CH₃NH₃)₂FeCl₄ // Solid State Communications. 1974. Vol. 15, № 2. P. 231–238.
- 87. Szafrański M. Unusually strong deformation of guanidinium nitrate crystal at the solid-solid phase transition // Solid State Communications. 1992. Vol. 84, № 11. P. 1051–1054.
- Szafranski M., Czarnecki P., Dollhopf W., Hohne G.W.H., Brackenhofer G., *et al.* Investigation of phase transitions in guanidinium nitrate crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. 1993. Vol. 5, № 40. P. 7425–7434.
- Katrusiak A., Szafrański M. Structural phase transitions in guanidinium nitrate // Journal of Molecular Structure. 1996. Vol. 378, № 3. P. 205–223.
- 90. Hassel O. Kristallchemie. Dresden, Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff, 1934. 114 p.
- 91. Evans R.C. An introduction to crystal chemistry. Cambridge University Press, 1966. 410 p.
- 92. Advances in supramolecular chemistry. Vols. 1-3 / ed. Gokel G.W. Greenwich: JAI Press, 1990, 1992, 1993.
- 93. Lehn J.-M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives. Veinheim: VCH, 1995. 271 p.
- 94. Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vols. 1-10 / ed. Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D., Vögtle F., Lehn J.-M. New York: Pergamon/Elsevier, 1996.
- 95. Hoffmann R., Minkin V.I., Carpenter B.K. Ockham's Razor and chemistry // Bulletin de la Societe Chimique de France. 1996. Vol. 133, № 2. P. 117–130.
- 96. Schmidt G.M.J. The photochemistry of the solid state // Reactivity of the photoexcited organic molecule. Thirteenth international conference on chemistry / New York: Interscience, 1967. P.

227–284.

- 97. Cohen M.D. The Photochemistry of Organic Solids // Angewandte Chemie International Edition in English. 1975. Vol. 14, № 6. P. 386–393.
- Cohen M.D. Excimers in Crystals // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1979. Vol. 50, № 1. P. 1–10.
- 99. Cohen M.D. Solid-state photochemical reactions // Tetrahedron. 1987. Vol. 43, № 7. P. 1211– 1224.
- 100. Cohen M.D., Green B.S. Organic-chemistry in solid-state // Chemistry in Britain. 1973. Vol. 9, № 11. P. 490–497.
- Elgavi A., Green B.S., Schmidt G.M.J. Reactions in chiral crystals. Optically active heterophotodimer formation from chiral single crystals // Journal of the American Chemical Society. 1973. Vol. 95, № 6. P. 2058–2059.
- Wegner G. Solid-state polymerization mechanisms // Pure and Applied Chemistry. 1977. Vol. 49, № 4. P. 443–454.
- Tieke B., Wegner G. Polymerization of Diacetylenes in Multilayers // Topics in Surface Chemistry / eds. E. Kay, P.S. Bagus. New York: Plenum. 1978. P. 121–134.
- 104. Ando D.J., Bloor D., Hubble C.L., Williams R.L. The solid-state polymerization of some bis(arylsulfonate) esters of 2,4-hexadiyne-1,6-diol // Die Makromolekulare Chemie. 1980. Vol. 181, № 2. P. 453–467.
- Ohashi, Y., Uchida, A., Sekine A. Crystalline State Reaction // Reactivity in Molecular Crystals / ed. Ohashi Y. Tokyo: VCH, 1993. P. 115–153.
- 106. Ohashi Y. Dynamical structure analysis of crystalline-state racemization // Accounts of Chemical Research. 1988. Vol. 21, № 7. P. 268–274.
- Reactivity of Molecular Solids, Molecular Solid State Series, Vol. 3 / ed. Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. Chichester: Wiley, 1999. 328 p.
- 108. Mcbride J.M. Analysis of Local Free Volume in Lamellar Crystals: An Aid for Understanding Radical Mobility in Solids // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1983. Vol. 96, № 1. P. 19–31.
- 109. Gavezzotti A. The calculation of molecular volumes and the use of volume analysis in the investigation of structured media and of solid-state organic reactivity // Journal of the American Chemical Society. 1983. Vol. 105, № 16. P. 5220–5225.
- 110. Грачёв Е.В., Дядин Ю.А., Липковски Я. Построение сечений кристаллических структур с использованием пакета программ CLAT // Журнал структурной химии. 1995. Т. 36, № 5. С. 956–959.
- 111. Boldyreva E.V. The concept of the "reaction cavity": A link between solution and solid-state chemistry // Solid State Ionics. 1997. Vol. 101–103. P. 843–849.
- 112. Наумов Д.Ю., Болдырева Е.В. Программное обеспечение для локализации и

визуализации "свободного пространства" в кристаллических структурах и супрамолекулярных ансамблях // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40, № 1. С. 102–110.

- 113. Weiss R.G., Ramamurthy V., Hammond G.S. Photochemistry in organized and confining media: a model // Accounts of Chemical Research. 1993. Vol. 26, № 10. P. 530–536.
- 114. Turro N.J. Photochemistry of organic molecules in microscopic reactors // Pure and Applied Chemistry. 1986. Vol. 58, № 9. P. 1219–1228.
- 115. Crystallography of supramolecular compounds / ed. Tsoucaris G., Atwood J.L., Lipkowski J. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. 520 p.
- Hoelderich W.F. Organic reactions in zeolites // Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 7. Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks / ed. Alberti G., Bein T. New York: Pergamon, 1996. P. 671–692.
- 117. Ramamurthy V., Garcia-Garibay M.A. Zeolites as supramolecular hosts for photochemical transformations // Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 7. Solid-State Supramolecular Chemistry: Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks / ed. Alberti G., Bein T. New York: Pergamon, 1996. P. 693–719.
- Luty T., Eckhardt C. Cooperative Effects in Solid-State Reactions // Reactivity of Molecular Solids, Vol. 3 / ed. Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. Chichester: Wiley, 1999. 328 p.
- 119. Grenthe I., Nordin E. Nitrito-nitro linkage isomerization in the solid state. 1. X-ray crystallographic studies of trans-bis(ethylenediamine)(isothiocyanato)nitrito- and trans-bis(ethylenediamine)(isothiocyanato)nitrocobalt(III) perchlorate and iodide // Inorganic Chemistry. 1979. Vol. 18, № 4. P. 1109–1116.
- 120. Grenthe I., Nordin E. Nitrito-nitro linkage isomerization in the solid state. 2. A comparative study of the structures of nitrito- and nitropentaaminecobalt(III) dichloride // Inorganic Chemistry. 1979. Vol. 18, № 7. P. 1869–1874.
- 121. Ohashi Y. Reactivity in molecular crystals // Current Opinion in Solid State and Materials Science. Elsevier Ltd, 1996. Vol. 1, № 4. P. 522–532.
- 122. Braga D., Grepioni F. Reactions between or within molecular crystals // Angewandte Chemie International Edition. 2004. Vol. 43, № 31. P. 4002–4011.
- 123. Shklover V.E., Timofeeva T. V, Struchkov Y.T. Reactions in Organic Crystals // Russian Chemical Reviews. 1986. Vol. 55, № 8. P. 721–742.
- 124. Naumov P., Chizhik S., Panda M.K., Nath N.K., Boldyreva E. Mechanically Responsive Molecular Crystals // Chemical Reviews. 2015. Vol. 115, № 22. P. 12440–12490.
- 125. Абакумов Г.А., Неводчиков В.И. Термо- и фотомеханический эффекты на кристаллах свободнорадикального комплекса // Доклады Академии наук СССР. 1982. Т. 266, № 6. С. 1407–1410.
- 126. Болдырева Е.В., Сидельников А.А., Чупахин А.П., Ляхов Н.З., Болдырев В.В. Деформация и механическое разрушение кристаллов [Co(NH₃)₅NO₂]X₂ (X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻)

в ходе фотостимулированной связевой изомеризации // Доклады Академии наук СССР. 1984. Т. 277, № 4. С. 893–896.

- 127. Ivanov F.I., Urban N.A. Mechanism of photomechanical deformation of β-lead azide whisker crystals // Reactivity of Solids. 1986. Vol. 1, № 2. P. 165–170.
- 128. Nath N.K., Panda M.K., Sahoo S.C., Naumov P. Thermally induced and photoinduced mechanical effects in molecular single crystals – a revival // CrystEngComm. 2014. Vol. 16, № 10. P. 1850–1858.
- 129. International Tables for Crystallography. Vol. D: Physical properties of crystals / ed. Authier A. Chester: International Union of Crystallography, 2013. 576 p.
- 130. Boldyreva E. Intramolecular Linkage Isomerization in the Crystals of Some Co(III) Ammine Complexes – A Link Between Inorganic and Organic Solid State Chemistry // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1994. Vol. 242, № 1. P. 17–52.
- 131. Болдырева Е.В. Кристаллоструктурные аспекты твердофазной внутрисферной изомеризации в нитро(нитрито)пентааммиакатах кобальта(III) // Координационная Химия. 2001. Т. 27, № 5. С. 323–350.
- 132. Болдырева Е.В., Вировец А.В., Бурлева Л.П., Дулепов В.Е., Подберезская Н.В. Рентгенографическое исследование продуктов твердофазной связевой нитро-нитрито изомеризации [Co(NH₃)₅NO₂]XY → [Co(NH₃)₅ONO]XY (XY = 2Cl⁻, 2Br⁻, 2l⁻, Cl⁻(NO3)⁻, 2(NO₃)⁻ // Журнал структурной химии. 1993. Т. 34, № 4. С. 128–138.
- 133. Masciocchi N., Kolyshev A., Dulepov V., Boldyreva E., Sironi A. Study of the Linkage Isomerization [Co(NH₃)₅NO₂]Br₂ → [Co(NH₃)₅ONO]Br₂ in the Solid State by x-ray Powder Diffraction // Inorganic Chemistry. 1994. Vol. 33, № 12. P. 2579–2585.
- 134. Boldyreva E., Kivikoski J., Howard J.A.K. Distortion of Crystal Structures of Some CoIII Ammine Complexes. I. Distortion of Crystal Structure of [Co(NH₃)₅NO₂]Cl(NO₃) on Cooling // Acta Crystallographica Section B. 1997. Vol. 53, № 3. P. 394–404.
- 135. Boldyreva E., Kivikoski J., Howard J.A.K. Distortion of Crystal Structures of Some CoIII Ammine Complexes. II. Distortion of Crystal Structures of [Co(NH₃)₅NO₂]X₂ (X = Cl, Br) on Cooling // Acta Crystallographica Section B. 1997. Vol. 53, № 3. P. 405–414.
- 136. Boldyreva E.V., Naumov D.Y., Ahsbahs H. Distortion of crystal structures of some Co-III ammine complexes. III. Distortion of crystal structure of [Co(NH₃)5NO₂]Cl₂ at hydrostatic pressures up to 3.5 GPa // Acta Crystallographica Section B. 1998. Vol. 54, № 6. P. 798–808.
- 137. Boldyreva E. Anisotropic compression. What can it teach us about intermolecular interactions? // High-Pressure Crystallography. From Novel Experimental Approaches to Applications in Cutting-Edge Technologies / ed. Boldyreva E.V., Dera P. Dordrecht: Springer and NATO Public Diplomacy Division, 2010. P. 147–159.
- 138. Болдырева Е.В., Ляхов Н.З., Чупахин А.П., Рукосуев Н.И., Сидельников А.А. Фотометр: патент 1368654. 1985.
- 139. Boldyreva E.V., Ahsbahs H., Uchtmann H. Pressure induced lattice distortion in some Co(III) -

ammine complexes, $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$ (XY = Cl₂, Br₂, Cl(NO₃) // Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. 1994. Vol. 98. P. 738–745.

- 140. Ovcharenko V.I., Fokin S.V., Fursova E.Y., Kuznetsova O. V., Tretyakov E.V., *et al.* "Jumping Crystals": Oxygen-Evolving Metal-Nitroxide Complexes // Inorganic Chemistry. 2011. Vol. 50, № 10. P. 4307–4312.
- 141. Shtukenberg A.G., Punin Y.O., Gujral A., Kahr B. Growth Actuated Bending and Twisting of Single Crystals // Angewandte Chemie International Edition. 2014. Vol. 53, № 3. P. 672–699.
- 142. Shtukenberg A.G., Gujral A., Rosseeva E., Cui X., Kahr B. Mechanics of twisted hippuric acid crystals untwisting as they grow // CrystEngComm. 2015. Vol. 17, № 46. P. 8817–8824.
- 143. Stolow R.D., Larsen J.W. The Transient Cylindrical Conformation of Growing Crystals of 2,5di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene // Chemistry & Industry. 1963. № 11. P. 449–449.
- 144. Blatchly J.M., Hartshorne N.H. Curling of crystals of 2,5-di-t-butyl-1,4-dimethoxybenzene during growth // Transactions of the Faraday Society. 1966. Vol. 62. P. 512–518.
- 145. Buckley N. Stolow-Larsen Curling Crystals are Not Unique // Chemistry & Industry. 1986. №
 9. P. 326–327.
- 146. Milam K., O'Malley G., Kim N., Golovaty D., Kyu T. Swimming Photochromic Azobenzene Single Crystals in Triacrylate Solution // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 114, № 23. P. 7791–7796.
- 147. Etter M.C., Siedle A.R. Solid-state rearrangement of (phenylazophenyl)palladium hexafluoroacetylacetonate // Journal of the American Chemical Society. 1983. Vol. 105, № 3. P. 641–643.
- 148. Panda M.K., Runčevski T., Chandra Sahoo S., Belik A.A., Nath N.K., *et al.* Colossal positive and negative thermal expansion and thermosalient effect in a pentamorphic organometallic martensite // Nature Communications. 2014. Vol. 5. P. 4811.
- 149. Edwards J.W., Kington G.L., Mason R. The thermodynamic properties of ferrocene. Part 1. The low-temperature transition in ferrocene crystals // Trans. Faraday Soc. 1960. Vol. 56. P. 660–667.
- 150. Bodenheimer J.S., Low W. An experimental study of the phase transition in ferrocene // Physics Letters A. 1971. Vol. 36, № 4. P. 253–254.
- 151. Naruse M., Sorai M., Sakiyama M. Disintegration Energy of Ferrocene Crystal in Triclinic Phase and Kinetic Study on Monotropic Transition from Monoclinic to Orthorhombic Phase // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1983. Vol. 101, № 3–4. P. 219–234.
- 152. Mondieig D., Cuevas-Diarte M.A., Haget Y. Polymorphisme du tetrachloro-1,2,4,5 benzene et du tetrabromo-1,2,4,5 benzene // Journal of Thermal Analysis. 1989. Vol. 35, № 7. P. 2491– 2500.
- 153. Johnson F.B. Phase-Change in 1,2,4,5-Tetrabromobenzene investigated by Pure Quadrupole Resonance // Nature. 1956. Vol. 178, № 4533. P. 590–590.
- 154. Lieberman H.F., Davey R.J., Newsham D.M.T. Br. Br and Br. H Interactions in Action:

Polymorphism, Hopping, and Twinning in 1,2,4,5-Tetrabromobenzene // Chemistry of Materials. 2000. Vol. 12, № 2. P. 490–494.

- 155. Schaum K., Schaeling K., Klausing F. Über hylotrop-isomere Körperformen // Justus Liebig's Annalen der Chemie. 1916. Vol. 411, № 2. P. 161–195.
- 156. Sahoo S.C., Sinha S.B., Kiran M.S.R.N., Ramamurty U., Dericioglu A.F., et al. Kinematic and Mechanical Profile of the Self-Actuation of Thermosalient Crystal Twins of 1,2,4,5-Tetrabromobenzene: A Molecular Crystalline Analogue of a Bimetallic Strip // Journal of the American Chemical Society. 2013. Vol. 135, № 37. P. 13843–13850.
- 157. Sahoo S.C., Panda M.K., Nath N.K., Naumov P. Biomimetic Crystalline Actuators: Structure– Kinematic Aspects of the Self-Actuation and Motility of Thermosalient Crystals // Journal of the American Chemical Society. 2013. Vol. 135, № 33. P. 12241–12251.
- 158. Gafner G. The crystal and molecular structures of overcrowded halogenated compounds. V. γ-1,2:4,5-Tetrabromobenzene // Acta Crystallographica. 1964. Vol. 17, № 8. P. 982–985.
- 159. Gafner G. The crystal and molecular structures of overcrowded halogenated compounds. II. β-1:2-4:5-Tetrabromobenzene // Acta Crystallographica. 1960. Vol. 13, № 9. P. 706–716.
- Panda M.K., Runčevski T., Husain A., Dinnebier R.E., Naumov P. Perpetually Self-Propelling Chiral Single Crystals // Journal of the American Chemical Society. 2015. Vol. 137, № 5. P. 1895–1902.
- 161. Wu H., Reeves-McLaren N., Pokorny J., Yarwood J., West A.R. Polymorphism, Phase Transitions, and Thermal Stability of 1-Pyroglutamic Acid // Crystal Growth & Design. 2010. Vol. 10, № 7. P. 3141–3148.
- 162. Höhne G., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential scanning calorimetry. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 298 p.
- 163. Brown M.E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Vol. 1. Springer Netherlands, 2001. 264 p.
- 164. Zhao J.-C. Phase Diagram Determination Using Diffusion Multiples // Methods for Phase Diagram Determination / ed. Zhao J.-C. Elsevier, 2007. P. 246–272.
- 165. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Шестак Я.; Пер. с англ. Архангельский И.В., Метлин Ю.Г. и Щербак Т.И. Москва: Мир, 1987. 455 с.
- 166. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. 1969. Vol. 7, № 1. P. 41–46.
- 167. Ozawa T. Kinetics in differential thermal analysis // Bulletin of the Chemical Society of Japan.
 1965. Vol. 38, № 11. P. 1881–1886.
- 168. Opfermann J. Kinetic Analysis Using Multivariate Non-linear Regression. I. Basic concepts // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. Vol. 60, № 2. P. 641–658.
- Physics and chemistry of the organic solid state / ed. Fox D., Labes M.M., Weissenberger A. New York: Wiley, 1965. 975 p.

- 170. Theoretical Aspects and Computer Modeling of the Molecular Solid State, Molecular solid state series, Vol. 1 / ed. Gavezzotti A. Chichester: Wiley, 1997. 248 p.
- 171. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009. 186 с.
- 172. Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Difference in the dynamic properties of chiral and racemic crystals of serine studied by Raman spectroscopy at 3-295 K // The Journal of Physical Chemistry B. 2007. Vol. 111, № 51. P. 14387–14397.
- 173. Kolesov B.A., Minkov V.S., Boldyreva E.V., Drebushchak T.N. Phase transitions in the crystals of L- and DL-cysteine on cooling: intermolecular hydrogen bonds distortions and the side-chain motions of thiol-groups. 1. L-cysteine // The Journal of Physical Chemistry B. 2008. Vol. 112, № 40. P. 12827–12839.
- 174. Minkov V.S., Tumanov N.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V., Bizyaev S.N. Phase transitions in the crystals of L- and DL-cysteine on cooling: the role of the hydrogen-bond distortions and the side-chain motions. 2. DL-cysteine // The Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 113, № 15. P. 5262–5272.
- 175. Boldyreva E.V., Chesalov Y.A., Drebushchak T.N., Kolesnik E.N., Kovalevskaya Y.A., *et al.* Phase transition at 204-250 K in the crystals of β-alanine: kinetically irreproduceable, or an artefact? // Phase Transitions. 2009. Vol. 82, № 7. P. 497–506.
- 176. Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Self-trapped N-H vibrational states in the polymorphs of glycine, L- and DL-alanine // Journal of Raman Spectroscopy. 2009. Vol. 41, № 6. P. 670–677.
- 177. Tumanov N.A., Boldyreva E.V., Kolesov B.A., Kurnosov A.V., Quesada Cabrera R. Pressureinduced phase transitions in L-alanine, revisited // Acta Crystallographica Section B. 2010. Vol. 66, № 4. P. 458–471.
- 178. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Monitoring selected hydrogen bonds in crystal hydrates of amino acid salts: combining variable-temperature single-crystal X-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13, № 28. P. 13106–13116.
- 179. Boldyreva E.V, Sowa H., Ahsbahs H., Goryainov S.V, Chernyshev V.V., *et al.* Pressureinduced phase transitions in organic molecular crystals: a combination of x-ray single-crystal and powder diffraction, raman and IR-spectroscopy // Journal of Physics: Conference Series. 2008. Vol. 121, № 2. P. 022023.
- 180. Čapková P., Bittner V., Trchová M., Ilavský M. Molecular dynamics and IR spectroscopy in investigation of phase transitions in molecular crystal 4,4'-bis(11-hydroxy-1undecyloxy)biphenyl // Journal of Molecular Modeling. 2002. Vol. 8, № 5. P. 150–155.
- Gureva S.A., Marikhin V.A. Investigation of structural transformations of long-chain molecular crystals during phase transitions by IR-spectroscopy // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1236. P. 012008.
- 182. Болдырева Е.В., Кузьмина С.Л., Ахсбахс Г. Исследование кинетики твердофазной связевой нитрито-нитро изомеризации в [Co(NH₃)₅ONO]Br₂ при повышенном давлении //

Журнал структурной химии. 1998. Vol. 39, № 5. Р. 934–946.

- 183. Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Ovcharenko V.I. Electron paramagnetic resonance of switchable copper-nitroxide-based molecular magnets: An indispensable tool for intriguing systems // Coordination Chemistry Reviews. 2015. Vol. 289–290, № 1. P. 341–356.
- 184. Fedin M.V., Veber S.L., Bagryanskaya E.G., Romanenko G.V., Ovcharenko V.I. Spatial distribution of phases during gradual magnetostructural transitions in copper(II)-nitroxide based molecular magnets // Dalton Transactions. 2015. Vol. 44, № 43. P. 18823–18830.
- 185. Vologzhanina A.V., Belov A.S., Novikov V.V., Dolganov A.V., Romanenko G.V., *et al.* Synthesis and Temperature-Induced Structural Phase and Spin Transitions in Hexadecylboron-Capped Cobalt(II) Hexachloroclathrochelate and Its Diamagnetic Iron(II)-Encapsulating Analogue // Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 54, № 12. P. 5827–5838.
- 186. Reddy C.M., Padmanabhan K.A., Desiraju G.R. Structure-Property Correlations in Bending and Brittle Organic Crystals // Crystal Growth & Design. 2006. Vol. 6, № 12. P. 2720–2731.
- 187. Reddy C.M., Rama Krishna G., Ghosh S. Mechanical properties of molecular crystals applications to crystal engineering // CrystEngComm. 2010. Vol. 12, № 8. P. 2296–2314.
- 188. Panda M.K., Ghosh S., Yasuda N., Moriwaki T., Mukherjee G.D., *et al.* Spatially resolved analysis of short-range structure perturbations in a plastically bent molecular crystal // Nature Chemistry. 2014. Vol. 7, № 1. P. 65–72.
- 189. Kunz G.F. The Life and Work of Haüy // American Mineralogist. 1918. Vol. 3, № 6. P. 61–89.
- 190. Haüy R.J. Essai d'une théorie sur la structure des crystaux. Paris, 1784.
- 191. Шаскольская, М.П. Шафрановский И.И. Рене Жюст Гаюи. Москва: Наука, 1981. 152 с.
- 192. Günter J.R., Oswald H.-R. Attempt to a Systematic Classification of Topotactic Reactions // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1975. Vol. 53. P. 249–255.
- 193. Figlarz M. Topotaxy, nucleation and growth // Solid State Ionics. 1990. Vol. 43. P. 143–170.
- NMR Crystallography / ed. Harris R.K., Wasylishen R.E., Duer M.J. Chichester: Wiley, 2009. 520 p.
- 195. Hofstetter A., Emsley L. Positional Variance in NMR Crystallography // Journal of the American Chemical Society. 2017. Vol. 139, № 7. P. 2573–2576.
- 196. de Dios A., Pearson J., Oldfield E. Secondary and tertiary structural effects on protein NMR chemical shifts: an ab initio approach // Science. 1993. Vol. 260, № 5113. P. 1491–1496.
- 197. Facelli J.C., Grant D.M. Determination of molecular symmetry in crystalline naphthalene using solid-state NMR // Nature. 1993. Vol. 365, № 6444. P. 325–327.
- 198. Sebastiani D., Parrinello M. A New ab-Initio Approach for NMR Chemical Shifts in Periodic Systems // The Journal of Physical Chemistry A. 2001. Vol. 105, № 10. P. 1951–1958.
- 199. Harris K.D.M., Hughes C.E., Williams P.A., Edwards-Gau G.R. 'NMR Crystallization': *in-situ* NMR techniques for time-resolved monitoring of crystallization processes // Acta Crystallographica Section C. 2017. Vol. 73, № 3. P. 137–148.

- 200. Abraham A., Apperley D.C., Byard S.J., Ilott A.J., Robbins A.J., *et al.* Characterising the role of water in sildenafil citrate by NMR crystallography // CrystEngComm. 2016. Vol. 18, № 6. P. 1054–1063.
- 201. Bryce D.L. NMR crystallography: structure and properties of materials from solid-state nuclear magnetic resonance observables // IUCrJ. 2017. Vol. 4, № 4. P. 350–359.
- 202. Cowley J.M. Crystal structure determination by electron diffraction // Progress in Materials Science. 1968. Vol. 13. P. 267–321.
- 203. Gruene T., Wennmacher J.T.C., Zaubitzer C., Holstein J.J., Heidler J., *et al.* Rapid Structure Determination of Microcrystalline Molecular Compounds Using Electron Diffraction // Angewandte Chemie International Edition. 2018. Vol. 57, № 50. P. 16313–16317.
- 204. van Genderen E., Clabbers M.T.B., Das P.P., Stewart A., Nederlof I., *et al.* Ab initio structure determination of nanocrystals of organic pharmaceutical compounds by electron diffraction at room temperature using a Timepix quantum area direct electron detector // Acta Crystallographica Section A. 2016. Vol. 72, № 2. P. 236–242.
- 205. Jones C.G., Martynowycz M.W., Hattne J., Fulton T.J., Stoltz B.M., *et al.* The CryoEM Method MicroED as a Powerful Tool for Small Molecule Structure Determination // ACS Central Science. 2018. Vol. 4, № 11. P. 1587–1592.
- 206. Peng F. Structure determination of beam sensitive crystals by rotation electron diffraction: the impact of sample cooling. Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, 2017. 86 p.
- 207. Glaeser R.M. Limitations to significant information in biological electron microscopy as a result of radiation damage // Journal of Ultrastructure Research. 1971. Vol. 36, № 3–4. P. 466–482.
- 208. S'ari M., Cattle J., Hondow N., Blade H., Cosgrove S., *et al.* Analysis of Electron Beam Damage of Crystalline Pharmaceutical Materials by Transmission Electron Microscopy // Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 644. P. 012038.
- 209. Gemmi M., Mugnaioli E., Gorelik T.E., Kolb U., Palatinus L., *et al.* 3D Electron Diffraction: The Nanocrystallography Revolution // ACS Central Science. 2019. Vol. 5, № 8. P. 1315–1329.
- Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. New York: Oxford University Press, 1997.
 303 p.
- 211. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. Москва: Физматлит, 2007. 672 с.
- 212. Aslanov L.A., Fetisov G.V, Howard J.A.K. Crystallographic instrumentation. Oxford University Press, 1998. Vol. 7. 328 p.
- 213. David B.R., Barschdorf H., Doormann V., Eckart R., Harding G., *et al.* Liquid-metal anode x-ray tube / ed. Kyrala G.A., Gauthier J.-C.J., MacDonald C.A., Khounsary A.M. 2004. P. 432.
- 214. Parish R.W. Microfocus X-Ray Technology A Review of Developments and Application. 1986. P. 1–20.
- 215. Rao G.U.V., Soong A.-L. Physical Characteristics of Modern Microfocus X-ray Tubes //

American Journal of Roentgenology. 1973. Vol. 119, № 3. P. 626–634.

- Montano P.A., Oyanagi H. In Situ Synchrotron Radiation Research in Materials Science // MRS Bulletin. 1999. Vol. 24, № 1. P. 13–20.
- 217. Skarzynski T. Collecting data in the home laboratory: evolution of X-ray sources, detectors and working practices // Acta Crystallographica Section D. 2013. Vol. 69, № 7. P. 1283–1288.
- 218. Bragg W.L. The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer // Proceedings of the Royal Society A. 1914. Vol. 89, № 613. P. 468–489.
- 219. Cox E.G. The Crystalline Structure of Benzene // Nature. 1928. Vol. 122, № 3072. P. 401–401.
- 220. McFarlan R.L. The Structure of Ice III // The Journal of Chemical Physics. 1936. Vol. 4, № 4. P. 253–259.
- 221. Eastman E.D. X-Ray Diffraction Patterns From Crystalline And Liquid Benzene // Journal of the American Chemical Society. 1924. Vol. 46, № 4. P. 917–923.
- 222. Todd F.C. Changes in the X-Ray Diffraction Pattern of Nitrobenzene Produced by an Electric Field, Changes in Temperature and Circulation // Physical Review. 1933. Vol. 44, № 10. P. 787–793.
- 223. de Bretteville A., McBain J.W. X-Ray Diffraction Investigation of Sodium Stearate from Room Temperature to the Melting Point // The Journal of Chemical Physics. 1943. Vol. 11, № 9. P. 426–429.
- 224. de Bretteville A. An X-Ray High Temperature Camera // Review of Scientific Instruments. 1942. Vol. 13, № 11. P. 481–483.
- 225. Clifton D.F. Low Temperature X-Ray Diffraction Apparatus // Review of Scientific Instruments. 1950. Vol. 21, № 4. P. 339–342.
- 226. Rinne F. Das Kristallsystem und das Achsenverhaltnis des Eises [The crystal system and the axial ratio of ice] // Ber. Verh. Sachs. Acad. Wiss., Math-Phys. 1917. Vol. 69. P. 57–62.
- 227. John A.S. The Crystal Structure of Ice // Proceedings of the National Academy of Sciences.
 1918. Vol. 4, № 7. P. 193–197.
- 228. Dennison D.M. The Crystal Structure of Ice // Physical Review. 1921. Vol. 17, № 1. P. 20–22.
- Hull A.W. A New Method of X-Ray Crystal Analysis // Physical Review. 1917. Vol. 10, № 6.
 P. 661–696.
- 230. Nichols A.R., Walton J.H. The Autoxidation of Manganous Hydroxide // Journal of the American Chemical Society. 1942. Vol. 64, № 8. P. 1866–1870.
- 231. Kersten H. Influence of Temperature on the Crystal Structure of Electrodeposited Antimony // Physics. 1932. Vol. 2, № 4. P. 276–279.
- 232. Baun W.L. X-ray Diffraction Study of Straight Chain (C1 to C14) Carboxylic Acids // The Journal of Physical Chemistry. 1961. Vol. 65, № 12. P. 2122–2126.
- 233. Vonnegut B., Warren B.E. The Structure of Crystalline Bromine // Journal of the American Chemical Society. 1936. Vol. 58, № 12. P. 2459–2461.

- 234. Holtzberg F., Post B., Fankuchen I. The Crystal Structure of Formic Acid // The Journal of Chemical Physics. 1952. Vol. 20, № 1. P. 198–198.
- 235. Post B., Schwartz R.S., Fankuchen I. The crystal structure of sulfur dioxide // Acta Crystallographica. 1952. Vol. 5, № 3. P. 372–374.
- 236. Grison E., Eriks K., de Vries J.L. Structure cristalline de l'anhydride azotique, N₂O₅ // Acta Crystallographica. 1950. Vol. 3, № 4. P. 290–294.
- 237. Dulmage W.J., Meyers E.A., Lipscomb W.N. The Molecular and Crystal Structure of Nitric Oxide Dimer // The Journal of Chemical Physics. 1951. Vol. 19, № 11. P. 1432–1433.
- 238. Larsen F.K. Diffraction studies of crystals at low temperatures crystallography below 77 K // Acta Crystallographica Section B. 1995. Vol. 51, № 4. P. 468–482.
- 239. Антипин М.Ю. Прецизионный низкотемпературный рентгеноструктурный анализ: возможности в решении химических задач // Успехи химии. 1990. Т. 59, № 7. С. 1052–1084.
- 240. Veith M., Frank W. Low-temperature x-ray structure techniques for the characterization of thermolabile molecules // Chemical Reviews. 1988. Vol. 88, № 1. P. 81–92.
- 241. Antipin M.Y., Troyanov S.I., Struchkov Y.T., Bresler L.S. Structure of dimeric methyltitanium trichloride. A new case of agistic interaction Ti...H-C // Metalloorganicheskaya Khimiya. 1988. Vol. 1, № 1. P. 111–114.
- 242. Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т., Шилова А.К., Качапина Л.М., Диденко Л.П., и др. Полиядерный Мо(VI)-Мо(V) комплекс предшественник катализатора восстановления молекулярного азота // Металлоорганическа химия. 1989. Т. 2, № 2. С. 331–333.
- 243. Ubbelohde A.R. Structure and Thermal Properties associated with some hydrogen bonds in crystals // Proceed. Royal Soc. London Ser. A. 1939. Vol. 173. P. 417–427.
- 244. Ubbelohde A.R., Woodward I. Structure and Thermal Properties of Crystals. VI. The Role of Hydrogen Bonds in Rochelle Salt // Proceedings of the Royal Society A. 1946. Vol. 185, № 1003. P. 448–465.
- 245. Robertson J.M., Ubbelohde A.R. Structure and Thermal Properties Associated with Some Hydrogen Bonds in Crystals. I. The Isotope Effect // Proceedings of the Royal Society A. 1939. Vol. 170, № 941. P. 222–240.
- 246. Gallagher K.J., Ubbelohde A.R., Woodward I. Effects of temperature on some hydrogen-bond networks in crystals // Acta Crystallographica. 1955. Vol. 8, № 9. P. 561–566.
- 247. Lyssenko K.A., Antipin M.Y. The nature and energy characteristics of intramolecular hydrogen bonds in crystals // Russian Chemical Bulletin. 2006. Vol. 55, № 1. P. 1–15.
- 248. Boldyreva E.V. Reactivity of solids: past, present and future, IUPAC Series Chemistry in the 21st Century // Reactivity of solids: past, present and future / ed. Boldyrev V.V. Blackwell Science Cambridge, 1996. P. 141–184.
- 249. Болдырева Е.В., Наумов Д.Ю., Асбахс Г. Проявления специфических взаимодействий в анизотропии деформации кристаллической структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ при

гидростатическом сжатии // Журнал структурной химии. 1998. Т. 39, № 3. С. 433–447.

- 250. Kotova O., Lyssenko K., Rogachev A., Eliseeva S., Fedyanin I., et al. Low temperature X-ray diffraction analysis, electronic density distribution and photophysical properties of bidentate N,O-donor salicylaldehyde Schiff bases and zinc complexes in solid state // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2011. Vol. 218, № 1. P. 117–129.
- 251. Nelyubina Y.V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A. Probing Weak Intermolecular Interactions by Using the Invariom Approach: A Comparative Study of s-Tetrazine // Chemistry – A European Journal. 2014. Vol. 20, № 23. P. 6978–6984.
- 252. Antipin M.Y., Clark R.D., Nesterov V.N., Lyssenko K.A., Timofeeva T.V. X-ray diffraction analysis of NLO single crystals: traditional and nontraditional applications // SPIE 3474, Second-Order Organic Nonlinear Optics. 1998. P. 41–52.
- 253. Abrahams S.C., Lipscomb W.N. The crystal structure of thiophene at 55° C // Acta Crystallographica. 1952. Vol. 5, № 1. P. 93–99.
- 254. Post B., Schwartz R.S., Fankuchen I. X-Ray Investigation of Crystalline Cyclopentane and Neohexane 1 // Journal of the American Chemical Society. 1951. Vol. 73, № 11. P. 5113–5114.
- 255. Oda T. The Crystal Structure of Cubic Cyclohexane, Part 1 // X-RAYS. 1948. Vol. 5, № 1–2. P. 26–30.
- 256. Milberg M.E., Lipscomb W.N. The crystal structure of 1,2-dichloroethane at -50 °C // Acta Crystallographica. 1951. Vol. 4, № 4. P. 369–373.
- 257. Romanenko G., Fokin S., Ikorskii V., Ovcharenko V. Structural peculiarities of phase transitions in heterospin systems // Journal de Physique IV (Proceedings). 2004. Vol. 114. P. 643–644.
- 258. Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Овчаренко В.И., Романенко Г.В., Волошин Я.З. Температурная зависимость термодинамических параметров клатрохелата кобальта (II): рентгенодифракционная и калориметрическая характеристики низкотемпературного структурного фазового перехода // Журнал структурной химии. 2012. Т. 53, № 2. С. 386– 390.
- 259. Доброхотова Ж.В., Тюрин А.В., Рюмин М.А., Новоторцев В.М., Марюнина К.Ю., и др. Фазовые переходы в сольвате гетероспинового комплекса Cu(hfac)₂ с нитронилнитроксильным радикалом // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 2. С. 405–409.
- 260. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. Москва: Высшая школа, 1989. 192 с.
- 261. Boese R., Antipin M.Y., Bläser D., Lyssenko K.A. Molecular Crystal Structure of Acetylacetone at 210 and 110 K: Is the Crystal Disorder Static or Dynamic? // The Journal of Physical Chemistry B. 1998. Vol. 102, № 44. P. 8654–8660.
- 262. Zanin I.E., Antipin M.Y. Molecular and crystal structures of decamethylruthenocene (η⁵-C₅Me₅)₂Ru in the temperature range 153–300 K: Thermal motion in a crystal according to X-ray diffraction data // Crystallography Reports. 2003. Vol. 48, № 2. P. 249–258.

- 263. Antipin M.Y., Boese R. Structure of vanadocene in the temperature interval 108–357 K and the nature of the ring disorder // Acta Crystallographica Section B. 1996. Vol. 52, № 2. P. 314–322.
- 264. Bürgi H.B., Capelli S.C. Dynamics of molecules in crystals from multi-temperature anisotropic displacement parameters. I. Theory // Acta Crystallographica Section A. 2000. Vol. 56, № 5. P. 403–412.
- 265. Macchi P. Cryo-Crystallography: Diffraction at Low Temperature and More // Topics in Current Chemistry. 2012. Vol. 315. P. 33–68.
- 266. Bridgman P.W. Physics of high pressure. London: Bell, 1949. 445 p.
- 267. Cohn W.M. X-ray investigations at high pressures // Phys. Rev. 1933. Vol. 44. P. 326–327.
- 268. Hazen R.M. The Diamond Makers. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 244 p.
- 269. Стишов С.М., Хвостанцев Л.Г., Слесарев В.Н., Попова С.В., Бражкин В.В., и др. К 50летию Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина. Выездная научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук, 23 апреля 2008 г. // Успехи Физических Наук. 2008. Т. 178, № 10. С. 1095–1124.
- 270. Van Valkenburg A. Visual Observations of High Pressure Transitions // Review of Scientific Instruments. 1962. Vol. 33, № 12. P. 1462–1462.
- 271. Weir C.E., Lippincott E.R., Van Valkenburg A., Bunting E.N. Infrared Studies In the 1- to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres // Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry. 1959. Vol. 63A, № 1. P. 55–62.
- 272. Jamieson J.C., Lawson A.W., Nachtrieb N.D. New Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns from Substances Exposed to High Pressure // Review of Scientific Instruments. 1959. Vol. 30, № 11. P. 1016–1019.
- 273. Hazen R.M., Finger L.W. Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition, and the Variation of Crystal Structure. New York: Wiley, 1982. 231 p.
- 274. Fourme R., Girard E., Kahn R., Dhaussy A.-C., Ascone I. Advances in high-pressure biophysics: status and prospects of macromolecular crystallography // Annual Review of Biophysics. 2009. Vol. 38. P. 153–171.
- 275. High-Pressure Crystallography / ed. Katrusiak A., McMillan P. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. 567 p.
- 276. High-Pressure Crystallography. From Novel Experimental Approaches to Applications in Cutting-Edge Technologies / ed. Boldyreva E.V., Dera P. Springer: Dordrecht, 2010. 612 p.
- 277. Ahsbahs H. New pressure cell for single-crystal X-ray investigations on diffractometers with area detectors // Zeitschrift für Kristallographie. 2004. Vol. 219, № 6. P. 305–308.
- 278. Dubrovinsky L., Boffa-Ballaran T., Glazyrin K., Kurnosov A., Frost D., *et al.* Single-crystal X-ray diffraction at megabar pressures and temperatures of thousands of degrees // High Pressure Research. 2010. Vol. 30, № 4. P. 620–633.
- 279. Kantor I., Prakapenka V., Kantor A., Dera P., Kurnosov A., et al. BX90: A new diamond anvil

cell design for X-ray diffraction and optical measurements // Review of Scientific Instruments. 2012. Vol. 83, № 12. P. 125102.

- 280. Dawson A., Allan D.R., Parsons S., Ruf M. Use of a CCD diffractometer in crystal structure determinations at high pressure // Journal of Applied Crystallography. 2004. Vol. 37, № 3. P. 410–416.
- 281. Sowa H., Ahsbahs H. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape // Journal of Applied Crystallography. 2006. Vol. 39, № 2. P. 169–175.
- 282. Boehler R. New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction // Review of Scientific Instruments. 2006. Vol. 77, № 11. P. 115103-1–115103-3.
- 283. Moggach S.A., Allan D.R., Parsons S., Warren J.E. Incorporation of a new design of backing seat and anvil in a Merrill–Bassett diamond anvil cell // Journal of Applied Crystallography. 2008. Vol. 41, № 2. P. 249–251.
- 284. Katrusiak A. Shadowing and absorption corrections of single-crystal high-pressure data // Zeitschrift für Kristallographie. 2004. Vol. 219, № 8. P. 461–467.
- 285. Casati N., Macchi P., Sironi A. Improving the quality of diamond anvil cell data collected on an area detector by shading individual diamond overlaps // Journal of Applied Crystallography. 2007. Vol. 40, № 3. P. 628–630.
- 286. Katrusiak A. High-pressure crystallography // Acta Crystallographica Section A. 2008. Vol. 64, № 1. P. 135–148.
- 287. Angel R., Gonzalez-Platas J. ABSORB-7 and ABSORB-GUI for single-crystal absorption corrections // Journal of Applied Crystallography. 2013. Vol. 46, № 1. P. 252–254.
- 288. Dera P., Zhuravlev K., Prakapenka V., Rivers M.L., Finkelstein G.J., *et al.* High pressure single-crystal micro X-ray diffraction analysis with GSE_ADA/RSV software // High Pressure Research. 2013. Vol. 33, № 3. P. 466–484.
- Casati N., Kleppe A., Jephcoat A.P., Macchi P. Putting pressure on aromaticity along with *in situ* experimental electron density of a molecular crystal // Nature Communications. 2016. Vol. 7. P. 10901.
- 290. Casati N., Genoni A., Meyer B., Krawczuk A., Macchi P. Exploring charge density analysis in crystals at high pressure: data collection, data analysis and advanced modelling // Acta Crystallographica Section B. 2017. Vol. 73, № 4. P. 584–597.
- 291. Gonzalez-Platas J., Alvaro M., Nestola F., Angel R. EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching // Journal of Applied Crystallography. 2016. Vol. 49, № 4. P. 1377–1382.
- 292. Scheidl K.S., Kurnosov A., Trots D.M., Boffa Ballaran T., Angel R.J., *et al.* Extending the single-crystal quartz pressure gauge up to hydrostatic pressure of 19 GPa // Journal of Applied Crystallography. 2016. Vol. 49, № 6. P. 2129–2137.
- 293. Buchen J., Marquardt H., Boffa Ballaran T., Kawazoe T., McCammon C. The equation of state

of wadsleyite solid solutions: Constraining the effects of anisotropy and crystal chemistry // American Mineralogist. 2017. Vol. 102, № 12. P. 2494–2504.

- 294. Mao Z., Wang F., Lin J.-F., Fu S., Yang J., et al. Equation of state and hyperfine parameters of high-spin bridgmanite in the Earth's lower mantle by synchrotron X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy // American Mineralogist. 2017. Vol. 102, № 2. P. 357–368.
- 295. Grüninger H., Armstrong K., Greim D., Boffa-Ballaran T., Frost D.J., *et al.* Hidden Oceans? Unraveling the Structure of Hydrous Defects in the Earth's Deep Interior // Journal of the American Chemical Society. 2017. Vol. 139, № 30. P. 10499–10505.
- 296. Schulze K., Buchen J., Marquardt K., Marquardt H. Multi-sample loading technique for comparative physical property measurements in the diamond-anvil cell // High Pressure Research. 2017. Vol. 37, № 2. P. 159–169.
- 297. Angel R.J., Alvaro M., Nestola F. 40 years of mineral elasticity: a critical review and a new parameterisation of equations of state for mantle olivines and diamond inclusions // Physics and Chemistry of Minerals. 2018. Vol. 45, № 2. P. 95–113.
- 298. Nye J.F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford: Oxford University Press, 1985. 329 p.
- 299. Katrusiak A. High-Pressure X-ray Diffraction Studies on Organic Crystals // Crystal Research and Technology. 1991. Vol. 26, № 5. P. 523–531.
- 300. Boldyreva E.V., Shakhtshneider T.P., Vasilchenko M.A., Ahsbahs H., Uchtmann H. Anisotropic crystal structure distortion of the monoclinic polymorph of acetaminophen at high hydrostatic pressures // Acta Crystallographica Section B. 2000. Vol. 56. P. 299–309.
- 301. Boldyreva E.V., Shakhtshneider T.P., Ahsbahs H., Uchtmann H., Burgina E.B., *et al.* The role of hydrogen bonds in the pressure-induced structural distortion of 4-hydroxyacetanilide crystals // Polish Journal of Chemistry. 2002. Vol. 76, № 9. P. 1333–1346.
- 302. Boldyreva E.V. High-pressure-induced structural changes in molecular crystals preserving the space group symmetry: anisotropic distortion/isosymmetric polymorphism // Crystal Engineering. 2003. Vol. 6, № 4. P. 235–254.
- 303. Boldyreva E.V. Combined X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of phase transitions in crystalline amino acids at low temperatures and high pressures: selected examples // Phase Transitions. 2009. Vol. 82, № 4. P. 303–321.
- 304. Boldyreva E.V., Drebushchak T.N., Shakhtshneider T.P. Variable-temperature and variablepressure studies of small-molecule organic crystals // ARKIVOC. 2004. Vol. 12, № XII. P. 128– 155.
- 305. Katrusiak A., Nelmes R.J. On the pressure dependence of the crystal structure of squaric acid (H₂C₄O₄) // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1986. Vol. 19, № 32. P. L765–L772.
- 306. Katrusiak A. High-pressure X-ray diffraction study on the structure and phase transition of 1,3cyclohexanedione crystals // Acta Crystallographica Section B. 1990. Vol. 46, № 2. P. 246–256.
- 307. Katrusiak A. High-pressure X-ray diffraction study of dimedone // High Pressure Research.

1991. Vol. 6, № 5. P. 265–275.

- 308. Katrusiak A. High-pressure X-ray diffraction study of 2-methyl 1,3-cyclopentanedione crystals // High Pressure Research. 1991. Vol. 6, № 3. P. 155–167.
- 309. Katrusiak A. High-pressure X-ray diffraction study of pentaerythritol // Acta Crystallographica Section B. 1995. Vol. 51, № 5. P. 873–879.
- 310. Boldyreva E.V. High Pressure Crystallography: Elucidating the Role of Intermolecular Interactions in Crystals of Organic and Coordination Compounds // Understanding Intermolecular Interactions in the Solid State. 2018. P. 32–97.
- 311. Mínguez Espallargas G., Brammer L., Allan D.R., Pulham C.R., Robertson N., et al. Noncovalent Interactions under Extreme Conditions: High-Pressure and Low-Temperature Diffraction Studies of the Isostructural Metal-Organic Networks (4-Chloropyridinium)₂[CoX₄] (X = Cl, Br) // Journal of the American Chemical Society. 2008. Vol. 130, № 28. P. 9058–9071.
- 312. Gajda R., Katrusiak A., Crassous J. Pressure-controlled aggregation in carboxylic acids. A case study on the polymorphism of bromochlorofluoroacetic acid // CrystEngComm. 2009. Vol. 11, № 12. P. 2668–2676.
- 313. Zakharov B.A., Kolesov B.A., Boldyreva E.V. Effect of pressure on crystalline L- and DLserine: revisited by a combined single-crystal X-ray diffraction at a laboratory source and polarized Raman spectroscopy study // Acta Crystallographica Section B. 2012. Vol. 68, № 3. P. 275–286.
- 314. Boldyreva E.V. Multicomponent organic crystals at high pressure // Zeitschrift für Kristallographie. 2014. Vol. 229, № 3. P. 236 245.
- 315. Cai W., Katrusiak A. Giant negative linear compression positively coupled to massive thermal expansion in a metal–organic framework // Nature Communications. 2014. Vol. 5. P. 4337.
- 316. Resnati G., Boldyreva E., Bombicz P., Kawano M. Supramolecular interactions in the solid state // IUCrJ. 2015. Vol. 2, № 6. P. 675–690.
- 317. Podsiadło M., Olejniczak A., Katrusiak A. Structure–Property Relations and Polymorphism in Compressed Methylamines // Crystal Growth & Design. 2017. Vol. 17, № 4. P. 2218–2222.
- 318. Orgzall I., Emmerling F., Schulz B., Franco O. High-pressure studies on molecular crystals relations between structure and high-pressure behavior // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. Vol. 20, № 29. P. 295206.
- 319. Podsiadło M., Katrusiak A. Competing Patterns of Weak Directional Forces in Pressure-Frozen CH₂ClI and CH₂I₂ // The Journal of Physical Chemistry B. 2008. Vol. 112, № 17. P. 5355–5362.
- 320. Marczak W., Varfolomeev M.A., Rakipov I.T., Lodowski P., Kowalska-Szojda K., *et al.* Molecular Aggregation in Binary Mixtures of Pyrrolidine, N -Methylpyrrolidine, Piperidine, and N -Methylpiperidine with Water: Thermodynamic, SANS, and Theoretical Studies // The Journal of Physical Chemistry B. 2017. Vol. 121, № 14. P. 3070–3086.
- 321. Nuzzo S., Twamley B., Baker R.J. Cl...Cl and Cl...H Interactions in the Chlorinated

Hydocarbon 1,1,1,2,2,3,3-Heptachloropropane: A Structural Study // Journal of Chemical Crystallography. 2017. Vol. 47, № 5. P. 182–186.

- 322. Patra S.G., Mandal N., Datta A., Datta D. On bonding in bis(dimethylglyoximato)nickel(II) // Computational and Theoretical Chemistry. 2017. Vol. 1114. P. 118–124.
- 323. Paliwoda D., Szafrański M., Hanfland M., Katrusiak A. A giant 2-dimensional dielectric response in a compressed hydrogen-bonded hybrid organic–inorganic salt // Journal of Materials Chemistry C. 2018. Vol. 6, № 28. P. 7689–7699.
- 324. Batsanov A.S. Weak interactions in crystals: old concepts, new developments // Acta Crystallographica Section E. 2018. Vol. 74, № 5. P. 570–574.
- 325. Craig G.A., Sarkar A., Woodall C.H., Hay M.A., Marriott K.E.R., et al. Probing the origin of the giant magnetic anisotropy in trigonal bipyramidal Ni(II) under high pressure // Chemical Science. 2018. Vol. 9, № 6. P. 1551–1559.
- 326. Dzyabchenko A.V., Boldyreva E.V. Modelling the crystal packing and conformation of [Co(NH₃)₅NO₂]²⁺2Cl⁻ in a range of pressures // Acta Crystallographica Section A. 2000. Vol. 56 Suppl. P. s215.
- 327. Boldyreva E.V., Ahsbahs H., Chernyshev V.V., Ivashevskaya S.N., Oganov A.R. Effect of hydrostatic pressure on the crystal structure of sodium oxalate: X-ray diffraction study and *ab initio* simulations // Zeitschrift für Kristallographie. 2006. Vol. 221, № 3. P. 186–197.
- 328. Aleinikova M.V., Zhuravlev Y.N., Korabelnikov D.V. *Ab initio* investigation of the effect of pressure on the structure and electronic properties of alkali metal oxides and peroxides // Russian Physics Journal. 2012. Vol. 55, № 5. P. 495–500.
- Adhikari K., Flurchick K.M., Valenzano L. A hybrid density functional study on the effects of pressure on paracetamol and aspirin polymorphs // Computational and Theoretical Chemistry. 2015. Vol. 1062. P. 90–98.
- 330. Nyman J., Pundyke O.S., Day G.M. Accurate force fields and methods for modelling organic molecular crystals at finite temperatures // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18, № 23. P. 15828–15837.
- Rychkov D.A., Stare J., Boldyreva E.V. Pressure-driven phase transition mechanisms revealed by quantum chemistry: 1-serine polymorphs // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19, № 9. P. 6671–6676.
- 332. Gould J.A., Rosseinsky M.J., Moggach S.A. Tuning the coordination chemistry of a Cu(II) complex at high-pressure // Dalton Transactions. 2012. Vol. 41, № 18. P. 5464–5467.
- 333. Egan L., Kamenev K., Papanikolaou D., Takabayashi Y., Margadonna S. Pressure-Induced Sequential Magnetic Pole Inversion and Antiferromagnetic–Ferromagnetic Crossover in a Trimetallic Prussian Blue Analogue // Journal of the American Chemical Society. 2006. Vol. 128, № 18. P. 6034–6035.
- 334. Lindner Ł., Zdanowska-Frączek M., Pawłowski A., Frączek Z.J., Masłowski T. The effect of pressure on the conductivity behavior of the (NH₄)₃H(SeO₄)₂ superprotonic crystal // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 122, № 3. P. 035105.

- 335. Bajaj N., Bhatt H., Pandey K.K., Poswal H.K., Arya A., *et al.* Phase transition in metal–organic complex trans -PtCl₂(PEt₃)₂ under pressure: insights into the molecular and crystal structure // CrystEngComm. 2018. Vol. 20, № 26. P. 3728–3740.
- 336. Levchenko G.G., Berezhnaya L.V., Filimonov G.G., Han W. Charge Transfer, Change of the Spin Value, and Driving of Magnetic Order by Pressure in Bimetallic Molecular Complexes // The Journal of Physical Chemistry B. 2018. Vol. 122, № 26. P. 6846–6853.
- 337. Hobday C.L., Woodall C.H., Lennox M.J., Frost M., Kamenev K., *et al.* Understanding the adsorption process in ZIF-8 using high pressure crystallography and computational modelling // Nature Communications. 2018. Vol. 9, № 1. P. 1429.
- 338. Tailleur E., Marchivie M., Itié J.-P., Rosa P., Daro N., *et al.* Pressure-Induced Spin-Crossover Features at Variable Temperature Revealed by In Situ Synchrotron Powder X-ray Diffraction // Chemistry – A European Journal. 2018.
- 339. Jiang X., Luo S., Kang L., Gong P., Yao W., *et al.* Isotropic Negative Area Compressibility over Large Pressure Range in Potassium Beryllium Fluoroborate and its Potential Applications in Deep Ultraviolet Region // Advanced Materials. 2015. Vol. 27, № 33. P. 4851–4857.
- 340. Yang Y., Jiang X., Gong P., Molokeev M.S., Li X., *et al.* High mechanical strength in Zn₄B₆O₁₃ with an unique sodalite-cage structure // RSC Advances. 2017. Vol. 7, № 4. P. 2038–2043.
- Jiang X., Yang Y., Molokeev M.S., Gong P., Liang F., *et al.* Zero Linear Compressibility in Nondense Borates with a "Lu-Ban Stool"-Like Structure // Advanced Materials. 2018. Vol. 30, № 32. P. 1801313.
- 342. Kamenev K.V., Lees M.R., Balakrishnan G., Paul D.M., Marshall W.G., *et al.* Pressure Tuning of Magnetic Interactions in Layered (La_{0.6}Nd_{0.4})_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ manganite // Physical Review Letters. 2000. Vol. 84, № 12. P. 2710–2713.
- 343. Sun Y., Kamarad J., Arnold Z., Kou Z., Cheng Z. Tuning of magnetocaloric effect in a La_{0.69}Ca_{0.31}MnO₃ single crystal by pressure // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 88, № 10. P. 102505.
- 344. Byrne P.J., Richardson P.J., Chang J., Kusmartseva A.F., Allan D.R., *et al.* Piezochromism in Nickel Salicylaldoximato Complexes: Tuning Crystal-Field Splitting with High Pressure // Chemistry – A European Journal. 2012. Vol. 18, № 25. P. 7738–7748.
- 345. Asano T., Le Noble W.J. Activation and reaction volumes in solution // Chemical Reviews. 1978. Vol. 78, № 4. P. 407–489.
- 346. Dibenedetto J., Ford P.C. Pressure effects on the photochemical reactions of transition metal complexes // Coordination Chemistry Reviews. 1985. Vol. 64. P. 361–382.
- 347. Kotowski M., van Eldik R. Application of high pressure kinetic techniques to mechanistic studies in coordination chemistry // Coordination Chemistry Reviews. 1989. Vol. 93, № 1. P. 19–57.
- 348. Van Eldik R., Merbach A.E. High Pressure Kinetics. A Decisive Dimension in Mechanistic Studies of Inorganic Reactions // Comments on Inorganic Chemistry. 1992. Vol. 12, № 6. P. 341–378.

- 349. Stochel G. High-pressure mechanistic studies on thermal and photochemical reactions of pentacyanoferrate complexes // Coordination Chemistry Reviews. 1992. Vol. 114, № 2. P. 269– 295.
- 350. McBride J.M. The role of local stress in solid-state radical reactions // Accounts of Chemical Research. 1983. Vol. 16, № 8. P. 304–312.
- 351. Chupakhin A.P., Sidel'nikov A.A., Boldyrev V.V. Control of the reactivity of solids by changing their mechanical properties // Reactivity of Solids. 1987. Vol. 3, № 1. P. 1–19.
- Boldyrev V.V. Mechanochemical processes with the reaction-induced mechanical activation. Chemo-mechanochemical effect // Russian Chemical Bulletin Int. Ed. 2018. Vol. 67. P. 933– 948.
- 353. Luty T., Eckhardt C.J. General Theoretical Concepts for Solid State Reactions: Quantitative Formulation of the Reaction Cavity, Steric Compression, and Reaction-Induced Stress Using an Elastic Multipole Representation of Chemical Pressure // Journal of the American Chemical Society. 1995. Vol. 117, № 9. P. 2441–2452.
- 354. Peachey N.M., Eckhardt C.J. Energetics of organic solid-state reactions: lattice dynamics and chemical pressure in the 2,5-distyrylpyrazine photoreaction // The Journal of Physical Chemistry. 1993. Vol. 97, № 41. P. 10849–10856.
- 355. Болдырева Е.В., Сидельников А.А. Влияние механических напряжений на скорость деформации кристаллов [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ в ходе связевой нитро-нитрито фотоизомеризации // Известия сибирского отделения Академии наук СССР. 1987. Т. 5, № 17. С. 139–144.
- 356. Zhu L., Tong F., Al-Kaysi R.O., Bardeen C.J. Photomechanical effects in photochromic crystals // Photomechanical Materials, Composites, and Systems: Wireless Transduction of Light into Work / ed. White T.J. John Wiley & Sons, 2017. P. 233–274.
- 357. Kim M., Yun J.-H., Cho M. Light penetration-coupled photoisomerization modeling for photodeformation of diarylethene single crystal: upscaling isomerization to macroscopic deformation // Scientific Reports. 2017. Vol. 7, № 1. P. 967.
- 358. Guionneau P., Collet E. Piezo- and Photo-Crystallography Applied to Spin-Crossover Materials // Spin-Crossover Materials. Oxford: John Wiley & Sons Ltd, 2013. P. 507–526.
- 359. Bąkowicz J., Turowska-Tyrk I. Photo-induced structural transformations in crystals at high pressure. Part 1. The crystallographic studies of the photochemical reaction at high pressure // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2012. Vol. 232. P. 41–43.
- 360. Konieczny K., Bąkowicz J., Turowska-Tyrk I. Structural transformations in crystals induced by radiation and pressure. Part 2. The path of a photochemical intramolecular reaction in crystals at different pressures // CrystEngComm. 2015. Vol. 17, № 40. P. 7693–7701.
- 361. Konieczny K., Bąkowicz J., Turowska-Tyrk I. Structural transformations in crystals induced by radiation and pressure. Part 3. The pressure-induced structural changes versus the rate of the Norrish-Yang reaction in crystals // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016. Vol. 325. P. 111–115.

- 362. Bąkowicz J., Turowska-Tyrk I. Structural transformations in crystals induced by radiation and pressure. Part 4. The complex influence of high pressure on the path and kinetics of the [2 + 2] photodimerization // CrystEngComm. 2016. Vol. 18, № 46. P. 8898–8905.
- 363. Galica T., Bąkowicz J., Konieczny K., Turowska-Tyrk I. Structural transformations in crystals induced by radiation and pressure. Part 5. The influence of pressure on the course of the photochemical reaction in crystals of 2,6-difluorocinnamic acid // CrystEngComm. 2016. Vol. 18, № 46. P. 8871–8879.
- 364. Konieczny K., Bąkowicz J., Galica T., Siedlecka R., Turowska-Tyrk I. The reasons for the photochemical behaviour of propylamine 4-(2,4,6-triisopropylbenzoyl)benzoate during the Norrish–Yang reaction // CrystEngComm. 2017. Vol. 19, № 22. P. 3044–3050.
- 365. Galica T., Bąkowicz J., Konieczny K., Turowska-Tyrk I. Structural Transformations in Crystals Induced by Radiation and Pressure. Part 6. The Reactivity of Difluorocinnamic Acids under Ambient and High Pressures – Comparative Studies // Crystal Growth & Design. 2018. Vol. 18, № 3. P. 1636–1644.
- 366. Boldyreva E.V., Burleva L.P., Burgina E.B., Baltachinov V.P., Ahsbahs H., *et al.* Effect of high pressure on the infrared spectra of solid nitro- and nitrito-cobalt(iii) ammine complexes // Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie. 1992. Vol. 96, № 7. P. 931–937.
- 367. Болдырева Е.В., Кузьмина С.Л., Ахсбахс Г. Анизотропия деформации кристаллических структур [Co(NH₃)₅ONO]X₂, X=Cl⁻, Br⁻ при гидростатическом сжатии до 5,0 ГПа // Журнал структурной химии. 1998. Т. 39, № 3. С. 424–432.
- 368. Болдырев В.В. Топохимия термического разложения твердых веществ // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 7. С. 1161–1183.
- 369. Boldyrev V.V. Topochemistry of the Thermal Decomposition of Solid Substances // Russian Chemical Reviews. 1973. Vol. 42, № 7. P. 515–528.
- 370. McBride J.M., Segmuller B.E., Hollingsworth M.D., Mills D.E., Weber B.A. Mechanical Stress and Reactivity in Organic Solids // Science. 1986. Vol. 234, № 4778. P. 830–835.
- 371. Tapilin V.M., Bulgakov N.N., Chupakhin A.P., Politov A.A., Druganov A.G. On mechanochemical dimerization of anthracene. Different possible reaction pathways // Journal of Structural Chemistry. 2010. Vol. 51, № 4. P. 635–641.
- 372. Boldyreva E. High-Pressure Polymorphs of Molecular Solids: When Are They Formed, and When Are They Not? Some Examples of the Role of Kinetic Control // Crystal Growth & Design. 2007. Vol. 7, № 9. P. 1662–1668.
- 373. Boldyreva E.V., Shakhtshneider T.P., Ahsbahs H., Sowa H., Uchtmann H. Effect of high pressure on the polymorphs of paracetamol // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2002. Vol. 68, № 2. P. 437–452.
- 374. Fisch M., Lanza A., Boldyreva E., Macchi P., Casati N. Kinetic Control of High-Pressure Solid-State Phase Transitions: A Case Study on I-Serine // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. Vol. 119, № 32. P. 18611–18617.
- 375. Болдырева Е.В., Горяйнов С.В., Сереткин Ю.В., Ахсбахс Г., Дмитриев В.П. Фазовые

переходы в кристаллах бета-аланина при высоких давлениях // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2007. Т. 2, № 2. С. 30–35.

- 376. Neumann M.A., van de Streek J., Fabbiani F.P.A., Hidber P., Grassmann O. Combined crystal structure prediction and high-pressure crystallization in rational pharmaceutical polymorph screening // Nature Communications. 2015. Vol. 6. P. 7793.
- 377. Fabbiani F.P.A., Pulham C.R. High-pressure studies of pharmaceutical compounds and energetic materials // Chemical Society Reviews. 2006. Vol. 35, № 10. P. 932–942.
- 378. Oswald I.D.H., Chataigner I., Elphick S., Fabbiani F.P.A., Lennie A.R., *et al.* Putting pressure on elusive polymorphs and solvates // CrystEngComm. 2009. Vol. 11, № 2. P. 359–366.
- 379. Ridout J., Price L.S., Howard J.A.K., Probert M.R. Polymorphism Arising from Differing Rates of Compression of Liquids // Crystal Growth & Design. 2014. Vol. 14, № 7. P. 3384–3391.
- 380. Boldyreva E.V. High-pressure diffraction studies of molecular organic solids. A personal view // Acta Crystallographica Section A. 2008. Vol. 64, № 1. P. 218–231.
- 381. Lee R., Howard J.A.K., Probert M.R., Steed J.W. Structure of organic solids at low temperature and high pressure // Chemical Society Reviews. 2014. Vol. 43, № 13. P. 4300–4311.
- 382. Sato T., Takada H., Yagi T., Gotou H., Okada T., *et al.* Anomalous behavior of cristobalite in helium under high pressure // Physics and Chemistry of Minerals. 2013. Vol. 40, № 1. P. 3–10.
- 383. Guńka P.A., Dziubek K.F., Gładysiak A., Dranka M., Piechota J., *et al.* Compressed Arsenolite As₄O₆ and Its Helium Clathrate As₄O₆·2He // Crystal Growth & Design. 2015. Vol. 15, № 8. P. 3740–3745.
- 384. Sans J.A., Manjón F.J., Popescu C., Cuenca-Gotor V.P., Gomis O., *et al.* Ordered helium trapping and bonding in compressed arsenolite: Synthesis of As₄O₆·2He // Physical Review B. 2016. Vol. 93, № 5. P. 054102.
- 385. Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F. The p–T dependency of the ice II crystal structure and the effect of helium inclusion // The Journal of Chemical Physics. 2002. Vol. 117, № 8. P. 3928–3934.
- 386. Koo C.H., Cho S. II, Yeon Y.H. The crystal and molecular structure of chlorpropamide // Archives of Pharmacal Research. 1980. Vol. 3, № 1. P. 37–49.
- 387. Cruz-Cabeza A.J., Bernstein J. Conformational Polymorphism // Chemical Reviews. 2014. Vol. 114, № 4. P. 2170–2191.
- 388. Ayala A.P., Caetano M.W.C., Honorato S.B., Mendes Filho J., Siesler H.W., *et al.* Conformational polymorphism of the antidiabetic drug chlorpropamide // Journal of Raman Spectroscopy. 2012. Vol. 43, № 2. P. 263–272.
- 389. Drebushchak T.N., Chukanov N.V., Boldyreva E.V. A new polymorph of chlorpropamide: 4-chloro-N-(propylaminocarbonyl)benzenesulfonamide // Acta Crystallographica Section E. 2006. Vol. 62, № 10. P. o4393–o4395.
- Drebushchak T.N., Chukanov N. V., Boldyreva E.V. A new γ-polymorph of chlorpropamide: 4-chloro-N-(propylaminocarbonyl)benzenesulfonamide // Acta Crystallographica Section C.

2007. Vol. 63, № 6. P. o355–o357.

- 391. Chesalov Y.A., Baltakhinov V.P., Drebushchak T.N., Boldyreva E.V., Chukanov N.V., *et al.* FT-IR and FT-Raman spectra of five polymorphs of chlorpropamide. Experimental study and *ab initio* calculations // Journal of Molecular Structure. 2008. Vol. 891, № 1–3. P. 75–86.
- 392. Drebushchak T.N., Chukanov N.V., Boldyreva E.V. Two polymorphs of chlorpropamide: the δform and the high-temperature ε-form // Acta Crystallographica Section C. 2008. Vol. 64, № 12. P. o623–o625.
- 393. Drebushchak V.A., Drebushchak T.N., Chukanov N.V., Boldyreva E.V. Transitions among five polymorphs of chlorpropamide near the melting point // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. Vol. 93, № 2. P. 343–351.
- 394. Drebushchak T.N., Chesalov Y.A., Boldyreva E.V. A conformational polymorphic transition in the high-temperature ε-form of chlorpropamide on cooling: a new ε'-form // Acta Crystallographica Section B. 2009. Vol. 65, № 6. P. 770–781.
- 395. Drebushchak T.N., Drebushchak V.A., Boldyreva E.V. Solid-state transformations in the β-form of chlorpropamide on cooling to 100 K // Acta Crystallographica Section B. 2011. Vol. 67, № 2. P. 163–176.
- 396. Losev E.A., Zakharov B.A., Drebushchak T.N., Boldyreva E.V. Glycinium semi-malonate and a glutaric acid–glycine cocrystal: new structures with short O—H...O hydrogen bonds // Acta Crystallographica Section C. 2011. Vol. 67, № 8. P. o297–o300.
- 397. Zakharov B.A., Boldyreva E.V. DL-Alaninium semi-oxalate monohydrate // Acta Crystallographica Section C. 2011. Vol. 67, № 2. P. 047–051.
- 398. Alagar M., Subha Nandhini M., Krishnakumar R.V., Natarajan S. Bis(DL-serinium) oxalate dihydrate // Acta Crystallographica Section E. 2002. Vol. 58, № 2. P. o114–o116.
- 399. Maeueler G. Experimentelle Bestimmung on Koordinationszahlen (VI). Teil VI: Zur Zahnigkeit von Liganden mit mehreren Donoratomen // Prax. Naturwiss. Chem. 1980. Vol. 29, № 8. P. 238–243.
- 400. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Abingdon, England: Oxford Diffraction Ltd, 2008.
- 401. Rigaki OD. CrysAlisPro. Yarnton, England: Rigaku-Oxford Diffraction Ltd, 2016.
- 402. Stoe&Cie. X-AREA and X-RED32. Darmstadt, Germany: Stoe & Cie GmbH, 2007.
- 403. Stoe&Cie. FaceIt Video. Darmstadt, Germany: Stoe & Cie GmbH, 2007.
- 404. Dyadkin V., Pattison P., Dmitriev V., Chernyshov D. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL // Journal of Synchrotron Radiation. 2016. Vol. 23, № 3. P. 825–829.
- 405. Dyadkin V. SNBL Tool box. Grenoble, France: Swiss Norwegian Beamline at ESRF, 2013.
- 406. Merlini M., Hanfland M. Single-crystal diffraction at megabar conditions by synchrotron radiation // High Pressure Research. 2013. Vol. 33, № 3. P. 511–522.
- 407. Rothkirch A., Gatta G.D., Meyer M., Merkel S., Merlini M., *et al.* Single-crystal diffraction at the Extreme Conditions beamline P02.2: procedure for collecting and analyzing high-pressure

single-crystal data // Journal of Synchrotron Radiation. 2013. Vol. 20, № 5. P. 711–720.

- 408. Mezouar M., Perrillat J.-P., Garbarino G., Crichton W.A., Bauchau S., *et al.* Toward fully automated high-pressure beamlines: recent developments at beamline ID27, ESRF // Acta Crystallographica Section A. 2008. Vol. 64, № a1. P. C610–C610.
- 409. Allan D.R., Miletich R., Angel R.J. A diamond-anvil cell for single-crystal x-ray diffraction studies to pressures in excess of 10 GPa // Review of Scientific Instruments. 1996. Vol. 67, № 3. P. 840–842.
- 410. Boehler R., De Hantsetters K. New anvil designs in diamond-cells // International Journal of High Pressure Research. 2004. Vol. 24, № 3. P. 391–396.
- 411. Letoullec R., Pinceaux J.P., Loubeyre P. The membrane diamond anvil cell: A new device for generating continuous pressure and temperature variations // High Pressure Research. 1988. Vol. 1, № 1. P. 77–90.
- 412. Forman R.A., Piermarini G.J., Dean Barnett J., Block S. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence // Science. 1972. Vol. 176, № 4032. P. 284–285.
- 413. Piermarini G.J., Block S., Barnett J.D., Forman R.A. Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar // Journal of Applied Physics. 1975. Vol. 46, № 6. P. 2774–2780.
- 414. Kurnosov A., Kantor I., Boffa-Ballaran T., Lindhardt S., Dubrovinsky L., *et al.* A novel gasloading system for mechanically closing of various types of diamond anvil cells // Review of Scientific Instruments. 2008. Vol. 79, № 4. P. 045110.
- 415. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallographica Section A. 2008. Vol. 64, № Pt 1. P. 112–122.
- 416. Stoe&Cie. X-STEP32. Darmstadt, Germany: Stoe & Cie GmbH, 2000.
- 417. Ohashi Y. A program to calculate the strain tensor from two sets of unit-cell parameters // Comparative Crystal Chemistry / ed. Hazen R.M., Finger L.W. New York: Wiley, 1982. P. 99– 102.
- 418. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallographica Section B. 2002. Vol. 58, № 3. P. 380–388.
- 419. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database // Acta Crystallographica Section B. 2016. Vol. 72, № 2. P. 171–179.
- 420. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallographica Section C. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
- 421. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., *et al.* Mercury: visualization and analysis of crystal structures // Journal of Applied Crystallography. 2006. Vol. 39, № 3. P. 453–457.
- 422. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL // Journal of Applied Crystallography. 2011. Vol. 44, № 6. P. 1281–1284.
- 423. Angel R.J. Win_Strain. 2011 [Electronic resource]. URL:

http://www.rossangel.com/text_strain.htm

- 424. Piermarini G.J. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar // Journal of Applied Physics. 1973. Vol. 44, № 12. P. 5377–5382.
- 425. Angel R.J., Bujak M., Zhao J., Gatta G.D., Jacobsen S.D. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies // Journal of Applied Crystallography. 2007. Vol. 40, № 1. P. 26–32.
- 426. Angel R.J. Absorption corrections for diamond-anvil pressure cells implemented in the software package Absorb6.0 // Journal of Applied Crystallography. 2004. Vol. 37, № 3. P. 486–492.
- 427. Boldyreva E.V., Kivikoski J., Howard J.A.K. Pentaamminenitrocobalt(III) Dichloride and Dibromide at 290K and 150K // Acta Crystallographica Section C. 1997. Vol. 53, № 5. P. 523–526.
- 428. Burla M.C., Caliandro R., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G.L., *et al.* SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement // Journal of Applied Crystallography. 2005. Vol. 38, № 2. P. 381–388.
- 429. Otto J.W., Vassiliou J.K., Frommeyer G. Nonhydrostatic compression of elastically anisotropic polycrystals. I. Hydrostatic limits of 4:1 methanol-ethanol and paraffin oil // Physical Review B. 1998. Vol. 57, № 6. P. 3253–3263.
- 430. Favre-Nicolin V., Černý R. FOX, `free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction // Journal of Applied Crystallography. 2002. Vol. 35, № 6. P. 734–743.
- 431. Jose P., Pant L.M. The crystal and molecular structure of β-alanine // Acta Crystallographica. 1965. Vol. 18, № 4. P. 806–810.
- 432. Sheldrick G.M. SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallographica Section A. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
- 433. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // Acta Crystallographica Section D.
 2009. Vol. 65, № Pt 2. P. 148–155.
- 434. Boldyreva E.V., Drebushchak V.A., Paukov I.E., Kovalevskaya Y.A., Drebushchak T.N. DSC and adiabatic calorimetry study of the polymorphs of paracetamol // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2004. Vol. 77, № 2. P. 607–623.
- 435. Łuczak A., Jallo L.J., Dave R.N., Iqbal Z. Polymorph stabilization in processed acetaminophen powders // Powder Technology. 2013. Vol. 236. P. 52–62.
- 436. Perrin M.-A., Neumann M.A., Elmaleh H., Zaske L. Crystal structure determination of the elusive paracetamol Form III // Chemical Communications. 2009. № 22. P. 3181–3183.
- 437. Drebushchak T.N., Boldyreva E.V. Variable temperarure (100-360 K) single-crystal X-ray diffraction study of the orthorhombic polymorph of paracetamol (p-hydroxyacetanilide) // Zeitschrift für Kristallographie. 2004. Vol. 219. P. 506–512.
- 438. Tsapatsaris N., Landsgesell S., Koza M.M., Frick B., Boldyreva E.V., *et al.* Polymorphic drugs examined with neutron spectroscopy: Is making more stable forms really that simple? //

Chemical Physics. 2013. Vol. 427. P. 124–128.

- 439. Tsapatsaris N., Kolesov B.A., Fischer J., Boldyreva E.V, Daemen L., *et al.* Polymorphism of Paracetamol: A New Understanding of Molecular Flexibility through Local Methyl Dynamics // Molecular Pharmaceutics. 2014. Vol. 11, № 3. P. 1032–1041.
- 440. Kolesov B.A., Mikhailenko M.A., Boldyreva E.V. Dynamics of the intermolecular hydrogen bonds in the polymorphs of paracetamol in relation to crystal packing and conformational transitions: a variable-temperature polarized Raman spectroscopy study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13, № 31. P. 14243–14253.
- 441. Wilson C.C. Variable temperature study of the crystal structure of paracetamol (phydroxyacetanilide), by single crystal neutron diffraction // Zeitschrift für Kristallographie. 2000. Vol. 215, № 11. P. 693–701.
- 442. Pathak C.D., Savjani K.T., Gajjar A.K., Savjani J.K. Cocrystal formation of paracetamol with indomethacin and mefenamic acid: An efficient approach to enhance solubility // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2013. Vol. 5, № 4. P. 414–419.
- Elbagerma M.A., Edwards H.G.M., Munshi T., Scowen I.J. Identification of a new cocrystal of citric acid and paracetamol of pharmaceutical relevance // CrystEngComm. 2011. Vol. 13, № 6. P. 1877–1884.
- 444. Karki S., Friščić T., Fábián L., Laity P.R., Day G.M., *et al.* Improving Mechanical Properties of Crystalline Solids by Cocrystal Formation: New Compressible Forms of Paracetamol // Advanced Materials. 2009. Vol. 21, № 38-39. P. 3905–3909.
- 445. André V., M. da Piedade M.F., Duarte M.T. Revisiting paracetamol in a quest for new cocrystals // CrystEngComm. 2012. Vol. 14, № 15. P. 5005–5014.
- 446. Hayes J.A., Eccles K.S., Lawrence S.E., Moynihan H.A. Preparation and characterisation of solid state forms of paracetamol-O-glucuronide // Carbohydrate Research. 2012. Vol. 349. P. 108–112.
- 447. Fabbiani F.P.A., Allan D.R., Dawson A., David W.I.F., McGregor P.A., *et al.* Pressure-induced formation of a solvate of paracetamol // Chemical Communications. 2003. Vol. 9, № 24. P. 3004–3005.
- 448. Vrcelj R.M., Clark N.I.B., Kennedy A.R., Sheen D.B., Shepherd E.E.A., *et al.* Two new paracetamol/dioxane solvates--a system exhibiting a reversible solid-state phase transformation // Journal of Pharmaceutical Sciences. 2003. Vol. 92, № 10. P. 2069–2073.
- 449. McGregor P.A., Allan D.R., Parsons S., Pulham C.R. Preparation and crystal structure of a trihydrate of paracetamol // Journal of Pharmaceutical Sciences. 2002. Vol. 91, № 5. P. 1308–1311.
- 450. Haisa M., Kashino S., Kawai R., Maeda H. The Monoclinic Form of p-Hydroxyacetanilide // Acta Crystallographica Section B. 1976. Vol. 32, № 4. P. 1283–1285.
- 451. Haisa M., Kashino S., Maeda H. The orthorhombic form of p-hydroxyacetanilide // Acta Crystallographica Section B. 1974. Vol. 30, № 10. P. 2510–2512.

- 452. Reiss C.A., Mechelen J.B. van, Goubitz K., Peschar R. Reassessment of paracetamol orthorhombic Form III and determination of a novel low-temperature monoclinic Form III-m from powder diffraction data // Acta Crystallographica Section C. 2018. Vol. 74, № 3. P. 392–399.
- 453. Binev I.G., Vassileva-Boyadjieva P., Binev Y.I. Experimental and ab initio MO studies on the IR spectra and structure of 4-hydroxyacetanilide (paracetamol), its oxyanion and dianion // Journal of Molecular Structure. 1998. Vol. 447, № 3. P. 235–246.
- 454. Moggach S.A., Parsons S. High pressure crystallography of inorganic and organometallic complexes // Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Volume 40 / ed. Yarwood J., Douthwaite R., Duckett S. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. Vol. 40. P. 324–354.
- 455. Tidey J.P., Wong H.L.S., Schröder M., Blake A.J. Structural chemistry of metal coordination complexes at high pressure // Coordination Chemistry Reviews. 2014. Vol. 277–278. P. 187– 207.
- 456. Parsons R.W., Drickamer H.G. Effect of pressure on the spectra of certain transition metal complexes // The Journal of Chemical Physics. 1958. Vol. 29, № 4. P. 930–937.
- 457. Чугаев Л.А. О металлических соединениях α-диоксимов // Журнал Русского физикохимического общества. 1905. Т. 37, № 2. Р. 243.
- 458. Tschugaeff L. Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1905. Vol. 38, № 3. P. 2520–2522.
- 459. Zahner J.C., Drickamer H.G. Pressure effects in nickel dimethylglyoxime and related chelates // The Journal of Chemical Physics. 1960. Vol. 33, № 6. P. 1625–1628.
- Davies H.W. Calibration of the Nickel Dimethylglyoxie Spectral Shift at Pressures to 20 Kilobars for Use in Spectroscopic Pressure Measurement // J. R. Natl. Stand. Sec. A. 1967. Vol. 72A. P. 149–153.
- 461. Ahsbahs H. Measurement of high pressures with nickel dimethylglyoxime // Private Communications. 1991.
- 462. Drickamer H.G. Pressure tuning spectroscopy // Accounts of Chemical Research. 1986. Vol. 19, № 11. P. 329–334.
- 463. Anex B.G., Krist F.K. Single-molecule origin of the green absorption band in solid nickel dimethylglyoxime. A comparative study of the solution and solid-state spectra of the nickel(II) glyoximates // Journal of the American Chemical Society. 1967. Vol. 89, № 24. P. 6114–6125.
- 464. Milone M., Tappi G. Analisi roentgenografi ca dei sali complessi delle gliossime con il Ni^{II} // Atti Accad. Sci. Torino. 1940. Vol. 75. P. 445–453.
- 465. Godycki L.E., Rundle R.E. The structure of nickel dimethylglyoxime // Acta Crystallographica.
 1953. Vol. 6, № 6. P. 487–495.
- 466. Rundle R.E., Parasol M. O-H Stretching Frequencies in Very Short and Possibly Symmetrical Hydrogen Bonds // The Journal of Chemical Physics. 1952. Vol. 20, № 9. P. 1487–1488.

- 467. Li D.-X., Xu D.-J., Xu Y.-Z. Redetermination of bis(dimethylglyoximato-κ²N,N')nickel(II) // Acta Crystallographica Section E. 2003. Vol. 59, № 12. P. m1094–m1095.
- 468. Takeda K., Hayashi J., Shirotani I., Fukuda H., Yakushi K. Structural, Optical, and Electrical Properties of One-Dimensional Bis(Dimethylglyoximato)nickel(II), Ni(dmg)₂ at High Pressure // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2006. Vol. 460, № 1. P. 131–144.
- 469. Casati N., Macchi P., Sironi A. Molecular crystals under high pressure: theoretical and experimental investigations of the solid-solid phase transitions in [Co₂(CO)₆(XPh₃)₂] (X = P, As) // Chemistry. 2009. Vol. 15, № 17. P. 4446–4457.
- 470. Casati N., Macchi P., Sironi A. Staggered to eclipsed conformational rearrangement of [Co₂(CO)₆(PPh₃)₂] in the solid state: an X-ray diffraction study at high pressure and low temperature // Angewandte Chemie International Edition. 2005. Vol. 44, № 47. P. 7736–7739.
- 471. Holzapfel W.B. On the Symmetry of the Hydrogen Bonds in Ice VII // The Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 56, № 2. P. 712–715.
- 472. Sano-Furukawa A., Komatsu K., Vanpeteghem C.B., Ohtani E. Neutron diffraction study of δ-AlOOD at high pressure and its implication for symmetrization of the hydrogen bond // American Mineralogist. 2008. Vol. 93, № 10. P. 1558–1567.
- 473. Sikka S.K., Sharma S.M. The hydrogen bond under pressure // Phase Transitions. 2008. Vol. 81, № 10. P. 907–934.
- 474. Casati N., Macchi P., Sironi A. Hydrogen migration in oxalic acid di-hydrate at high pressure? // Chemical Communications. 2009. № 19. P. 2679–2681.
- 475. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of Amino Acids: Crystallization, Structure and Properties. Cham: Springer International Publishing, 2014. 574 p.
- 476. Multi-Component Crystals. Synthesis, Concepts, Function / ed. Tiekink E., Zukerman-Schpector J. Berlin: DeGruyter, 2017. 347 p.
- 477. Blagden N., de Matas M., Gavan P.T., York P. Crystal engineering of active pharmaceutical ingredients to improve solubility and dissolution rates // Advanced Drug Delivery Reviews. 2007. Vol. 59, № 7. P. 617–630.
- 478. Sekhon B.S. Pharmaceutical co-crystals a review // Ars Pharm. 2009. Vol. 50, № 3. P. 99–117.
- 479. Miroshnyk I., Mirza S., Sandler N. Pharmaceutical co-crystals an opportunity for drug product enhancement // Expert Opinion on Drug Delivery. 2009. Vol. 6, № 4. P. 333–341.
- 480. Fleck M., Petrosyan A.M. Difficulties in the growth and characterization of non-linear optical materials: A case study of salts of amino acids // Journal of Crystal Growth. 2010. Vol. 312, № 15. P. 2284–2290.
- 481. Tilborg A., Norberg B., Wouters J. Pharmaceutical salts and cocrystals involving amino acids: A brief structural overview of the state-of-art // European Journal of Medicinal Chemistry. 2014. Vol. 74. P. 411–426.
- 482. Asaji T., Seliger J., Žagar V., Sekiguchi M., Watanabe J., et al. Phase transition and temperature

dependent electronic state of an organic ferroelectric, phenazine–chloranilic acid (1:1) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. Vol. 19, № 22. P. 226203.

- 483. Grobelny P., Mukherjee A., Desiraju G.R. Drug-drug co-crystals: Temperature-dependent proton mobility in the molecular complex of isoniazid with 4-aminosalicylic acid // CrystEngComm. 2011. Vol. 13, № 13. P. 4358–4364.
- 484. Majerz I., Malarski Z., Sobczyk L. Proton transfer and correlations between the C-O, O-H, N-H and O…N bond lengths in amine phenolates // Chemical Physics Letters. 1997. Vol. 274, № 4. P. 361–364.
- 485. Macchi P., Casati N., Marshall W.G., Sironi A. The α and β forms of oxalic acid di-hydrate at high pressure: a theoretical simulation and a neutron diffraction study // CrystEngComm. 2010. Vol. 12, № 9. P. 2596–2603.
- 486. Drebushchak T.N., Pankrushina N.A., Boldyreva E.V. A new type of polymorphic transformation in tolbutamide: Unusual low-temperature conformation ordering // Doklady Physical Chemistry. 2011. Vol. 437, № 2. P. 61–64.
- 487. Minkov V.S., Tumanov N.A., Cabrera R.Q., Boldyreva E.V. Low temperature/high pressure polymorphism in dl-cysteine // CrystEngComm. 2010. Vol. 12, № 9. P. 2551–2560.
- 488. Boldyreva E.V. High-pressure studies of the anisotropy of structural distortion of molecular crystals // Journal of Molecular Structure. 2003. Vol. 647, № 1–3. P. 159–179.
- 489. Tumanov N.A., Boldyreva E.V., Ahsbahs H. Structure solution and refinement from powder or single-crystal diffraction data? Pros and cons: An example of the high-pressure β'-polymorph of glycine // Powder Diffraction. 2008. Vol. 23, № 04. P. 307–316.
- 490. Boldyreva E.V., Ivashevskaya S.N., Sowa H. Effect of hydrostatic pressure on the gammapolymorph of glycine – 1. A polymorphic transition into a new delta-form // Zeitschrift für Kristallographie. 2005. Vol. 220, № 1. P. 50–57.
- 491. Kolesnik E.N., Goryainov S.V., Boldyreva E.V. Different behavior of L- and DL-serine crystals at high pressures: Phase transitions in L-serine and stability of the DL-serine structure // Doklady Physical Chemistry. 2005. Vol. 404. P. 169–172.
- 492. Moggach S.A., Allan D.R., Morrison C.A., Parsons S., Sawyer L. Effect of pressure on the crystal structure of L-serine-I and the crystal structure of L-serine-II at 5.4 GPa // Acta Crystallographica Section B. 2005. Vol. 61, № 1. P. 58–68.
- 493. Moggach S.A., Marshall W.G., Parsons S. High-pressure neutron diffraction study of L-serine-I and L-serine-II, and the structure of L-serine-III at 8.1 GPa // Acta Crystallographica Section B. 2006. Vol. 62, № 5. P. 815–825.
- 494. Boldyreva E.V., Sowa H., Seryotkin Y.V., Drebushchak T.N., Ahsbahs H., *et al.* Pressureinduced phase transitions in crystalline L-serine studied by single-crystal and high-resolution powder X-ray diffraction // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 429, № 4–6. P. 474–478.
- 495. Hazen R.M., Downs R.T. High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry. DeGruyter, 2000. 596 p.

- 496. Commins P., Natarajan A., Tsai C.-K., Khan S.I., Nath N.K., *et al.* Structure–Reactivity Correlations and Mechanistic Understanding of the Photorearrangement and Photosalient Effect of α-Santonin and Its Derivatives in Solutions, Crystals, and Nanocrystalline Suspensions // Crystal Growth & Design. 2015. Vol. 15, № 4. P. 1983–1990.
- 497. Gigg J., Gigg R., Payne S., Conant. R. The allyl group for protection in carbohydrate chemistry. Part 21. (±)-1,2 : 5.6- and (±)-1,2 : 3,4-di-O-isopropylidene-myo-inositol. The unusual behaviour of crystals of (±)-3,4-di-O-acetyl-1,2,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inositol on heating and cooling: a 'thermosalient solid' // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1987. P. 2411–2414.
- 498. Boldyreva E.V. Interplay between intra- and intermolecular interactions in solid-state reactions: general overview // Reactivity of Molecular Solids. Vol. 3 / eds. Boldyreva E.V. and Boldyrev V.V. London: Wiley, 1999. P. 1–50.
- 499. Adell B. Die Geschwindigkeit der Rückwandlung von bestrahltem festem Nitropentamminkobalt(III)-chlorid // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1955. Vol. 279, № 3–4. P. 219–224.
- 500. Boldyreva E.V, Podberezskaya N.V, Virovets A.V, Burleva L.P., Dulepov V.E. X-Ray Diffraction Study of the Products of the Solid-State Linkage Nitro-Nitrito Isomerization [Co(NH₃)₅NO₂]XY→[Co(NH₃)₅ONO] XY (XY= 2Cl⁻, 2Br⁻, 2l⁻, Cl⁻(NO₃)⁻, 2 (NO₃)⁻) // J. Struct. Chem. 1993. Vol. 34. P. 128–138.
- 501. Якобсон Б.И., Болдырева Е.В., Сидельников А.А. Количественное описание изгибной деформации игольчатого кристалла в ходе фотопревращения при одностороннем облучении // Известия сибирского отделения Академии наук СССР. 1989. № 1. С. 6–10.
- 502. Болдырева Е.В., Наумов Д.Ю., Ахсбахс Г. Исследование кристаллической структуры [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ при повышенном гидростатическом давлении // Поверхность. 1999. № 2. С. 44–47.
- 503. Марчук А.С. Влияние высоких давлений на комплексы [Co(NH₃)₅X]Br₂ (X = NO₂⁻, ONO⁻) и их взаимные превращения [Дипломная работа]. Новосибирский государственный университет, 2018. 45 с.
- 504. Johnson D.A., Pashman K.A. Low temperature transients in the solid state photochemical linkage isomerization of [Co(NH₃)₅NO₂]Cl₂ // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. 1975. Vol. 11, № 1. P. 23–28.
- 505. Rose E., McClure D. The photochemical isomerization of [Co(NH₃)₅NO₂]X₂ in the crystalline state // Journal of Photochemistry. 1981. Vol. 17, № 1. P. 171.
- 506. Ohashi Y. Crystalline State Photoreactions. Tokyo: Springer Japan, 2014. 208 p.
- 507. Matvienko A.A., Sidelnikov A.A. The influence of relaxation of stresses occurring during the β→α transformation of tin on the kinetics of the transformation // Journal of Alloys and Compounds. 1997. Vol. 252, № 1–2. P. 172–178.
- 508. Chizhik S., Sidelnikov A. The kinetics of solid state reactions accompanied by fracture: I. Reaction of ion exchange in lime-soda glass // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178, № 23–24. P. 1344–1352.

- 509. White K.M., Eckhardt C.J. Assignment of the Raman active lattice vibrations in various phases of 1,2,4,5-tetrabromobenzene and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene crystals // The Journal of Chemical Physics. 1989. Vol. 90, № 9. P. 4709–4718.
- 510. Dye R.C., Eckhardt C.J. Semiempirical determination of intermolecular anharmonicity in molecular crystals: The case of 1,2,4,5-tetrabromobenzene // The Journal of Chemical Physics. 1989. Vol. 91, № 6. P. 3624–3630.
- 511. Ko J.-H., Lee K.-S., Chandra Sahoo S., Naumov P. Isomorphous phase transition of 1,2,4,5-tetrabromobenzene jumping crystals studied by Brillouin light scattering // Solid State Communications. 2013. Vol. 173. P. 46–50.
- 512. Panda M.K., Etter M., Dinnebier R.E., Naumov P. Acoustic Emission from Organic Martensites // Angewandte Chemie. 2017. Vol. 129, № 28. P. 8216–8221.
- 513. Brinkmann C., Eckert H., Wilmer D., Vogel M., auf der Günne J.S., *et al.* Re-entrant phase transition of the crystalline ion conductor Ag7P3S11 // Solid State Sciences. 2004. Vol. 6, № 10. P. 1077–1088.
- 514. Chernyshov D., Hostettler M., Törnroos K.W., Bürgi H.-B. Ordering Phenomena and Phase Transitions in a Spin-Crossover Compound – Uncovering the Nature of the Intermediate Phase of [Fe(2-pic)₃]Cl₂·EtOH // Angewandte Chemie International Edition. 2003. Vol. 42, № 32. P. 3825–3830.
- 515. Lončarić I., Popović J., Despoja V., Burazer S., Grgičević I., *et al.* Reversible Thermosalient Effect of N'-2-Propylidene-4-hydroxybenzohydrazide Accompanied by an Immense Negative Compressibility: Structural and Theoretical Arguments Aiming toward the Elucidation of Jumping Phenomenon // Crystal Growth & Design. 2017. Vol. 17, № 8. P. 4445–4453.
- 516. Panda M.K., Centore R., Causà M., Tuzi A., Borbone F., *et al.* Strong and Anomalous Thermal Expansion Precedes the Thermosalient Effect in Dynamic Molecular Crystals // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 29610.
- 517. Centore R., Jazbinsek M., Tuzi A., Roviello A., Capobianco A., *et al.* A series of compounds forming polar crystals and showing single-crystal-to-single-crystal transitions between polar phases // CrystEngComm. 2012. Vol. 14, № 8. P. 2645–2653.
- 518. Zamir S., Bernstein J., Greenwood D.J. A Single Crystal to Single Crystal Reversible Phase Transition Which Exhibits The "Hopping Effect" // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1994. Vol. 242, № 1. P. 193–200.
- 519. Ding J., Herbst R., Praefcke K., Kohne B., Saenger W. A crystal that hops in phase transition, the structure of trans, trans, anti, trans, trans-perhydropyrene // Acta Crystallographica Section B. 1991. Vol. 47, № 5. P. 739–742.
- 520. Krishnamurthy N., Kumar Gupta C. Extractive Metallurgy of Rare Earths, 2nd Edition. CRC Press, 2015. 839 p.
- 521. Svärd M. Separation of rare earth metals [Electronic resource] // School of Chemical Science and Engineering. 2015. URL: http://www.kth.se/en/2.4657/transport_phenomena/research/ree.

- 522. Gao X., Owens W.T. Process For Metal Recovery From Catalyst Waste: pat. US 20120156116 A1 USA. 2010.
- 523. Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact // Resources. 2014. Vol. 3, № 4. P. 614–635.
- 524. Wylie A.W. 338. Hydrated oxalates of some rare-earth elements // Journal of the Chemical Society. 1947. P. 1687–1692.
- 525. Jeyaraj G.L., House J.E. Thermal studies on yttrium, neodymium and holmium oxalates // Thermochimica Acta. 1983. Vol. 71, № 3. P. 345–350.
- 526. Nair K.G., Sreerajan V.V., Nayar V.S.V., Nair C.G.R. Thermal decomposition studies. Part XIII. Kinetics of the thermal decomposition of the oxalates of the rare earths, yttrium and titanium // Thermochimica Acta. 1980. Vol. 39, № 3. P. 253–266.
- 527. Wendlandt W.W. Thermal Decomposition of Scandium, Yttrium, and Rare Earth Metal Oxalates // Analytical Chemistry. 1958. Vol. 30, № 1. P. 58–61.
- 528. Fuller M.J., Pinkstone J. Thermal analysis of the oxalate hexahydrates and decahydrates of yttrium and the lanthanide elements // Journal of the Less Common Metals. 1980. Vol. 70, № 2. P. 127–142.
- 529. Watanabe M., Nagashima K. Hydrated oxalates of the yttrium group rare earth elements and scandium // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1971. Vol. 33, № 10. P. 3604–3608.
- 530. Glasner A., Levy E., Steinberg M. Thermal decomposition of yttrium oxalate in vacuum and in various atmospheres // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1963. Vol. 25, № 9. P. 1119–1127.
- 531. Hussein G.A.M., Buttrey D.J., DeSanto P., Abd-Elgaber A.A., Roshdy H., *et al.* Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors // Thermochimica Acta. 2003. Vol. 402, № 1–2. P. 27–36.
- 532. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // Zeitschrift für Physik. 1921. Vol. 5, № 1. P. 17–26.
- 533. Bezacier L., Journaux B., Perrillat J.-P., Cardon H., Hanfland M., *et al.* Equations of state of ice VI and ice VII at high pressure and high temperature // The Journal of Chemical Physics. 2014. Vol. 141, № 10. P. 104505-1–104505-104506.
- 534. Grindley T., Lind Jr J.E. PVT Properties of Water and Mercury // The Journal of Chemical Physics. 1971. Vol. 54, № 9. P. 3983–3989.
- 535. Boldyreva E.V., Ahsbahs H., Uchtmann H., Kashcheeva N. Effects of pressure on the two polymorphs of [Co(NH₃)₅NO₂]I₂: The anisotropy of lattice distortion and a phase transition // High Pressure Research. 2000. Vol. 17, № 2. P. 79–99.
- 536. Boldyreva E.V., Dmitriev V., Hancock B.C. Effect of pressure up to 5.5GPa on dry powder samples of chlorpropamide form-A // International Journal of Pharmaceutics. 2006. Vol. 327, № 1–2. P. 51–57.

- 537. Seryotkin Y.V., Drebushchak T.N., Boldyreva E.V. A high-pressure polymorph of chlorpropamide formed on hydrostatic compression of the α-form in saturated ethanol solution // Acta Crystallographica Section B. 2013. Vol. 69, № 1. P. 77–85.
- 538. Eikeland E., Thomsen M.K., Madsen S.R., Overgaard J., Spackman M.A., et al. Structural Collapse of the Hydroquinone-Formic Acid Clathrate: A Pressure-Medium-Dependent Phase Transition // Chemistry A European Journal. 2016. Vol. 22, № 12. P. 4061–4069.
- 539. Zielinski W., Katrusiak A. Pressure-induced preference for solvation of 5,6-dimethylbenzimidazole // CrystEngComm. 2016. Vol. 18, № 18. P. 3211–3215.
- 540. Boldyreva E.V., Ivashevskaya S.N., Sowa H., Ahsbahs H., Weber H.P. Effect of high pressure on the crystalline glycine: A new high-pressure polymorphic modification formation // Doklady Akademii Nauk. 2004. Vol. 396, № 3. P. 358–361.
- 541. Goryainov S.V., Kolesnik E.N., Boldyreva E.V. A reversible pressure-induced phase transition in β-glycine at 0.76GPa // Physica B: Condensed Matter. 2005. Vol. 357, № 3–4. P. 340–347.
- 542. Goryainov S.V., Boldyreva E.V., Kolesnik E.N. Raman observation of a new (ζ) polymorph of glycine? // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 419, № 4–6. P. 496–500.
- 543. Cox J.R., Ferris L.A., Thalladi V.R. Selective growth of a stable drug polymorph by suppressing the nucleation of corresponding metastable polymorphs // Angewandte Chemie International Edition. 2007. Vol. 46, № 23. P. 4333–4336.
- 544. Gavezzotti A. Molecular Aggregation. International Union of Crystallography, 2006. 442 p.
- 545. Gavezzotti A. Crystal formation and stability: Physical principles and molecular simulation // Crystal Research and Technology. 2013. Vol. 48, № 10. P. 793–810.
- 546. Леонидов Н.Б. История развития концепции полиморфизма химических веществ (краткий очерк) // Российский Химический Журнал. 1997. Т. 41, № 5. С. 5–10.
- 547. Леонидов Н.Б. Стабилизация неравновесных конформеров органического вещества в растворе за счет их ассоциации и последующей сольваьации // Российский Химический Журнал. 1997. Т. 41, № 5. С. 10–23.
- 548. Leonidov N.B., Zorky P.M., Masunov A.E. The biological nonequivalence of polymorphs and the structural memory of their solutions // Acta Crystallographica. 1993. Vol. A49. P. c185.
- 549. Gidalevitz D., Feidenhans'l R., Matlis S., Smilgies D.-M., Christensen M.J., *et al.* Monitoring In Situ Growth and Dissolution of Molecular Crystals: Towards Determination of the Growth Units // Angewandte Chemie International Edition in English. 1997. Vol. 36, № 9. P. 955–959.
- 550. Belitsky I.A., Fursenko B.A., Gabuda S.P., Kholdeev O. V., Seryotkin Y. V. Structural transformations in natrolite and edingtonite // Physics and Chemistry of Minerals. 1992. Vol. 18, № 8. P. 497–505.
- 551. Lee Y., Hriljac J.A., Vogt T., Parise J.B., Artioli G. First Structural Investigation of a Super-Hydrated Zeolite // Journal of the American Chemical Society. 2001. Vol. 123, № 50. P. 12732– 12733.
- 552. Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., Fursenko B.A., Belitsky I.A., Joswig W., et al. Structural

evolution of natrolite during over-hydration: a high-pressure neutron diffraction study // European Journal of Mineralogy. 2005. Vol. 17, № 2. P. 305–314.

- 553. Rashchenko S.V., Seryotkin Y.V., Bakakin V.V. An X-ray single crystal study of alkaline cations influence on laumontite hydration ability: II. Pressure-induced hydration of Na,K-rich laumontite // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol. 159. P. 126–131.
- 554. Quartieri S., Montagna G., Arletti R., Vezzalini G. Elastic behavior of MFI-type zeolites: Compressibility of H-ZSM-5 in penetrating and non-penetrating media // Journal of Solid State Chemistry. 2011. Vol. 184, № 6. P. 1505–1516.
- 555. Seryotkin Y.V. Influence of content of pressure-transmitting medium on structural evolution of heulandite: Single-crystal X-ray diffraction study // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. Vol. 214. P. 127–135.
- 556. Cai W., Gładysiak A., Anioła M., Smith V.J., Barbour L.J., *et al.* Giant Negative Area Compressibility Tunable in a Soft Porous Framework Material // Journal of the American Chemical Society. 2015. Vol. 137, № 29. P. 9296–9301.
- 557. Graham A.J., Banu A.-M., Düren T., Greenaway A., McKellar S.C., *et al.* Stabilization of Scandium Terephthalate MOFs against Reversible Amorphization and Structural Phase Transition by Guest Uptake at Extreme Pressure // Journal of the American Chemical Society. 2014. Vol. 136, № 24. P. 8606–8613.
- 558. Joo J., Kim H., Han S.S. Volume shrinkage of a metal–organic framework host induced by the dispersive attraction of guest gas molecules // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. Vol. 15, № 43. P. 18822–18826.
- 559. Hobday C.L., Marshall R.J., Murphie C.F., Sotelo J., Richards T., *et al.* A Computational and Experimental Approach Linking Disorder, High-Pressure Behavior, and Mechanical Properties in UiO Frameworks // Angewandte Chemie International Edition. 2016. Vol. 55, № 7. P. 2401– 2405.
- 560. McKellar S.C., Sotelo J., Greenaway A., Mowat J.P.S., Kvam O., *et al.* Pore Shape Modification of a Microporous Metal–Organic Framework Using High Pressure: Accessing a New Phase with Oversized Guest Molecules // Chemistry of Materials. 2016. Vol. 28, № 2. P. 466–473.
- 561. McKellar S.C., Sotelo J., Mowat J.P.S., Wright P.A., Moggach S.A. Perfluorocarbon liquid under pressure: a medium for gas delivery // CrystEngComm. 2016. Vol. 18, № 8. P. 1273– 1276.
- 562. McKellar S.C., Moggach S.A. Structural studies of metal–organic frameworks under high pressure // Acta Crystallographica Section B. 2015. Vol. 71, № 6. P. 587–607.
- 563. McKellar S.C., Graham A.J., Allan D.R., Mohideen M.I.H., Morris R.E., *et al.* The effect of pressure on the post-synthetic modification of a nanoporous metal–organic framework // Nanoscale. 2014. Vol. 6, № 8. P. 4163–4173.
- 564. Shen G., Mei Q., Prakapenka V.B., Lazor P., Sinogeikin S., *et al.* Effect of helium on structure and compression behavior of SiO₂ glass // Proceedings of the National Academy of Sciences.
2011. Vol. 108, № 15. P. 6004–6007.

- 565. Coasne B., Weigel C., Polian A., Kint M., Rouquette J., *et al.* Poroelastic Theory Applied to the Adsorption-Induced Deformation of Vitreous Silica // The Journal of Physical Chemistry B. 2014. Vol. 118, № 49. P. 14519–14525.
- 566. Niwa K., Tanaka T., Hasegawa M., Okada T., Yagi T., *et al.* Pressure-induced noble gas insertion into Linde-type A zeolite and its incompressible behaviors at high pressure // Microporous and Mesoporous Materials. 2013. Vol. 182. P. 191–197.
- 567. Sato T., Funamori N., Yagi T. Helium penetrates into silica glass and reduces its compressibility // Nature Communications. 2011. Vol. 2. P. 345.
- 568. Weigel C., Polian A., Kint M., Rufflé B., Foret M., et al. Vitreous Silica Distends in Helium Gas: Acoustic Versus Static Compressibilities // Physical Review Letters. 2012. Vol. 109, № 24. P. 245504.
- 569. Klotz S., Chervin J.-C., Munsch P., Le Marchand G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. Vol. 42, № 7. P. 075413.
- 570. Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Wąsicki J., Nawrocik W., Dubrovinsky L.S., *et al.* The Polymorphic Phase Transformations in the Chlorpropamide under Pressure // Journal of Pharmaceutical Sciences. 2015. Vol. 104, № 1. P. 81–86.
- 571. Downs R.T., Palmer D.C. The pressure behavior of α cristobalite // American Mineralogist. 1994. Vol. 79. P. 9–14.
- 572. Иоффе А.Ф. Отчёт о работе физико-технического института // Успехи Физических Наук. 1936. Т. 16, № 7. С. 847–871.
- 573. Rehbinder P. New Physico-Chemical Phenomena in the Deformation and Mechanical Treatment of Solids // Nature. 1947. Vol. 159, № 4052. P. 866–867.
- 574. Roscoe R. Strength of Metal Single Crystals // Nature. 1934. Vol. 133, № 3372. P. 912–912.
- 575. Papavinasam E., Natarajan S., Shivarakash N.C. Reinvestigation of the crystal structure of β-alanine // International Journal of Peptide and Protein Research. 2009. Vol. 28, № 5. P. 525– 528.
- 576. Miletich R., Allan D.R., Kuhs W.F. High-Pressure Single-Crystal Techniques // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2000. Vol. 41, № 1. P. 445–519.
- 577. Kasetti Y., Patel N.K., Sundriyal S., Bharatam P. V. Conformational Polymorphism in Sulfonylurea Drugs: Electronic Structure Analysis // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. Vol. 114, № 35. P. 11603–11611.
- 578. Koo C.H., Suh J.S., Yeon Y.H., Watanabe T. The crystal and molecular structure of 1-(Hexahydro-1H-azepin-1-yl)-3-(p-tolylsulfonyl) Urea: Tolazamide (C₁₄H₂₁N₃O₃S) // Archives of Pharmacal Research. 1988. Vol. 11, № 1. P. 74–79.
- 579. Kamenar B., Matković D., Nagl A. Crystal and Molecular Structure of Two (Phenylsulfonyl)-3--(hexahydroazepin-1-yl)-ureas:(A) 1-(4-Chlorophenylsulfonyl)--3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)urea and (B) 1-(4-1\$\\$'lethylphenylsulfonyl)-3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-urea // Croatica

Chemica Acta. 1983. Vol. 56, № 1. P. 87–95.

- 580. Kuldipkumar A., Tan Y.T.F., Goldstein M., Nagasaki Y., Zhang G.G.Z., *et al.* Amphiphilic Block Copolymer as a Crystal Habit Modifier // Crystal Growth & Design. 2005. Vol. 5, № 5. P. 1781–1785.
- 581. Иваненко А.И., Миньков В.С., Болдырева Е.В. Кристаллические структуры толазамида. Частное сообщение. (формы I-III, CCDC 1025479–1025481). 2015.
- 582. Zakharov B.A., Boldyreva E.V. Studying Molecular Crystals at High Pressures: Experimental Strategy and Hardware Matters // Abstracts of the 32nd European Crystallographic Meeting (ECM32), 18-23 August 2019, Vienna, Austria. 2019. P. 676.
- 583. Dectris Ltd. PILATUS3 X CdTe 300K Detector. System Technical Specification and Operating Procedure [Electronic resource]. URL: https://www.dectris.com/.
- 584. Brönnimann C., Trüb P. Hybrid Pixel Photon Counting X-Ray Detectors for Synchrotron Radiation // Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers / ed. Jaeschke E.J., Khan S., Schneider J.R., Hastings J.B. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 995–1027.
- 585. Oxford Diffraction Ltd. Ruby. 135mm CCD detector [Electronic resource]. URL: https://www.rigaku-oxford.com/.
- 586. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // Journal of Applied Crystallography. 2015. Vol. 48, № 1. P. 3–10.
- 587. Saouane S., Norman S.E., Hardacre C., Fabbiani F.P.A. Pinning down the solid-state polymorphism of the ionic liquid [bmim][PF₆] // Chemical Science. 2013. Vol. 4, № 3. P. 1270–1280.
- 588. Saouane S., Fabbiani F.P.A. Structural Behavior of Long-Chain Imidazolium-Based Ionic Liquid [C10mim]Cl–Water Mixtures // Crystal Growth & Design. 2015. Vol. 15, № 8. P. 3875– 3884.
- 589. Granero-García R., Falenty A., Fabbiani F.P.A. Dense Semi-Clathrates at High Pressure: A Study of the Water- tert -Butylamine System // Chemistry – A European Journal. 2017. Vol. 23, № 15. P. 3691–3698.
- 590. Snigirev A., Kohn V., Snigireva I., Lengeler B. A compound refractive lens for focusing highenergy X-rays // Nature. 1996. Vol. 384, № 6604. P. 49–51.
- 591. Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Solopova N.A., Abakumov A., Turner S., *et al.* Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond // Science Advances. American Association for the Advancement of Science, 2016. Vol. 2, № 7. P. e1600341.
- 592. Snigirev A., Ershov P., Snigireva I., Hanfland M., Dubrovinskaia N., et al. X-ray Microscopy Opportunities at ID 15B Beamline at the ESRF // Microscopy and Microanalysis. 2018. Vol. 24, № S2. P. 238–239.
- 593. Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Prakapenka V.B., Abakumov A.M. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar // Nature

Communications. 2012. Vol. 3, № 1. P. 1163.

- 594. Bykov M., Khandarkhaeva S., Fedotenko T., Sedmak P., Dubrovinskaia N., *et al.* Synthesis of FeN₄ at 180 GPa and its crystal structure from a submicron-sized grain // Acta Crystallographica Section E. 2018. Vol. 74, № 10. P. 1392–1395.
- 595. Synchrotron Radiation. Basics, Methods and Applications / ed. Mobilio S., Boscherini F., Meneghini C. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015. 799 p.
- 596. Liermann H.-P., Konôpková Z., Morgenroth W., Glazyrin K., Bednarčik J., *et al.* The Extreme Conditions Beamline P02.2 and the Extreme Conditions Science Infrastructure at PETRA III // Journal of Synchrotron Radiation. 2015. Vol. 22, № 4. P. 908–924.
- 597. McMahon M.I. Diamonds on Diamond: structural studies at extreme conditions on the Diamond Light Source // Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2015. Vol. 373, № 2036. P. 20130158.
- 598. Patel Z., Rial E.C.M., George A., Milward S., Rose A.J., *et al.* 8th International Particle Accelerator Conference, IPAC2017 // Insertion Devices at Diamond Light Source: a retrospective Plus Future Developments. Copenhagen, Denmark, 2017. P. 1592–1595.
- 599. Ohishi Y., Hirao N., Sata N., Hirose K., Takata M. Highly intense monochromatic X-ray diffraction facility for high-pressure research at SPring-8 // High Pressure Research. 2008. Vol. 28, № 3. P. 163–173.
- 600. Kirkpatrick P., Baez A. V. Formation of Optical Images by X-Rays // Journal of the Optical Society of America. 1948. Vol. 38, № 9. P. 766–774.
- 601. Broennimann C. The PILATUS detectors: Hybrid pixel detectors for synchrotron and industrial applications // Acta Crystallographica Section A. 2008. Vol. A64. P. C162.
- 602. Kraft P. PILATUS 2M: A detector for small angle X-ray scattering [Doctoral Thesis]. ETH Zurich, 2010. 79 p.
- 603. MarXperts. Solutions for X-ray diffraction [Electronic resource]. URL: https://marxperts.com/products/x-ray-detectors/sx-165.
- 604. Drebushchak T.N., Ogienko A.A., Boldyreva E.V. 'Hedvall effect' in cryogrinding of molecular crystals. A case study of a polymorphic transition in chlorpropamide // CrystEngComm. 2011. Vol. 13, № 13. P. 4405–4410.