

На правах рукописи

Володин Александр Дмитриевич

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ**

1.4.4 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в лаборатории рентгеноструктурных исследований.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН Корлюков Александр Александрович.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ <i>IN SITU</i> КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	10
1.1. История развития кристаллизации <i>in situ</i>	11
1.2. Изучение строения элементоорганических соединений с низкой температурой плавления.....	20
1.2.1. Строение легкоплавких элементоорганических соединений (элементы XIV и XV групп периодической системы).....	20
1.2.2. Строение легкоплавких сероорганических соединений.	27
1.2.3. Строение легкоплавких галогеноорганических соединений.....	29
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	41
2.1. Создание установки для кристаллизации <i>in situ</i>	41
2.2. Методика кристаллизации <i>in situ</i>	44
2.3. Изучение строения элементоорганических соединений	47
2.3.1. Силоксаны 1-11 и 2-1	48
2.3.2. Силоксанолаы 2-2 и 2-3	59
2.3.3. Органосиланы 2-4 – 2-11	65
2.3.4. Органогерманы 2-13 и 2-14	84
2.3.5. Галлийорганическая ионная жидкость 2-14.....	90
2.4. Изучение фазового перехода в кристалле 1-11.....	92
2.4.1. Исследование фазового перехода в 1-11 методом ДСК.....	92
2.4.2. Конформационный переход <i>псевдокресло–псевдованна</i>	93
2.4.3. Моделирование теплового движения в 1-11	95
2.4.4. Моделирование методом молекулярной динамики с ограничением внутренних координат	100
2.4.5. Расчет метадинамики в периодических граничных условиях.....	101

2.5. Изучение реакции $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ с гексаметилфосфортриамидом	103
2.6. Корреляции физико-химических свойств и структурных параметров	108
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	115
3.1. Общие положения	115
3.2. Методики кристаллизации <i>in situ</i>	115
3.2.1. Общая методика	115
3.2.2. Использование установки кристаллизации <i>in situ</i>	115
3.2.3. Методика «проведения» пузыря	116
3.2.4. Методика кристаллизации при вращении капилляра.....	116
3.3. Математические расчеты методом молекулярной динамики и статистическая обработка.....	117
3.4. Экспериментальные методы исследования	118
3.4.1. Рентгенодифракционные эксперименты и обработка результатов	118
3.4.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия	121
3.5. Квантово-химические расчеты	121
3.5.1. Молекулярная динамика и метадинамика в VASP.....	121
3.5.2. Расчет профилей реакций и конформационного перехода в Gaussian	122
3.5.3. Анализ межмолекулярных взаимодействий в CrystalExplorer	123
3.5.4. Расчеты методом «замороженного фонона»	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Элементоорганические соединения 13 и 14 групп используются как предшественники функциональных материалов (мономеры, ионные жидкости). Как правило, их молекулы характеризуются достаточно простым строением, а сами соединения зачастую являются жидкими при комнатной температуре («легкоплавкими»), поэтому изучение их пространственной структуры затруднено. Часть структурной информации можно получить с помощью спектральных методов (ЯМР, ИК) и квантовохимических расчетов, однако её интерпретация может быть неоднозначной. Наиболее надежная информация о структуре данных соединений может быть получена с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции. Таким образом, получение монокристаллов и их рентгенодифракционное исследование играют важную роль в развитии представлений о строении элементоорганических соединений 13 и 14 групп, а информация, полученная с помощью рентгеноструктурных исследований, может быть использована для установления строения, в том числе и жидкой фазы.

Кристаллизация *in situ* – один из методов, позволяющих получать монокристаллы из образцов, являющихся при комнатной температуре жидкостями или газами, для последующего рентгенодифракционного исследования. Процесс кристаллизации *in situ* является трудоемким, в виду необходимости тщательного подбора условий кристаллизации. Данный метод все чаще применяется для установления и изучения кристаллических фаз жидких и газообразных образцов. Тем не менее, количество элементоорганических соединений, для которых был успешно применен метод кристаллизации *in situ*, невелико по сравнению с органическими соединениями.

Таким образом, **данная работа является актуальной**, поскольку вносит вклад в совершенствование метода кристаллизации *in situ* и развитие представлений о строении элементоорганических соединений с низкой температурой плавления (около 0 °С и ниже).

Степень разработанности темы исследования. Кристаллизация *in situ* используется для установления кристаллической структуры легкоплавких

органических соединений в ряде научных групп за рубежом. Элементоорганические соединения, по сравнению с их органическими аналогами, обычно являются более вязкими, менее устойчивыми и часто не способны к равновесной кристаллизации из жидкого состояния. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах легкоплавких элементоорганических соединений почти не изучены. Из-за недостатка данных о кристаллической структуре подобных соединений квантово-химические расчеты физико-химических свойств соединений данного ряда проводятся редко.

Целью настоящей работы является разработка комплексного метода установления и изучения кристаллической структуры элементоорганических соединений с низкой температурой плавления, а также их физико-химических свойств.

Основные задачи диссертационной работы можно разделить на:

- разработку и создание оборудования для кристаллизации *in situ* в дифрактометре;
- разработку методики кристаллизации *in situ* в дифрактометре;
- установление кристаллической структуры ряда легкоплавких элементоорганических соединений;
- изучение особенностей строения кристаллов легкоплавких элементоорганических соединений и выявление корреляций структура-свойство;
- сравнение различных подходов к изучению пути и энергетических характеристик твердотельных фазовых переходов на примере фазового перехода в кристалле октаметилциклотетрасилоксана $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$;
- изучение межмолекулярного взаимодействия и энергетических параметров реакции получения дифторкарбена (CF_2) из бромдифторметилтриметилсилана ($\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$).

Научная новизна. В данной работе описано создание оборудования для кристаллизации *in situ*, разработаны методики, установлена кристаллическая структура 15 легкоплавких элементоорганических соединений (12 кремний-, 2 германийорганических соединений и галлийорганической ионной жидкости). При

этом, для 2 соединений было установлено существование нескольких фаз в интервале температур 100 – 298 К. При изучении кристаллической структуры $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ было установлено, что связь C-Br ослаблена. Исследование реакции образования дифторкарбена из $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ в различных условиях с использованием квантовохимических расчетов позволило определить термодинамические и энергетические параметры данной реакции в присутствии основания Льюиса и без него. Совокупность данных о строении 15 элементоорганических соединений с низкой температурой плавления и выявление ряда закономерностей их строения (корреляции) составляет **научную новизну** данной работы.

Теоретическая значимость. Для выявления механизма фазового перехода в молекулярных кристаллах и оценки его термодинамических параметров был впервые успешно применен метод молекулярной метадинамики *ab initio*. Показано, что применение статистического анализа физико-химических свойств кристаллических фаз элементоорганических соединений позволяет установить корреляционные зависимости между энергией кристаллической решетки и температурой плавления, молекулярным объемом и площадью поверхности молекул.

Практическая значимость. Разработаны методики кристаллизации *in situ* и предложены подходы к изучению пути фазового перехода в кристалле, которые могут быть в дальнейшем применены для изучения широкого ряда органических и элементоорганических соединений.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных, разработке методов кристаллизации *in situ*, проведении рентгеноструктурных исследований, квантово-химических расчетов, проектировании оборудования, написании программ управления, статистической обработки результатов, построении математического и физического обоснования и описания полученных результатов. Для изучения многих соединений применялась дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Для определения чистоты соединений применялась газо-жидкостная хроматография.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Оригинальная методика кристаллизации *in situ*, ее применимость для широкого круга элементоорганических соединений.
- Кристаллическая структура изученных твердых фаз кремний-, германий- и галлийорганических соединений.
- Особенности строения кристаллов легкоплавких элементоорганических соединений и корреляции структура-свойство.
- Сравнение различных подходов к изучению пути и энергетических характеристик твердотельных фазовых переходов на примере фазового перехода в кристалле октаметилциклотетрасилоксана $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$;
- Межмолекулярное взаимодействие и энергетические параметры реакции получения дифторкарбена (CF_2) из бромдифторметилтриметилсилана ($\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$).

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, анализе литературных данных, подготовке и проведении рентгеноструктурных экспериментов и квантово-химических расчетов, интерпретации и обсуждении полученных данных, их обобщении, формулировке выводов работы и подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования.

Достоверность полученных результатов следует из надежного установления структур представленных в работе соединений различными физико-химическими методами анализа; отсутствия противоречий между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными; экспертной оценки редакционных коллегий высокоцитируемых журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы.

Апробация работы. Основное содержание работы отражено в 8 публикациях, а именно: 3 – в научных журналах, рекомендованных ВАК, 5 – в сборниках тезисов докладов научных конференций. Отдельные разделы диссертации были представлены на Международной конференции по химической кристаллографии и структурной биологии («Третьи Стручковские чтения»,

Москва, Россия, 15–19 ноября 2021 года), X Национальной кристаллохимической конференции (Чегет, Терскол, Россия, 4–10 июля 2021 года), XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019» (Санкт-Петербург, Россия, 9–13 сентября 2019 года), 32nd European Crystallographic Meeting (Вена, Австрия, 18–23 августа 2019 года), IX Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, Россия, 4–8 июня 2018 года).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 142 страницах; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы (124 источника) и приложение; содержит 70 рисунков и 3 таблицы.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН в лаборатории рентгеноструктурных исследований в период с 2016 по 2022 гг. при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 19-33-90196), а также стипендиальных программ Президента РФ и Правительства РФ. Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. А.Ф. Смольякову за обучение базовым методикам кристаллизации, помощь в проектировании и создании собственной установки кристаллизации *in situ*, в проведении рентгеноструктурных экспериментов и интерпретации результатов, к.х.н. А.В. Арзуманяну, к.х.н. А.А. Анисимову, к.х.н. Р.А. Новикову (ФГБУН ИОХ РАН) и д.х.н. В.Г. Лахтину (ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС") за предоставление образцов, к.х.н. Д.Е. Архипову за проведение дифференциальной сканирующей калориметрии, к.х.н. А.В. Вологжаниной, к.х.н. И.В. Ананьеву, к.ф-м.н. М.Г. Медведеву, к.ф-м.н. К.Ю. Супоницкому и к.х.н. И.В. Федянину за плодотворные дискуссии по теме диссертации, а также всему коллективу лаборатории РСИ ИНЭОС РАН за поддержку.

ГЛАВА 1.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ *IN SITU* КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Рентгеноструктурный анализ остается наиболее популярным и достоверным методом исследования кристаллической структуры и геометрии малых молекул. Объектами рентгеноструктурного анализа должны быть кристаллы, поэтому строение веществ, находящихся в других фазовых состояниях, обычно устанавливается другими методами исследования, такими как ядерный магнитный резонанс или масс-спектрометрия. Соединения, получаемые в современном органическом и элементоорганическом синтезе, нередко являются жидкостями при комнатной температуре. Данный факт делает исследование строения легкоплавких соединений важным направлением развития рентгеноструктурного анализа.

Очевидно, что на температуру плавления влияют такие факторы как размер молекулы, жесткость молекулярных фрагментов и сила межмолекулярных взаимодействий [1]. Как следствие, небольшие гибкие соединения, не образующие сильных межмолекулярных взаимодействий в кристалле, кристаллизуются при более низких температурах, чем жесткие молекулы с сильными межмолекулярными взаимодействиями. В большинстве случаев при изучении строения низкотемпературных фаз наблюдается разупорядочение молекулярных фрагментов или даже целых молекул. Структурные данные, полученные из соответствующих дифракционных экспериментов, во многих случаях страдают от большого количества ошибок, связанных с недостаточной полнотой и/или низким разрешением набора данных. Несмотря на это, важность информации, полученной для соединений с низкими температурами плавления, трудно переоценить. Кроме того, в случае некоторых соединений, обладающих низкой температурой плавления, дифракция рентгеновских лучей является единственным способом определения кристаллической и молекулярной структуры, оценки эффектов упаковки кристаллов и силы межмолекулярных взаимодействий. К сожалению, методы дифракции электронов и нейтронов не могут быть применены из-за

сложной экспериментальной установки или термической деградации образца. Это утверждение еще более справедливо для газов и их совместных кристаллов (сокристаллов, включая газовые гидраты [2,3] и газожидкостных систем, таких как ацетон-ацетилен [4]). Количество работ, посвященных определению структуры образцов, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре, постепенно увеличивалось в связи с ростом популярности методов, связанных с кристаллизацией *in situ*.

Структурные данные для соединений, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре, обобщены в ряде обзоров [5–8]. В этих публикациях наибольшее внимание уделялось органическим [5,6] и биологически активным [7,8] соединениям, в то время как обзоры, посвященные кристаллической структуре элементоорганических соединений, которые являются жидкими при комнатной температуре, очень редки. Это связано в первую очередь с тем, что элементоорганические соединения обычно являются более сложными образцами для кристаллизации из-за трудностей с очисткой, чувствительности к воздуху и влаге и относительно высокой вязкости.

1.1. История развития кристаллизации *in situ*

Кристаллизация *in situ* – это метод подготовки изначально некристаллического (или поликристаллического) образца с последующей его (пере)кристаллизацией для проведения монокристалльного рентгеноструктурного исследования. Суть данной подготовки заключается в перекристаллизации образца уже после помещения его в область рентгеновского пучка на гониометр. После этого вещество охлаждается ниже температуры плавления, образуя поликристаллический образец. В дальнейшем образец циклически подвергают перекристаллизации до тех пор, пока он не станет монокристаллом.

Первые примеры кристаллизации *in situ* были опубликованы в 30-х годах прошлого века. Первыми соединениями, подвергшимися кристаллизации *in situ*, были бензол [9,10] и циклогексан [11,12]. Температура плавления этих соединений

немного ниже комнатной температуры, что было критически важно в то время, поскольку программируемые охлаждающие устройства отсутствовали.

В 1930 году для кристаллизации циклогексана [13,14] использовали камеру Дебая (FeK_α -излучение) и твердую смесь CO_2 /ацетон, но авторы смогли определить только длину ребра кубической элементарной ячейки ($a \approx 8.41 \text{ \AA}$). На рисунке ниже представлены дебаевские кольца, соответствующие дифракции от мелких кристаллов циклогексана, хаотично ориентированных по отношению к рентгеновскому пучку (Рисунок 1). В 1934 году был выращен монокристалл бензола в герметичной ампуле путем охлаждения твердым диоксидом углерода [9]. Оборудование, использованное в этой работе, не могло поддерживать температуру ниже $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, тем не менее этого было достаточно для бензола, который кристаллизуется при $-22 \text{ }^\circ\text{C}$ в орторомбическую ячейку (пространственная группа $Pbca$).

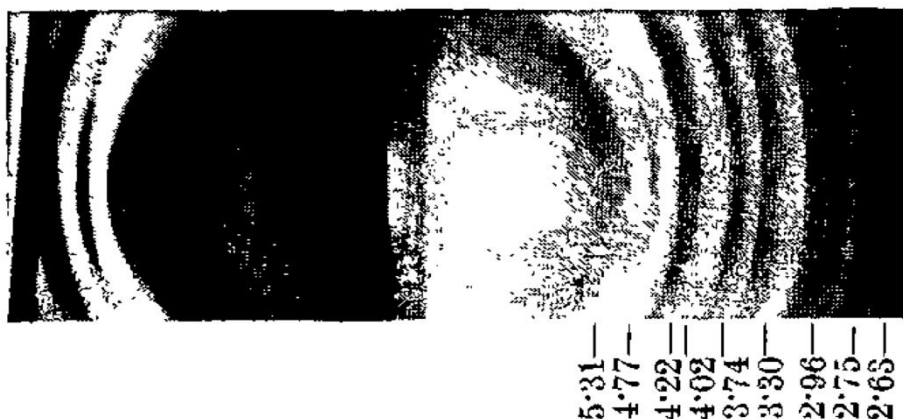


Рисунок 1. Дебаевские кольца, полученные в результате дифракции поликристаллического образца циклогексана в 1930 году.

Позже получить монокристалл циклогексана удалось в предварительно высушенной целлофановой трубке [11], используя современное оборудование, которое позволило достичь $-108 \text{ }^\circ\text{C}$. Целлофановые трубки прозрачны для рентгеновского излучения трубки с медным анодом и не так хрупки, как стеклянные капилляры. В этой работе авторы продемонстрировали, что циклогексан кристаллизуется в кубической ячейке (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) в конформации кресла.

Когда стало понятно, что кристаллизация *in situ* значительно расширяет возможности метода рентгеноструктурного анализа и позволяет изучить кристаллическое строение практически любых образцов, кристаллографы, разрабатывающие метод кристаллизации *in situ*, взялись за изучение важных для фундаментальной химии соединений. Так, в 1965 году методика кристаллизации *in situ* позволила доказать существование трехцентровой двухэлектронной связи ($3c-2e$), предложенной для описания кристалла диборана [15,16]. В то время был известен ряд соединений, которые нельзя было описать схемами валентности на основе теории Льюиса, тогда как методы МО-ЛКАО не были широко применимы. Объяснение структуры диборана явилось краеугольным камнем прогресса в теории химической связи, поэтому необходимо было как можно скорее решить проблему строения кристалла диборана. Позднее было разработано оригинальное охлаждающее устройство, в котором использовались жидкий азот и гелий для достижения близких к абсолютному нулю температур (2–5 К, Рисунок 2) [17]. Ячейка, используемая для кристаллизации *in situ*, имела бериллиевые окна, прозрачные для рентгеновских лучей. Кристаллы получали из газовой фазы, путем конденсации на металлическом стержне, который, в свою очередь, был соединен с сосудом Дьюара.

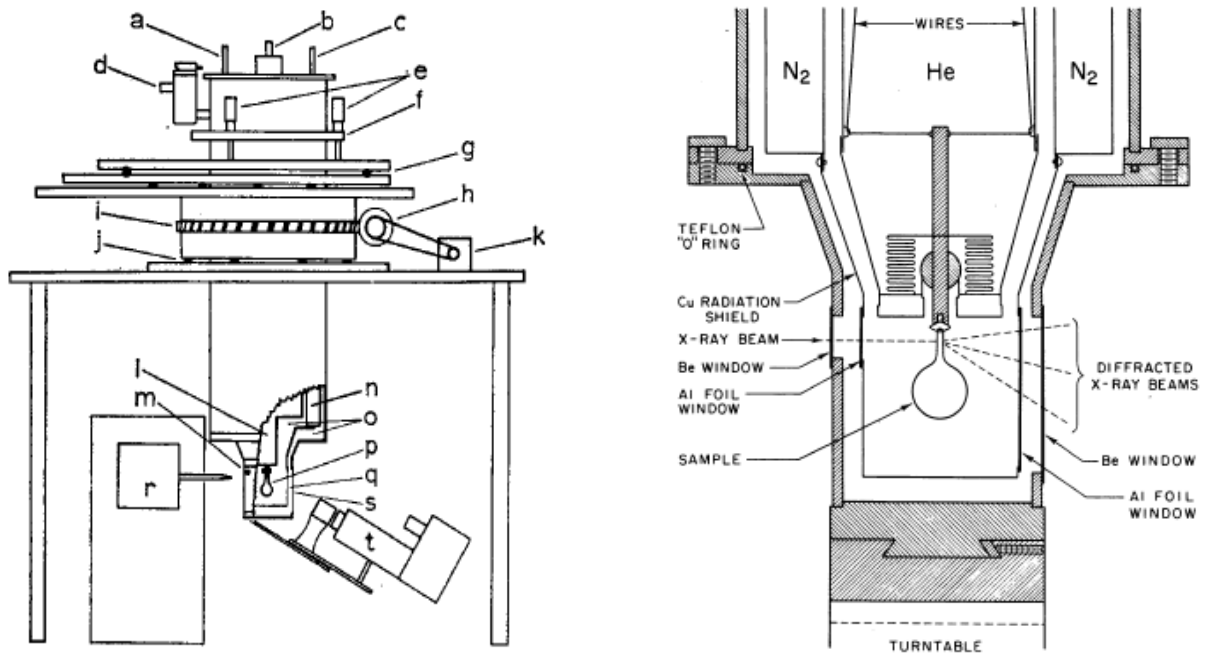


Рисунок 2. Схема установки для кристаллизации *in situ* газов и последующего изучения их кристаллических фаз.

Описанное устройство могло контролировать температуру стержня через нагревательную спираль, однако сам процесс кристаллизации контролировать было очень непросто. К счастью, уже в 1965 г. авторы успешно вырастили кристаллы двух наиболее термодинамически стабильных α - и β -фазы диборана (Рисунок 3) [17]. Длина связи В–В в кристаллах этих фаз полностью согласуется с идеей $3c-2e$ связи, предсказанной в одном из ранних расчетов МО-ЛКАО.

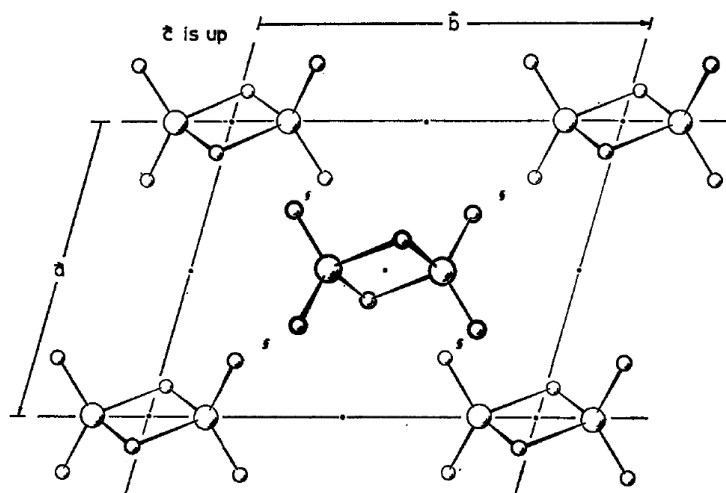


Рисунок 3. Строение кристалла диборана, представленное в 1965 году.

Позднее этот аппарат использовали для установления строения α - и β -фаз азота, γ -фазы кислорода и β -фазы фтора [18,19]. Эти результаты имели большое

значение, поскольку они позволили впервые определить Ван-дер-Ваальсовы радиусы для атомов кислорода и фтора, которые до сих пор используются для анализа кристаллической упаковки.

Параллельно с этим, в 1959 г. впервые был применен тонкостенный капилляр для выращивания монокристаллов нитробензола [20] с помощью низкотемпературного устройства, первоначально разработанного в 1953 г. (Рисунок 4) [21]. Капилляр заполнялся жидким нитробензолом и охлаждался до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом наблюдалась самопроизвольная кристаллизация. Этот метод неприменим для большинства жидких проб, однако тонкостенное стекло по-прежнему широко используется в обычной практике выращивания кристаллов в виду простоты реализации такого подхода, а также возможности варьировать длину и диаметр капилляра. Практически «идеальные» монокристаллы можно вырастить, сочетая локальное охлаждение и нагрев. К сожалению, такой подход очень трудно использовать в случае образцов, которые являются газами при комнатной температуре.

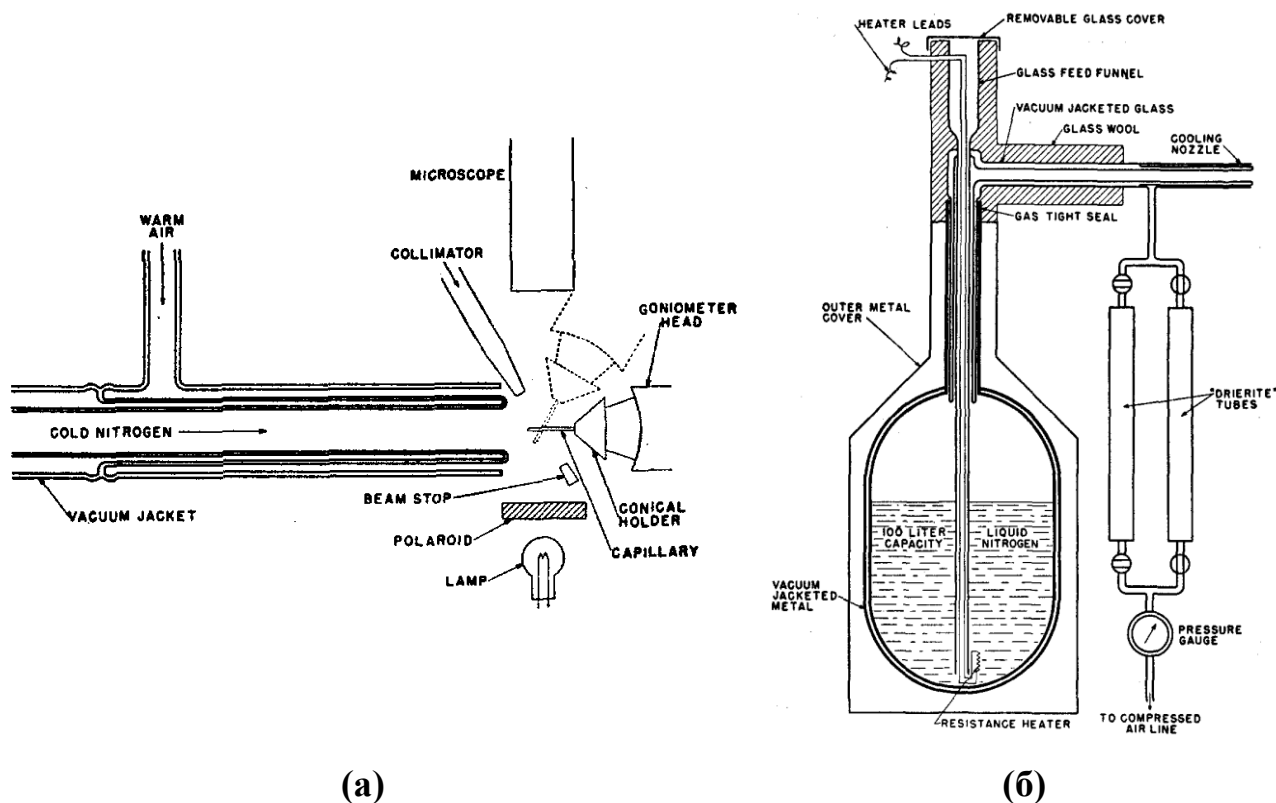


Рисунок 4. Схема дифрактометра (а) и системы охлаждения образца (б), использованных в 1953 году для проведения кристаллизации *in situ*.

Прогресс в методе кристаллизации *in situ* в период с середины 60-х до середины 90-х годов был вызван разработкой новых методов кристаллизации и оборудования для ее проведения. Новые дифрактометры, детекторы и вычислительные машины позволили проводить дифракционные исследования проще и быстрее. Чтобы более точно контролировать рост кристаллов, температуру нагревательной спирали регулировали путем изменения силы электрического тока. Перемещение нагревательной спирали по капилляру и в перпендикулярном направлении позволяло контролировать градиент температуры и размер зоны плавления. Капилляр, заполненный жидким образцом, сначала охлаждали потоком холодного воздуха, а затем проводили зонную плавку нагревательной спиралью (Рисунок 5а) [22]. Другим примером может служить использование подвижного экрана, блокирующего поток холодного воздуха (Рисунок 5б) [23]. Таким образом, образец, находившийся по одну сторону от экрана, застывал, а по другую сторону — оставался жидким.

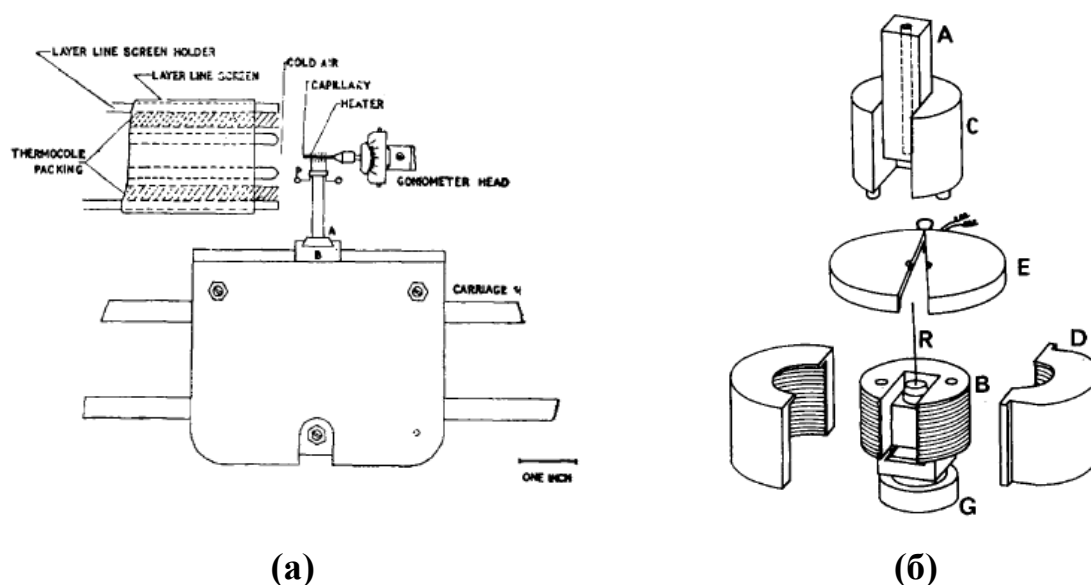


Рисунок 5. Различные варианты приставок зонной плавки, используемых для кристаллизации *in situ*.

Немного позже в качестве нагревательных элементов для зонной плавки вместо спиралей стали использовать мощные источники света. В 1979 году была опубликована схема оборудования для кристаллизации *in situ* в стеклянном капилляре, где зонная плавка производилась с помощью мощного светодиода и

эллиптических зеркал для фокусировки света на выбранном участке капилляра [24]. На рисунке ниже представлены только варианты установок, использующих один и два эллиптических отражателя (Рисунок 6), но авторами были также разработаны установки с тремя и четырьмя отражателями. По словам авторов, такое оборудование подходит для достижения очень высоких температур (до 3000 К) и может использоваться даже при отсутствии гравитации в космической лаборатории.

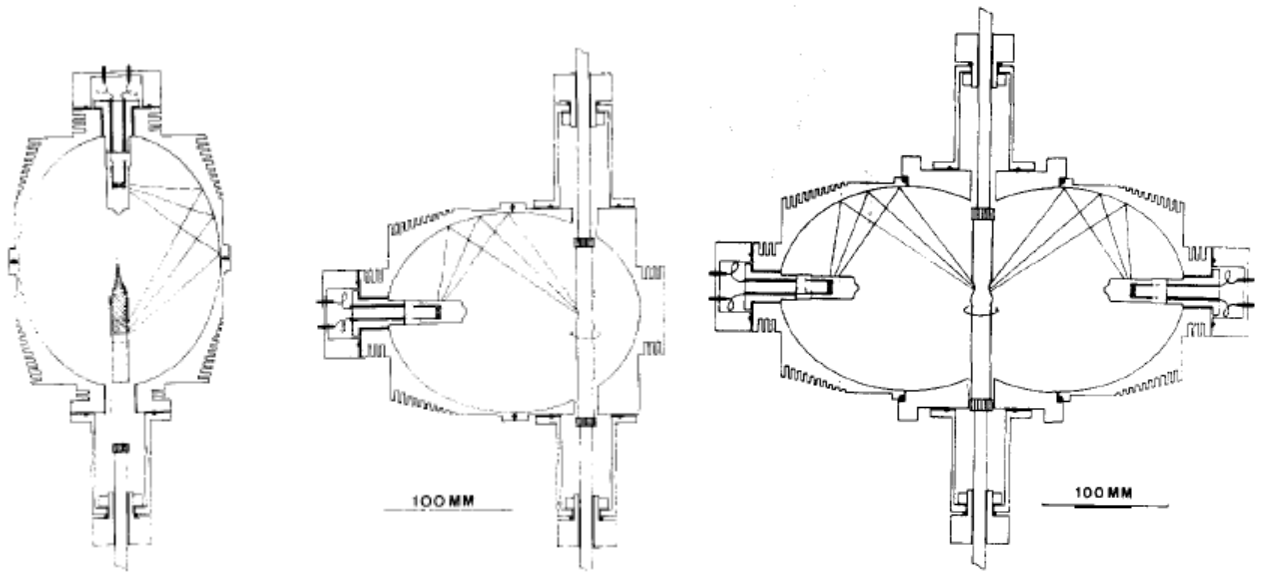


Рисунок 6. Варианты установок для кристаллизации *in situ*, основанных на фокусировке светового излучения с помощью эллиптических зеркал.

Аналогичное оборудование для кристаллизации *in situ* внутри шкафа рентгеновского дифрактометра применялось в период 1980–1985 годов для выращивания более тридцати кристаллических фаз и определения их структуры [25]. Основным отличием от схемы, предложенной ранее, было использование подвижного эллиптического зеркала для смещения точки фокуса (Рисунок 7).

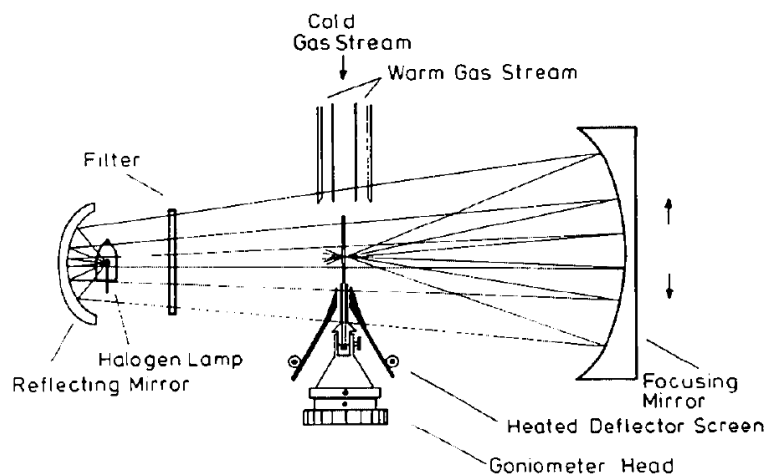


Рисунок 7. Установка кристаллизации *in situ* с подвижным фокусным зеркалом, которая применялась в 1980-е годы.

Дальнейшим развитием установки стала замена галогеновой лампы и фокусирующих зеркал на инфракрасный (ИК) лазер. Первые исследования, в которых для роста кристаллов использовался ИК-лазер, были проведены Роландом Бёзе, Михаилом Антипиным, Михаэлем Нуссбаумером и Дитером Блейзером в 1992 году. Их работа была посвящена установлению кристаллической и молекулярной структуры 4-метоксибензилиден-4'-н-бутиланилина, классического нематического жидкого кристалла (Рисунок 8) [26].

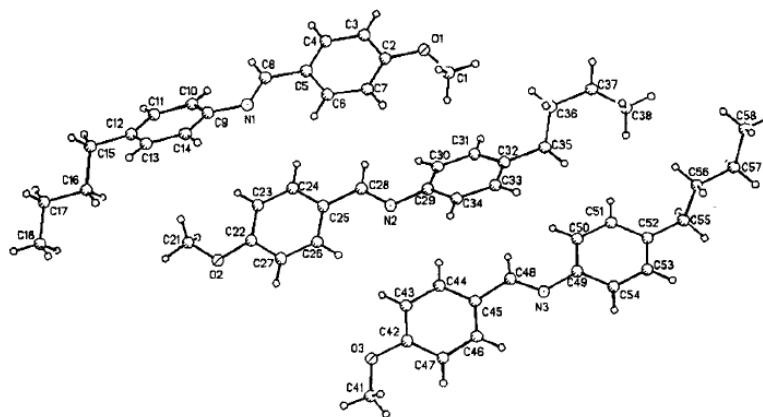


Рисунок 8. Кристаллическое строение 4-метоксибензилиден-4'-н-бутиланилина.

Последующее развитие инструментария для проведения зонной плавки было связано исключительно с применением лазерных источников света. В дальнейшем эта схема была коммерциализована, и оборудование для кристаллизации *in situ* стало продаваться как «Optical Heating and Crystallization Device» (устройство

оптического нагрева и кристаллизации, ОНCD, Рисунок 9) [28,29]. В настоящее время это единственное имеющееся в продаже оборудование для кристаллизации в тонкостенных стеклянных капиллярах. Значительная часть современных исследований по установлению строения кристаллических фаз легкоплавких соединений проводится именно с использованием этого оборудования.

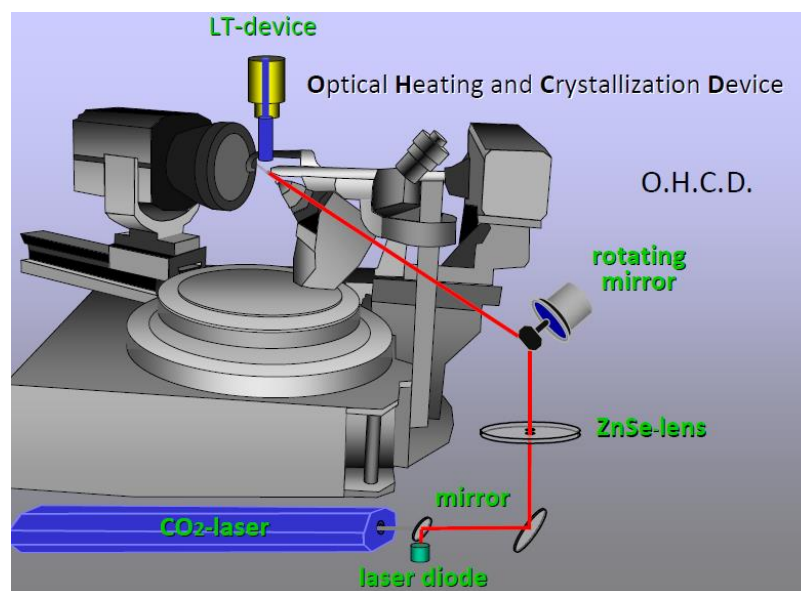


Рисунок 9. Общая схема Optical Heating and Crystallization Device (OHCD) – устройства кристаллизации *in situ*, разработанного и продаваемого группой Роланда Бёзе.

Экспериментальные работы, связанные с проведением кристаллизации *in situ* и последующими рентгеноструктурными исследованиями, позволили собрать большой массив данных. Качество этих данных повышается вместе с развитием аппаратного и программного обеспечения, используемого для исследования дифракции рентгеновского излучения. Ранние эксперименты во многих случаях приводили к очень неточным структурным данным. В некоторых работах и вовсе отсутствует информация о деталях уточнения методом наименьших квадратов (а именно: R-факторы и/или значения погрешностей для атомных координат). С другой стороны, в некоторых недавних исследованиях [30–32] собранных данных оказалось достаточно для определения строения в высоком разрешении и мультипольного уточнения для моделирования функции распределения электронной плотности. Таким образом, весьма проблематично сравнивать длины

связей и углы из более ранних и современных публикаций. По этой причине основное внимание в современных работах уделяется анализу упаковки кристаллов, особенно влиянию коротких межмолекулярных контактов и мотивов упаковки.

1.2. Изучение строения элементоорганических соединений с низкой температурой плавления

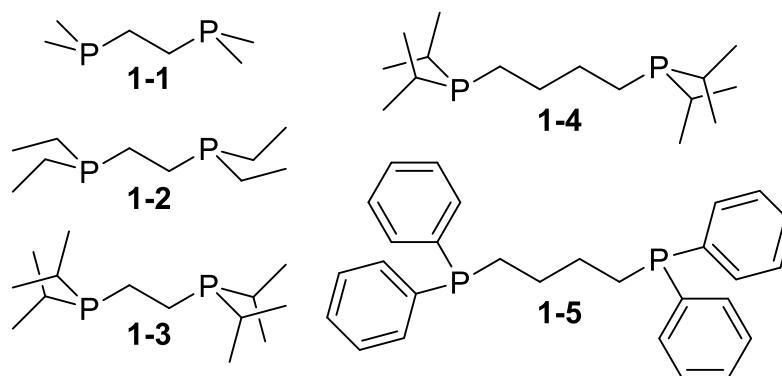
Строение соединений с низкой температурой плавления, как было описано ранее, изучается методом рентгеноструктурного анализа довольно редко. При этом на ранних этапах развития методики кристаллизации *in situ* изучались либо очень простые соединения [20,23,27,33,34], либо соединения, кристаллическое строение которых несет фундаментальную научную информацию [9,10,17–19]. Ниже рассмотрены наиболее значимые работы по изучению кристаллического строения легкоплавких элементоорганических соединений.

1.2.1. Строение легкоплавких элементоорганических соединений (элементы XIV и XV групп периодической системы)

В 1997 году группа Карла Крюгера опубликовала статью со структурами нескольких хелатирующих органофосфинов **1-1** – **1-5** [35]. В своей статье они описали зависимость длин связей P–C от органического заместителя, показывая заметное удлинение этих связей в тех случаях, когда стерические затруднения заместителя увеличиваются. Фактически, длина связей P–C в кристалле трис(трет-бутил)фосфина составляет 1.911(2) Å, а в кристалле трис(бутил)фосфина – 1.844(2) Å [36]. Кроме того, сумма углов C–P–C для всех соединений составляет 303(3)°, за исключением трис(трет-бутил)фосфина, угол C–P–C которого равен 322.3(3)°. Для определения кристаллической структуры авторы выращивали кристаллы соединений *in situ* на дифрактометре. Для зонной плавки использовался сфокусированный ИК-лазер. Это было необходимо, поскольку соединения **1-1** и **1-4** плавятся около 0 °С, а образующиеся кристаллы нестабильны, поэтому их трудно перенести на дифрактометр. Остальные соединения (**1-2** и **1-3**) плавятся при температурах от –50 до –20 °С. Соединение **1-5** плавится выше комнатной

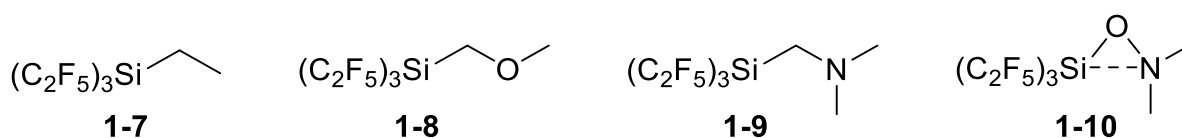
температуры, тем не менее для получения более качественных монокристаллов авторы также использовали методику кристаллизации *in situ*.

Ряд соединений, исследованных в статье, представляет собой органофосфины, содержащие две или четыре группы CH_2 между атомами фосфора. Авторы поясняют, что соединения с нечетным числом метиленовых групп не образуют кристаллических фаз при охлаждении. В кристаллической упаковке всех исследованных соединений неподеленные пары электронов атомов фосфора смотрят точно в противоположных направлениях, тогда как в случае трех звеньев линкера они, вероятно, будут смотреть либо в одном направлении, либо ортогонально.



В кристаллической упаковке соединений **1-1** – **1-5** отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия. Молекулы этих соединений связаны взаимодействиями $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{C}\cdots\text{H}$. Неподеленные электронные пары атомов фосфора не участвуют в каких-либо заметных межмолекулярных взаимодействиях в кристаллах **1-3** и **1-4**. Напротив, в кристалле соединения **1-5** авторы [35], исходя из анализа распределения деформационной электронной плотности, обнаружили взаимодействие неподеленных пар электронов атомов фосфора с фенильной группой соседней молекулы. Авторы статьи считают, что упомянутое выше взаимодействие, наряду с взаимным стерическим влиянием фенильных групп, является результатом sp^3 -гибридизации атомов фосфора. В свою очередь, можно предположить, что это приводит к уплотнению кристаллической упаковки.

В 2015 г. синтезировано фосфор-кремнийсодержащее соединение $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{t-Bu})_2$ (соединение **1-6**), содержащее фрустрированную пару Льюиса [37], и определена его кристаллическая структура. Молекула не образует заметных



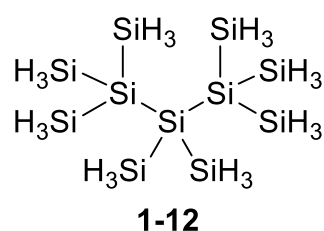
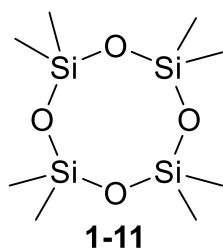
Кристаллическая упаковка соединений **1-7** – **1-10** стабилизируется в основном за счет слабых водородных связей $\text{H}\cdots\text{F}$ и взаимодействий $\text{F}\cdots\text{F}$. Межатомные расстояния межмолекулярных взаимодействий $\text{F}\cdots\text{F}$ лишь немного (не более чем на 0.15 \AA) меньше суммы соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Единственным исключением является структура соединения **1-10**, где взаимодействия $\text{F}\cdots\text{F}$ сильнее: некоторые расстояния $\text{F}\cdots\text{F}$ короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов более чем на 0.2 \AA . Однако взаимодействия $\text{F}\cdots\text{F}$ усиливаются из-за разупорядочения одной из пentaфторэтильных групп. Это согласуется с тем фактом, что энергия кристаллической решетки соединений **1-7** – **1-9** изменяется в очень узком диапазоне и практически не зависит от состава.

Чтобы установить присутствие взаимодействия $\text{Si}-\text{N}$ ($\text{Si}-\text{O}$), результаты рентгеноструктурного эксперимента сравнивали с результатами квантово-химических расчетов (B3LYP/6-31G(d,p), PBE0/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ). По мнению авторов, только теория уровня MP2/cc-pVTZ позволяет аппроксимировать экспериментальные значения расстояния $\text{Si}\cdots\text{N}$ для $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiONMe}_2$. Экспериментально полученное расстояние $\text{Si}\cdots\text{N}$ на 0.03 \AA меньше, чем рассчитанное методом MP2, и на 0.42 \AA и 0.35 \AA соответственно меньше расстояния, рассчитанного методами B3LYP и PBE0. Если метиленовая группа между атомами кремния и азота существовала, взаимодействия $\text{Si}-\text{N}$ обнаружено не было; поэтому разница между экспериментом и расчетом была незначительной.

Для объяснения природы взаимодействия $\text{Si}-\text{N}$ соединение **1-10** исследовали методом газовой электронографии. Эта молекула конформационно гибка, и барьер вращения вокруг каждой отдельной связи невелик. Для оценки конформационной гибкости соединения **1-10** в газовой фазе экспериментальная функция радиального распределения межатомных расстояний сравнивалась с набором межатомных расстояний, полученным из расчетов методом молекулярной динамики. R-факторы сходимости радиального распределения, полученные методом молекулярной

динамики, не превышают 5.2%. Конформация, функция радиального распределения которой воспроизводится наиболее точно (4.0%), не содержит короткого контакта $\text{Si}\cdots\text{N}$. Таким образом, этот контакт обнаруживается только в кристаллической среде и, вероятно, вызван стерическим напряжением в кристалле.

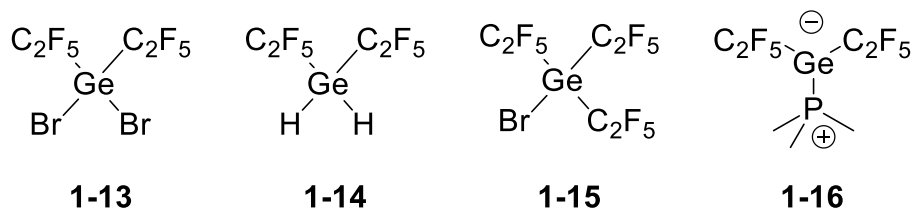
В 1955 г. была установлена структура низкотемпературной фазы октаметилциклотетрасилоксана (D4, соединение **1-11**) [39]. Это соединение кристаллизуется при 17.5 °C и имеет фазовый переход при -16.3 °C [39,40]. В низкотемпературной фазе молекулы образуют тетрагональную элементарную ячейку (пространственной группа $P4_2/n$, $a = b = 16.10 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c = 6.47 \pm 0.01 \text{ \AA}$). В низкотемпературной фазе молекулы находятся в конформации псевдокресла. Для высокотемпературной фазы удалось определить только пространственную группу ($I4_1/n$) и параметры ячейки. Авторы сообщают, что параметры элементарной ячейки a и b при фазовом переходе изменяются незначительно ($\pm 0.02 \text{ \AA}$), а параметр c изменяется от 6.47 до 6.83 Å.



В 2017 году был получен и изучен 2,2,3,3,4,4-гексасиллпентасилан (**1-12**) [41]. Для определения его кристаллической структуры использовался метод кристаллизации *in situ* с применением зонной плавки при перекристаллизации. Зонная плавка кристалла в капилляре проводилась с использованием медной проволоки в качестве внешнего нагревательного элемента.

В 2016 году была опубликована серия работ, посвященных синтезу и свойствам перфторэтилзамещенных германийорганических соединений [42–44]. В этих работах изучались некоторые физико-химические свойства соединений, такие как колебания в ИК-спектре и упаковка кристаллов. Четыре из восьми соединений, а именно $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeBr}_2$ (**1-13**), $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GeH}_2$ (**1-14**), $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{GeBr}$ (**1-15**) и $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{GePMe}_3$ (**1-16**), при комнатной температуре являются жидкостями. Для

определения структуры их кристаллических фаз методом рентгеноструктурного анализа эти образцы кристаллизовали *in situ*.



Дальнейшее изучение кристаллических структур всех четырех соединений показало, что соединения **1-13** и **1-15** имеют похожие межмолекулярные контакты, но разные мотивы упаковки. В кристалле молекулы **1-13** образуют стопки в квадратной упаковке (Рисунок 10). Кристаллы **1-14** и **1-16** образуют слоистые структуры. Слои в кристалле соединения **1-14** идентичны и состоят из молекул в *транс*-конформации полностью. Взаимодействия между слоями в кристалле **1-15** чередуются: с одной стороны слоя присутствуют только контактами F...F, в то время как с другой стороны слоя структурообразующими становятся взаимодействия F...Br (Рисунок 10, справа).

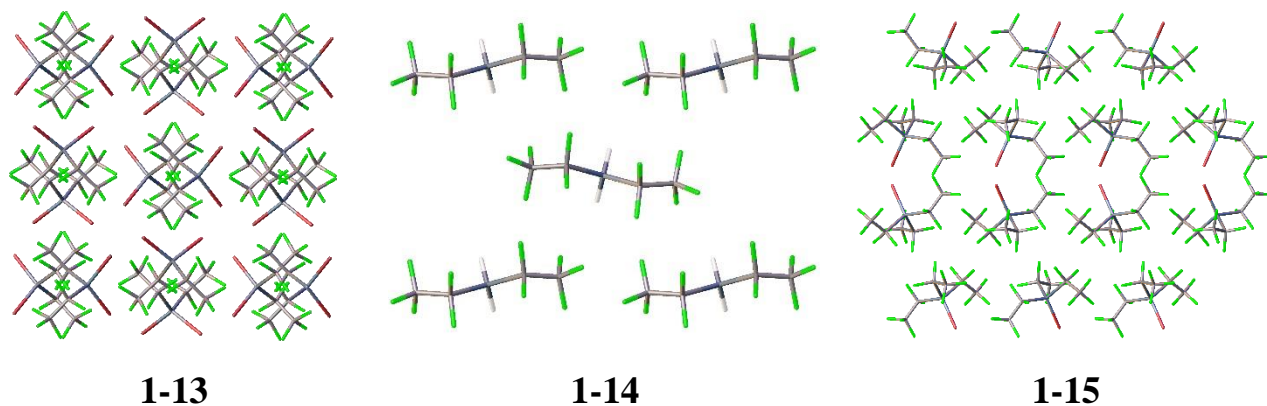
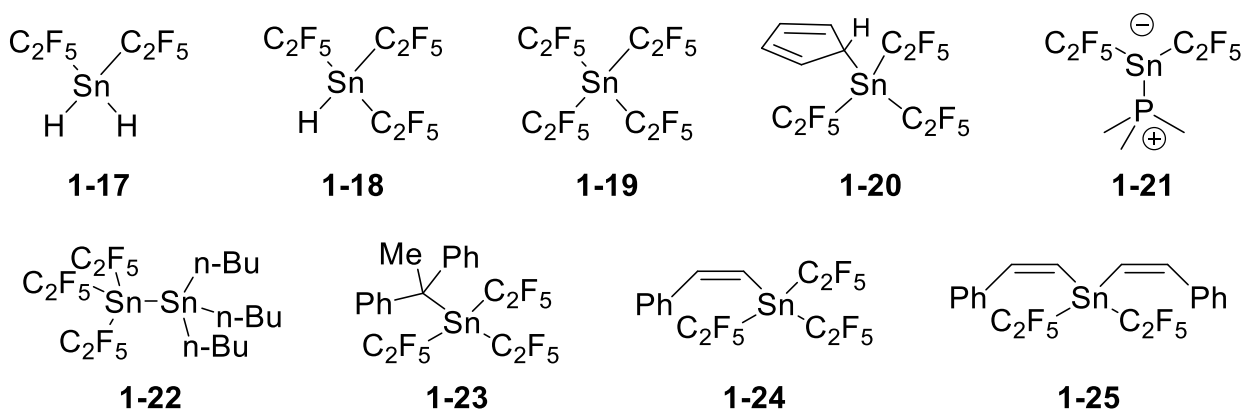


Рисунок 10. Кристаллические упаковки соединений **1-13** – **1-15**.

Атом германия в соединении **1-16** формально трехвалентен и имеет неподеленную электронную пару. В результате, неподеленная электронная пара атома германия участвует в межмолекулярном взаимодействии C–H...Ge с метильной группой у атома фосфора. Расстояние C...Ge равно 3.1793(6) Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.31 Å). Длина связи Ge–P составляет всего 2.3989(16) Å, что всего на 0.14 Å больше суммы ковалентных радиусов (2.27 Å). В остальном кристалл этого соединения не сильно отличается от

структуры соединения **1-14**: структурообразующими взаимодействиями являются контакты $\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{F}$.

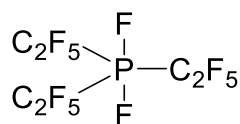
Все вышесказанное также относится и к ряду оловоорганических соединений **1-17** – **1-25**. Кристаллическое строение данных легкоплавких соединений было изучено научной группой Хоге [45–49]. Некоторые из этих соединений являются прямыми аналогами ранее представленных германийорганических соединений (например, **1-17** аналогичен **1-14** или **1-21** аналогичен **1-16**). В кристаллах этих соединений преобладают слабые взаимодействия $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{F}$.



Отдельно стоит выделить соединение **1-22**, содержащее сильно поляризованную связь Sn-Sn . Длина связи составляет 2.8096(10) Å. Углы между перфторированными группами находятся в интервале $95.1(4) - 103.2(4)^\circ$. В то же время углы между бутильными заместителями составляют $113.1(4) - 114.7(4)^\circ$. В результате такого искажения на атомах олова стабилизируются заряды. Интересно, что в кристаллах **1-20** и **1-23** ароматические системы не участвуют в стекинг-взаимодействии. В то же время в кристалле **1-25** присутствует стекинг, причем исключительно внутримолекулярный. Межмолекулярное взаимодействие, напоминающее стекинг, присутствует в кристалле **1-24**: *p*-орбиталь этиленового атома углерода повернута в сторону фенильного кольца соседней молекулы.

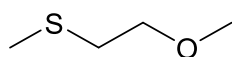
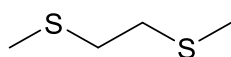
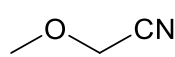
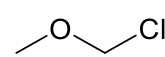
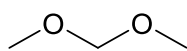
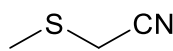
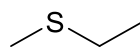
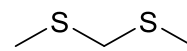
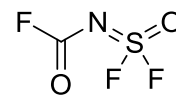
Другой интересный результат команды Хоге был опубликован в Европейском журнале неорганической химии [50]. Работа посвящена изучению различных тризамещенных фосфинов, ди- и трифторфосфатов. Были получены соединения с акцепторными заместителями, такими как пентафторэтил, пентафторфенил и тетрафторпиридил.

Наиболее интересным примером является кристалл соединения $(C_2F_5)_3PF_2$ (**1-26**), в котором молекулы связаны только контактами $F \cdots F$. В этом случае атомы фтора группы PF_2 не участвуют в заметных межмолекулярных взаимодействиях. Межатомное расстояние в единственном значимом взаимодействии $F \cdots F$ с участием групп PF_2 составляет $2.995(7) \text{ \AA}$ (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов равна 3.31 \AA).

**1-26**

1.2.2. Строение легкоплавких сероорганических соединений.

В 1998 году была опубликована работа, посвященная изучению кристаллического строения 1-метокси-2-(метилтио)этана (ММТЕ, соединение **1-27**) и 1,2-бис(метилтио)этана (ВМТЕ, соединение **1-28**) [51]. Кристаллы этих соединений были выращены методом кристаллизации *in situ* при температуре на 10 градусов ниже точки плавления. В этом случае перекристаллизация проводилась путем частичного плавления поликристаллического образца. Авторы отмечают, что основной проблемой этого метода выращивания кристаллов является возможность случайного расплавления всего образца.

**1-27****1-28****1-29****1-30****1-31****1-32****1-33****1-34****1-35**

Связь молекул в кристаллах соединений **1-27** и **1-28** обусловлена в основном слабыми диполь-дипольными взаимодействиями атомов метильного водорода с неподеленными электронными парами атомов серы или кислорода. Кристаллы относятся к пространственным группам $P2_1/n$ (для ММТЕ **1-27**) и $P2_1/c$ (для ВМТЕ **1-28**). Авторы отмечают, что в обеих кристаллических упаковках молекулы находятся в практически идентичных конформациях. Действительно, торсионные

углы S–C–C–S и O–C–C–S равны 180 и 178°, а углы C–[S/O]–C–C составляют 71 и 79° для соединений **1-27** и **1-28** соответственно.

Для определения относительной устойчивости возможных конформаций были выполнены квантово-химические расчеты. Согласно этим расчетам, SC–CS-*транс*-конформер более устойчив, чем *гош*-конформер, а CS–CC-*гош*-конформер более устойчив, чем *транс*-конформер. Основываясь на температурах плавления этих соединений и температуре плавления 1,2-диметоксиэтана (DME), авторы предполагают, что кристалл VMTE, который имеет самую высокую точку плавления, является наиболее стабильным среди них. Это также подтвердили квантово-химические расчеты и эксперименты по выращиванию кристаллов из бинарных смесей этих соединений. Кристаллы **1-28** были выращены из смесей VMTE: MMTE = 1: 1 и VMTE: DME = 1: 1.

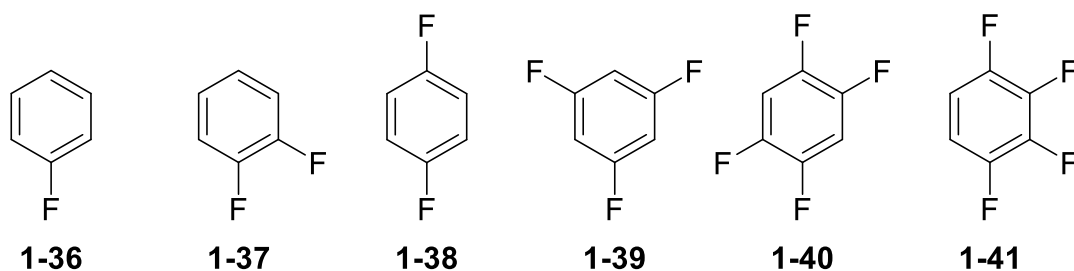
В 1999 г. те же авторы опубликовали статью, в которой сравнили кристаллические структуры соединений с общей формулой XCH₂OCH₃ (X = CN (**1-29**), Cl (**1-30**), OCH₃ (**1-31**)) и XCH₂SCH₃ (X = CN (**1-32**), CH₃ (**1-33**), OCH₃ (**1-34**)) [52]. По результатам квантовохимических расчетов (MP2/6-31G*) *гош*-конформация более выгодна, чем *транс*-конформация. Вероятно, это связано с наличием сильного аномального эффекта. В этом случае *гош*-конформация, реализованная в кристалле, становится наиболее выгодной для изолированной молекулы.

Цианид дифторсульфениламида представляет собой конформационно гибкое соединение из-за наличия затрудненного вращения вокруг формально двойной связи S=N. Чтобы исследовать конформационную гибкость этого соединения, был проведен эксперимент по дифракции электронов в газе [53]. Позже была установлено [54] строение родственного соединения ((фторформил)имидосульфурилдифторид, **1-35**). Выявлено, что соединение **1-35** находится в антиперипланарной-синперипланарной конформации. Для выявления относительной стабильности возможных конформаций были выполнены квантово-химические расчеты (HF/6-31+G*, B3LYP/6-31+G*, B3LYP/6-311+G* и MP2/6-311+G*). Наименьшей энергией при комнатной температуре обладает

антиперипланарно-синперипланарная конформация. Исходя из оценки по распределению Больцмана, в данной конформации должно находиться 69-80% молекул при комнатной температуре. Доля синклиналино-синперипланарной конформации составляет 12–23% молекул, а доля остальных конформаций чрезвычайно мала.

1.2.3. Строение легкоплавких галогеноорганических соединений.

Позже были охарактеризованы межмолекулярные взаимодействия в кристаллах частично фторированных бензолов **1-36** – **1-41** [55]. Предметом исследования были моно-, *орто*- и *пара*-ди-, три-, тетра- и пentaфторбензолы, а также *пара*-галогензамещенные фторбензолы. Поскольку все эти соединения имеют низкие температуры плавления (от 225 до 277 К), для выращивания кристаллов использовали метод кристаллизации *in situ*. Для зонной плавки использовался ИК-лазер.



В кристалле монофторбензола **1-36** основным типом межмолекулярного взаимодействия является слабая водородная связь C–H...F. В то же время наблюдалось присутствие взаимодействий C–H...π и F...F. По мнению авторов, наличие этих взаимодействий делает кристаллическую упаковку фторбензола сходной с упаковкой в $\text{Pu} \cdot \text{HF}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ и PhCN . Интересно отметить, что кристаллические упаковки фторбензола и хлорбензола существенно различаются, в то время как кристаллы фторбензола и бензонитрила изоструктурны (если не учитывать фтор- и цианогруппы). В структурах дифторбензолов молекулы упакованы слоями. Молекулы в слоях *орто*-дифторбензола **1-37** взаимодействуют друг с другом за счет слабых водородных связей C–H...F и стэкинг-взаимодействий. В то же время взаимодействие между слоями происходит за счет взаимодействия неподеленных пар атомов фтора с π-системой бензольных колец

(F... π). Напротив, в кристалле *para*-дифторбензола **1-38** слои образуются только за счет слабых водородных связей. Никаких взаимодействий с участием π -системы бензольного кольца не наблюдалось. В свою очередь, слои связываются друг с другом посредством стэкинга и диполь-дипольных взаимодействий фенильных колец. Авторы отмечают явную связь между кристаллической упаковкой 1,4-бензохинона и *para*-дифторбензола, что свидетельствует о сходном электронном строении этих молекул. Кроме того, кристаллы этих соединений изоструктурны (параметры ячеек и пространственные группы совпадают).

Кристаллическая упаковка трифторбензола **1-39** псевдогексагональна. Авторы [55] проводят четкую аналогию с упаковкой 1,3,5-триазина [56,57]. В обоих случаях имеется электрофильный атом водорода, взаимодействующий с двумя электронными парами соседних молекул, что позволяет предсказать структуру «гексагональной ячейки».

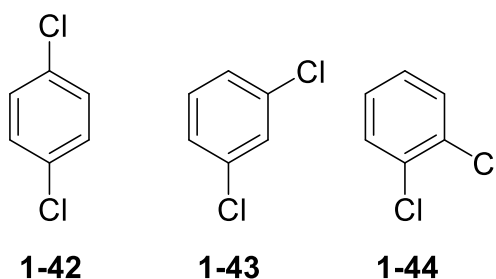
Кристаллическая упаковка тетрафторбензолов сильно различается. Кристаллическая структура 1,2,4,5-тетрафторбензола **1-40** аналогична структуре тетразина [58]. В этих структурах молекулы в одном слое связаны диполь-дипольными взаимодействиями между атомами водорода и неподеленными парами соседней молекулы. 1,2,3,4-тетрафторбензол **1-41** кристаллизуется в двух полиморфных модификациях. Первый полиморф выращивали при температуре 123 К, близкой к температуре плавления, а второй кристаллизовали при температуре 195 К из системы толуол:пентан (1:3). Взаимодействия типа C–H...F вносят большой вклад в энергию стабилизации обоих полиморфов. В первом полиморфе молекулы образуют стэкинг-взаимодействия между слоями. Во втором случае существует еще один мотив из-за такого типа скрепления: пары молекул повернуты друг относительно друга на угол почти 90° и чередуются в шахматном порядке. Аналогичная упаковка наблюдается и в кристалле пентафторбензола. Однако диполь-дипольные взаимодействия слабеют с уменьшением количества атомов водорода.

В результате, авторы пришли к выводу, что кристаллическая упаковка определяется наличием акцепторных атомов фтора. Тип же упаковки зависит не

только от соотношения атомов водорода и фтора, но и от их взаимного расположения.

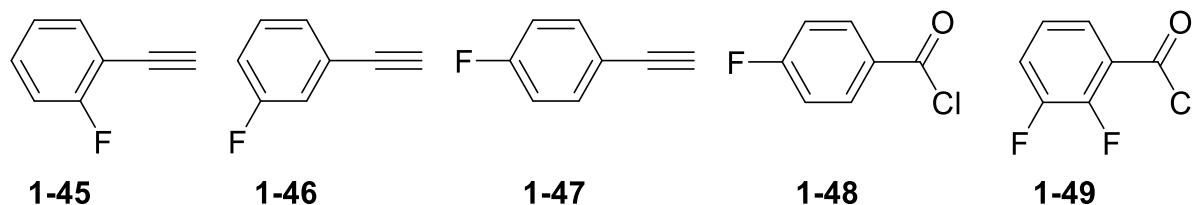
Пара-дихлорбензол **1-42** существует в форме трех полиморфов: α (**1-42a**), β (**1-42b**) и γ (**1-42в**). Количество укороченных контактов Cl \cdots Cl (менее 3.9 Å) увеличивается с трех в β -полиморфе до четырех в α -полиморфе и пяти в γ -полиморфе, что соответствует последовательности фазового перехода при охлаждении образца [59,60]. Проведенный нами расчет энергии упаковки CE–HF/3-21G (подробнее в разделе 2.6) предсказывает, что γ -полиморф является наиболее стабильным. При этом энергии α - и β -полиморфов различаются незначительно (на 0.71 ккал/моль), а последний более стабилен.

В 2001 году были выращены кристаллы дихлорбензолов **1-43** и **1-44** методом *in situ* [61]. Для прогнозирования устойчивости исследованных кристаллических структур были выполнены расчеты, включающие компьютерный поиск наиболее термодинамически устойчивых модификаций (силовое поле UNI [62]). Полученные в результате компьютерного поиска структуры сравнивались с результатами рентгеноструктурных экспериментов, проведенных при температурах 100 и 220 К для *орто*- (**1-44**) и *мета*-дихлорбензолов (**1-43**). Параметры наиболее термодинамически устойчивых кристаллических ячеек, полученные из расчета, в целом, согласуются с экспериментальными для всех фаз. Единственным исключением является β -полиморф *пара*-дихлорбензола (**1-42b**), для которого предсказанные параметры элементарных ячеек заметно отличаются от экспериментальных.



В 2011 году Дезираджу с коллегами сравнили кристаллические структуры фенилацетилена и его монофторированных производных [63]. Для каждого из 2- и 3-фторзамещенных производных фенилацетилена (**1-45** и **1-46** соответственно)

определено наличие двух кристаллических фаз. Орторомбическая фаза **1-45a** (форма 1) кристаллизуется в орторомбической ячейке (пространственная группа $Pna2_1$). Молекулы в этой фазе разупорядочены таким образом, что соотношение заселенностей атомов фтора на одной или другой стороне ацетиленового фрагмента составляет приблизительно 1:4. В этой фазе происходит взаимодействие терминального атома водорода ацетиленового фрагмента с π -системой ацетиленового фрагмента соседней молекулы, а также присутствуют неклассические водородные связи типа $C-H \cdots F$. Благодаря этим взаимодействиям в кристаллической упаковке присутствует зигзагообразный мотив молекул вдоль оси c (Рисунок 11). В полиморфе **1-45a** присутствуют два типа слабых водородных связей $C-H \cdots F$: в первом случае в связывании участвует атом водорода ацетиленового фрагмента, а во втором – атом водорода фенильного кольца. Полиморф **1-45b**, полученный путем медленного охлаждения жидкости в капилляре, кристаллизуется в пространственной группе $P2_1$. В кристаллической упаковке этого полиморфа взаимодействие терминального атома водорода ацетиленового фрагмента с π -системой ацетиленового фрагмента соседней молекулы также присутствует, но в отличие от **1-45a**, атомы водорода только фенильного фрагмента участвуют в образовании слабой водородной связи $C-H \cdots F$.



Оба полиморфа (3-фторфенил)ацетилена **1-46** (формы 1 (**1-46a**) и 2 (**1-46b**)) являются моноклинными, но для них характерны совершенно разные объемы элементарных ячеек и пространственные группы. Фактически симметрия в полиморфе **1-46a** соответствует центросимметричной пространственной группе $P2_1/n$, а элементарная ячейка содержит три симметрично-независимые молекулы. Атом водорода ацетиленового фрагмента только одной молекулы образует водородную связь $C-H \cdots F$. В двух других молекулах тот же терминальный атом водорода взаимодействует с π -системой ацетиленового фрагмента другой

молекулы. В кристалле **1-466**, как и в кристалле **1-456**, наблюдается зигзагообразный мотив упаковки (Рисунок 12).

(*Para*-фторфенил)ацетилен **1-47** состоит из слоев, в которых молекулы связаны водородными связями между терминальным атомом водорода ацетиленового фрагмента и атомом фтора соседней молекулы по одному направлению и за счет π -стекинга в другом направлении. Слои взаимодействуют между собой за счет слабых водородных связей $C-H \cdots H-C$. В результате основным мотивом упаковки кристаллов для *орто*- и *мета*-фторзамещенных фенилацетилена является зигзагообразное взаимодействие ацетиленовых фрагментов, а для *пара*-замещенных – стэкинг.

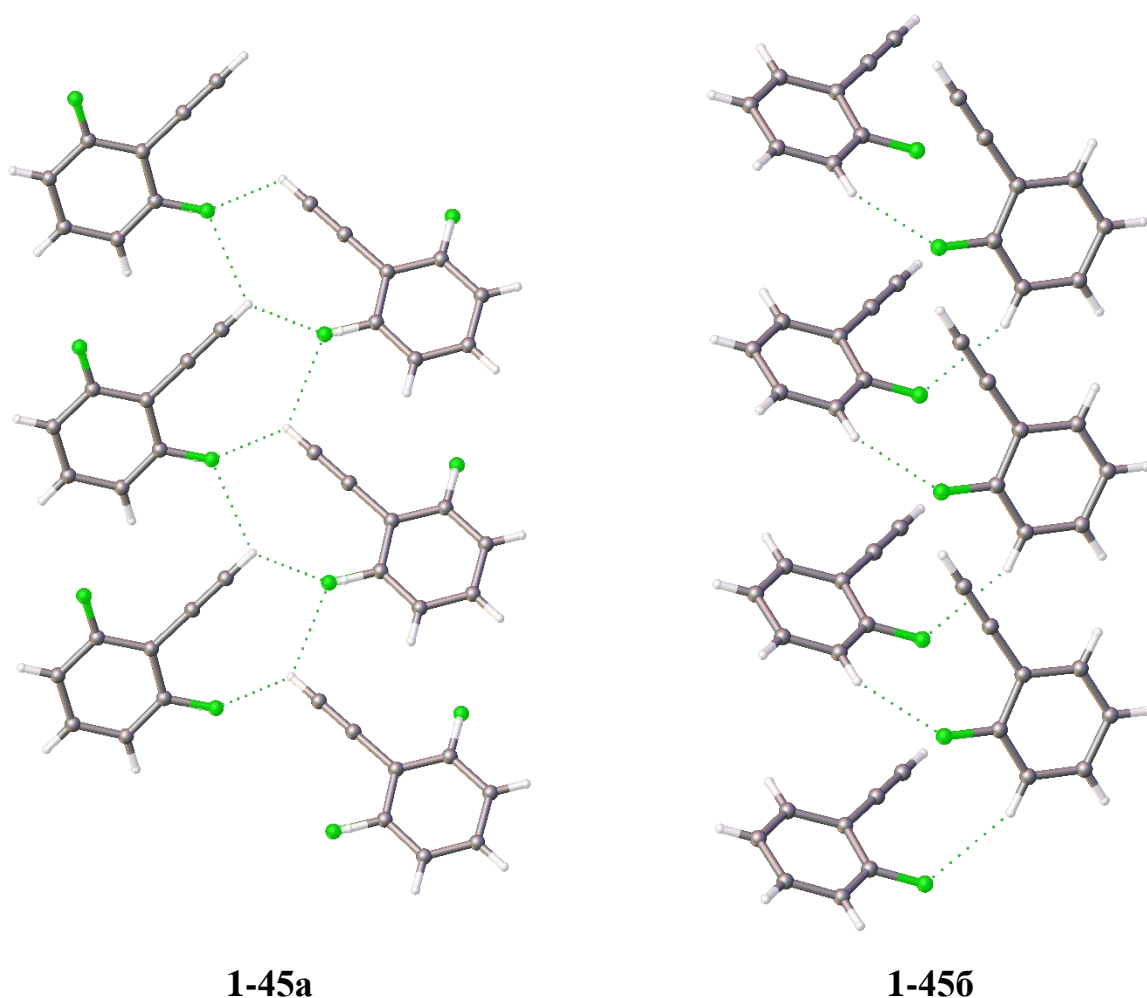


Рисунок 11. Кристаллическая упаковка α - (**1-45a**) и β -фазы (**1-456**) (*орто*-фторфенил)ацетилена.

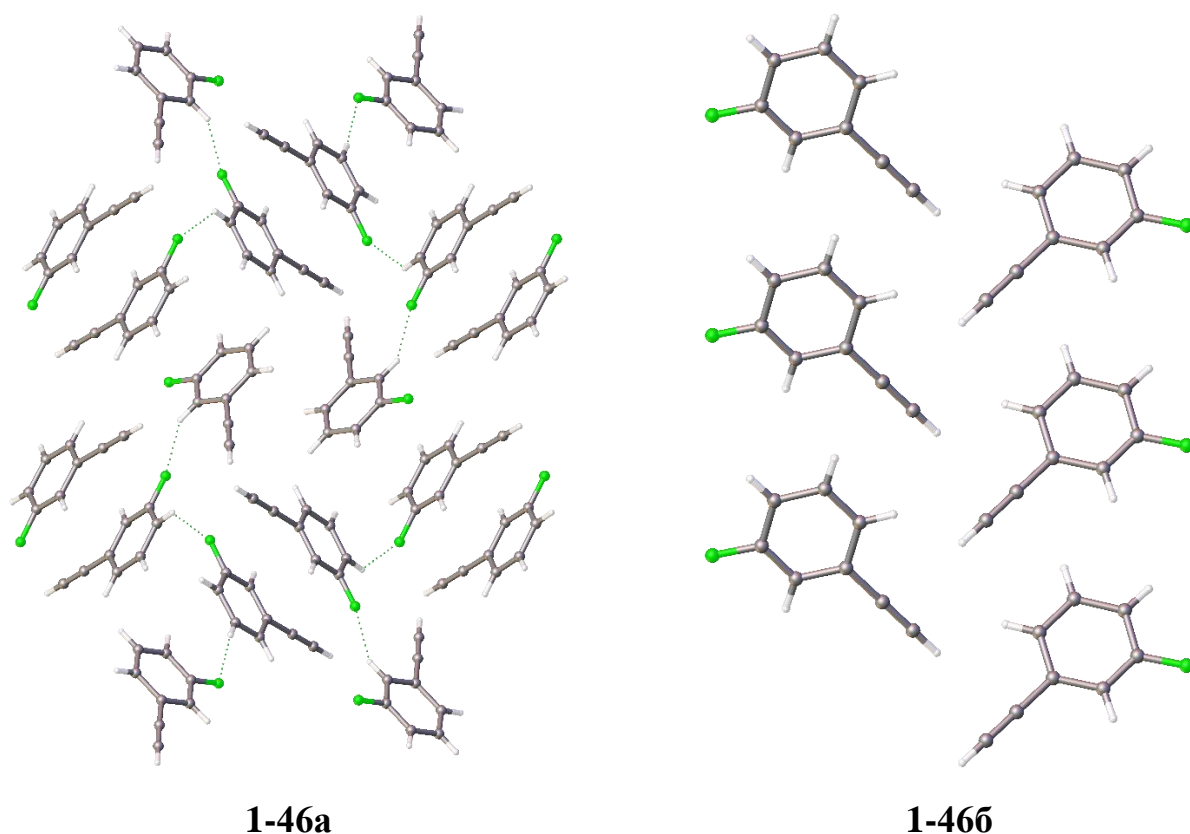


Рисунок 12. Кристаллическая упаковка α - (**1-46a**) и β -фазы (**1-46b**) (*мета*-фторфенил)ацетилена.

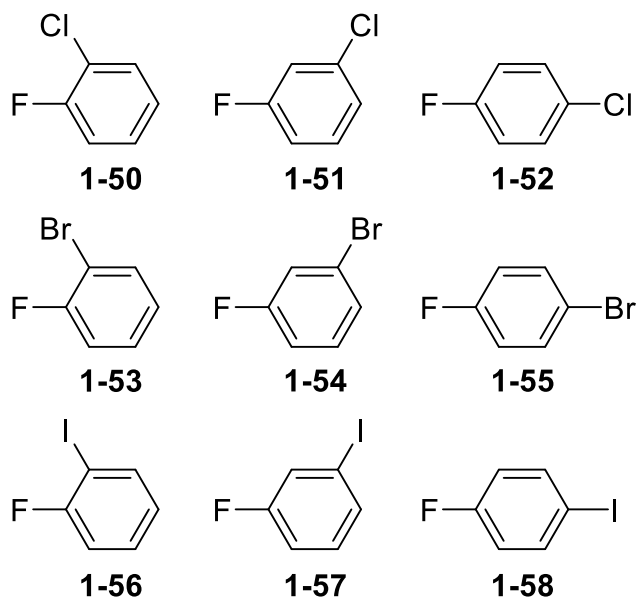
Известно, что взаимодействия между галогенами обычно образуются из-за наличия σ -дырки одного атома, которая взаимодействует с электрононасыщенным «поясом» другого атома [64]. Дезираджу в своей работе описывает распространённые взаимодействия *цис-транс*-геометрии и *L*-геометрии [65]. Интересными примерами кристаллов, в которых структурообразующими взаимодействиями выступают галогеновые связи, являются 4-фторбензоилхлорид (**1-48**) и 2,3-дифторбензоилхлорид (**1-49**) [57]. Взаимодействия $F \cdots Cl$ в этих кристаллах относятся ко второму типу галогеновых связей по Дезираджу (*L*-геометрии). Следует отметить, что в этих кристаллах донорами и акцепторами галогенной связи выступают разные атомы. В кристалле полиморфа **1-48a** атом фтора является донором галогеновой связи, а атом хлора выступает в роли акцептора, в то время как в кристалле **1-49** наблюдается обратная ситуация. В обоих кристаллах кислород участвует в образовании двух водородных связей с *орто*- и *мета*- или *мета*- и *пара*-атомами водорода. Вторым атомом фтора (*мета*-фтор) в

кристалле **1-49** образует водородную связь с *мета*-атомом водорода соседней молекулы, а в кристалле **1-48a** водородная связь образована *орто*-атомом водорода с единственным атомом фтора. Таким образом, авторы пришли к выводу, что атом хлора ацилхлоридной группы может действовать как в качестве донора, так и акцептора галогеновой связи.

Два года спустя те же авторы опубликовали статью, в которой описали метастабильную фазу **1-48b**, образовавшуюся при кристаллизации **1-48** [66]. Фаза **1-48b** относилась к той же пространственной группе и характеризовалась аналогичным слоистым типом упаковки. В этой работе авторы сравнили конформации молекул в кристаллических фазах с рассчитанными для газовой фазы. Расположение молекул внутри слоев почти одинаково для обоих полиморфов. Однако, в метастабильной фазе **1-48b** фенильные кольца молекул образуют упаковку «паркетного» типа, тогда как в ранее исследованной фазе **1-48a** фенильные кольца молекул параллельны плоскостям слоев. Кроме того, слои сдвинуты друг относительно друга. В слоях обеих фаз наблюдаются существенные различия в длине галогенной связи $C1 \cdots F$ (3.153 Å для формы **1-48a** и 3.283 Å для формы **1-48b**). Это связано с наличием лестничной конструкции. По мнению авторов, кристаллы фазы **1-48b** постепенно переходят в фазу **1-48a**. Более того, кристалл можно представить как комбинацию доменов обеих фаз в процессе эксперимента.

Авторы провели анализ молекулярных поверхностей Хиршфельда (в программе CrystalExplorer, версия 3.1, [67–70]) для обеих кристаллических структур. Выяснилось, что основной вклад в поверхность Хиршфельда вносят водородные связи $C-H \cdots O$, $C-H \cdots F$ и $C-H \cdots Cl$. Тем не менее, стэкинг ароматических циклов также вносит значительный вклад в поверхность фазы **1-48b**, тогда как в стабильной фазе **1-48a** вместо этого наблюдаются π - π взаимодействия между фенильным заместителем и ангидридной группой. Торсионный угол $C-C-C-Cl$ между этими фрагментами молекулы в фазе **1-48b** составляет всего $0.4(8)^\circ$, а в кристалле фазы **1-48a** – $11.6(2)^\circ$. По мнению авторов,

отклонение от плоской конформации в кристалле **1-48a** может быть вызвано образованием более прочной галогеновой связи $F \cdots Cl$.



Позднее была опубликована статья, в которой было проведено сравнение свойств хлор-, бром- и йод-производных фторбензола [71]. Основная цель этой работы состояла в том, чтобы определить влияние типа галогена и его положения на образование и геометрию галогенной связи. Для определения кристаллической структуры соединений методом *in situ* было выращено девять кристаллов. Для *мета*-хлорфторбензола обнаружены две фазы, для всех остальных соединений – только по одной. Молекулы *орто*-хлорфторбензола **1-50** не образуют галогеновых связей, но вместо этого они участвуют в образовании водородных связей и взаимодействий типа $C-H \cdots \pi$. В одной фазе *мета*-хлорфторбензола **1-51a** галогенные связи $Cl \cdots Cl$ находятся в L-геометрии, благодаря чему молекулы образуют зигзагообразные мотивы в кристаллической упаковке. В другой фазе (**1-51b**) галогенные связи не образуются, и все межмолекулярные взаимодействия являются водородными связями. В кристалле *пара*-хлорфторбензола **1-52**, который впервые был описан Бёзе и Дезираджу [55], а затем исследован группой Сары Мастерс [72], наблюдаются зигзагоподобные галогенные связи, как в фазе **1-51a** *мета*-хлорфторбензола. *Орто*-бромфторбензол **1-53** образует зигзагообразные цепи, в которых молекулы связаны взаимодействием $Br \cdots \pi$. Кроме того, в кристалле **1-53** существуют галогенные связи как с фтором, так и с бромом.

Кристалл *мета*-бромфторбензола **1-54** содержит две независимые молекулы, которые образуют единственную галогеновую связь транс-типа. В кристалле *пара*-бромфторбензола **1-55** было обнаружено, что атомы брома взаимодействуют друг с другом через галогенные контакты первого типа, а атомы фтора участвуют только в образовании водородных связей. Аналогичная ситуация наблюдается в кристалле *орто*-иодифторбензола **1-56**, но, в отличие от кристалла **1-55**, галогенные связи $I \cdots I$ образуют зигзагообразный мотив и относятся ко второму типу. Структура *мета*-иодифторбензола **1-57** существенно отличается от описанной выше. Это соединение кристаллизуется в пространственной группе $P2_1$ с пятью независимыми молекулами. Три из них расположены по спирали вдоль винтовой псевдооси 3_1 (Рисунок 13). Молекулы вокруг псевдооси образуют галогенные связи второго типа друг с другом ($\theta_1 \approx 180^\circ$, $\theta_2 \approx 90^\circ$). Оставшиеся две молекулы образуют зигзагообразные структуры на основе галогенных контактов, но ближе к первому типу ($\theta_1 \approx 155^\circ$, $\theta_2 \approx 124^\circ$, Рисунок 13). Структура *пара*-йодифторбензола **1-58**, также ранее изученная командами Бёзе и Дезираджу [55], содержит структурообразующие галогенные связи $I \cdots I$, выстроенные зигзагом, но также присутствуют и галогенные связи $F \cdots I$.

В итоге, структуры кристаллов дигалогенбензола очень похожи друг на друга. Во всех этих соединениях (кроме описанного ранее *пара*-дифторбензола) присутствуют ярко выраженные галогенные связи ($Cl \cdots Cl$, $Br \cdots Br$, $F \cdots I$), которые относятся ко второму типу [65], а ориентации молекул в слоях чередуются. В то же время атомы фтора чаще образуют водородные связи, чем галогеновые. По мнению авторов, это связано с принципом «подобное тянется к подобному», поскольку размеры атомов фтора и водорода близки.

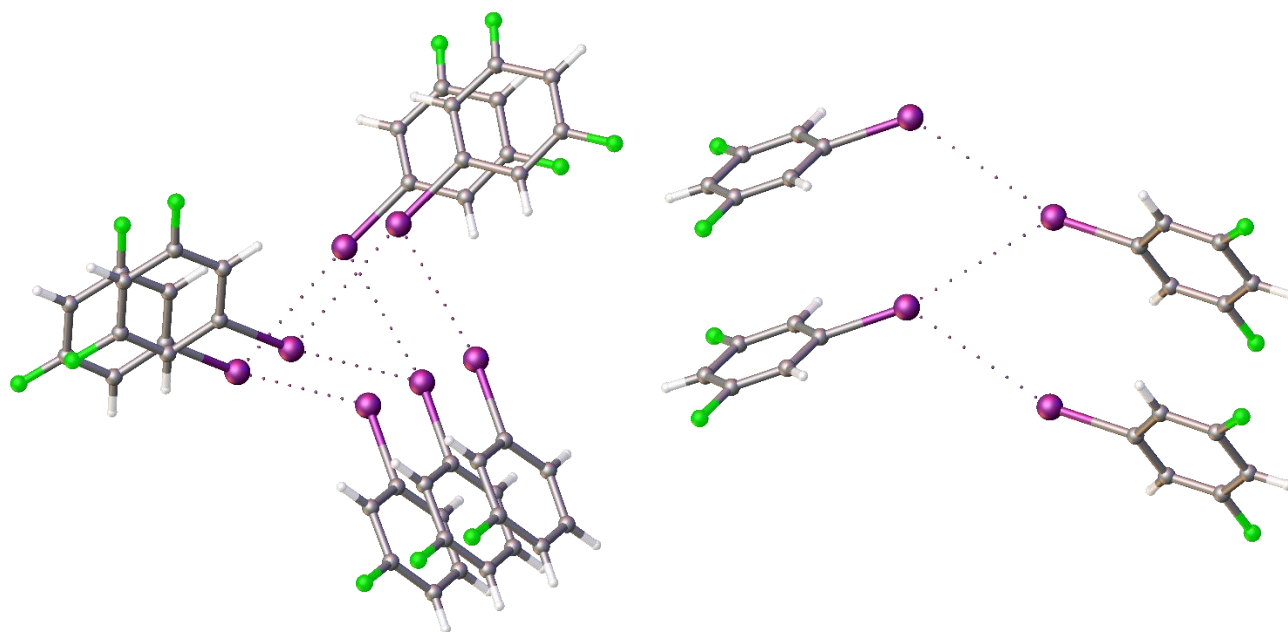
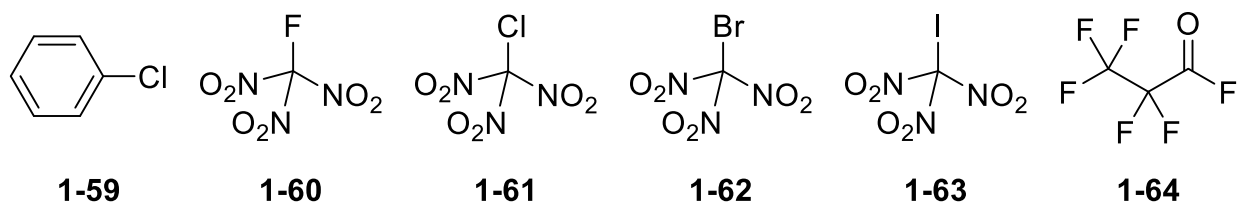


Рисунок 13. Мотивы кристаллической упаковки в кристалле **1-57**.

Была определена кристаллическая структура ряда сокристаллов аминов с галоген-пентафторбензолами, в которых присутствует галогеновая связь [73,74]. Этот тип межмолекулярной связи образуется между атомами брома или йода в C_6F_5I или C_6F_5Br , соответственно, и неподеленной парой электронов атома азота замещенного пиридина или TMEDA. Расстояние $I \cdots N$ в исследованных соединениях составляет в среднем 2.784 \AA , что меньше найденного расстояния $Br \cdots N$ (2.882 \AA). Тем не менее, все эти расстояния намного короче соответствующих сумм Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.53 \AA для $I \cdots N$ и 3.40 \AA для $Br \cdots N$), что определенно указывает на наличие галогеновой связи в каждом изученном кристалле.

В 2015 г. была опубликована структура кристалла хлорбензола **1-59** [75]. Для изучения межмолекулярных взаимодействий авторы провели анализ молекулярной поверхности Хиршфельда для хлорбензола. Расчет показал, что значительная часть поверхности (32.2%) относится к контактам $\pi\text{-C} \cdots \text{H}$. Контакты $\text{H} \cdots \text{H}$ и $\text{H} \cdots \text{Cl}$ составляют 35.1% и 25.9% поверхности Хиршфельда соответственно. Также в кристалле хлорбензола существует зигзагообразный мотив, состоящий из молекул, связанных галогенной связью.



В 2014 году вышла работа, посвященная сравнению структуры галоген-тринитрометанов **1-60** – **1-63**, полученных с помощью газовой электронографии, рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов [76]. Кристаллы фтор- и бром-тринитрометана выращивали *in situ* в капилляре с использованием медной проволоки в качестве нагревательного элемента. Данные по дифракции рентгеновских лучей для хлортринитрометана были взяты из более ранней статьи [77]. Результаты экспериментов по дифракции рентгеновских лучей сравнивались с результатами газовой дифракции электронов. Относительное расположение нитрогрупп в кристалле и в газовой фазе можно описать как «пропеллер». Длины связей C–Hal в кристалле короче, чем в газовой фазе, тогда как для связей C–N наблюдается обратная картина. На основе анализа структурных данных был сделан вывод, что различие в типе атомов галогена практически не влияет на длины связей C–N и углы N–C–Hal в этих соединениях. С другой стороны, торсионный угол нитрогруппы имеет тенденцию увеличиваться с ростом атомного номера галогена. По мере увеличения Ван-дер-Ваальсова радиуса атомов галогена внутри- и межмолекулярные взаимодействия между ними и атомами кислорода нитрогрупп усиливаются. По мнению авторов, внутримолекулярные взаимодействия O···Hal являются вынужденными, в то время как межмолекулярные взаимодействия выгодны и могут рассматриваться как аналоги галогенной связи L-типа. С помощью методов NBO, AIM и IQA авторы рассчитали атомные заряды, атомные объемы и энергии межатомного взаимодействия. IQA был проведен на уровне теории RHF/cc-pVTZ для фтор- и хлорпроизводных и RHF/6-311G(d) для бром- и йодпроизводных. Результаты NBO и AIM согласуются и демонстрируют, что на атоме фтора присутствует отрицательный заряд, а на других галогенах – положительный. В то же время положительный заряд на атомах углерода

уменьшается с увеличением порядкового номера атома галогена. Заряды же на атомах азота и кислорода совершенно не зависят от типа галогена.

В 2016 году была опубликована работа, в которой авторы описали строение кристалла фторангида перфторпропановой кислоты **1-64** ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$) [78]. Структура этого соединения была изучена методами газовой электронографии, ИК, Рамановской и ультрафиолетовой спектроскопии, а также квантово-химическими расчетами (MP2/сс-pVTZ и B3LYP/сс-pVTZ). Соединение **1-64** при комнатной температуре представляет собой летучую жидкость с температурой плавления около 146 К. Для определения кристаллической структуры использовали рентгеноструктурный анализ и кристаллизацию *in situ*. Кристалл выращивали при 144 К, после чего образец медленно охлаждали до 100 К для проведения рентгеноструктурного эксперимента. Было установлено, что все молекулы в кристалле находятся в *gosh*-конформации, а в газовой фазе, согласно результатам газовой электронографии, существует равновесие. Было показано, что только 85(10)% молекул находятся в *gosh*-конформации, а остальные 15(10)% - в *анти*-конформации.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, приведенные в литературном обзоре данные показывают, что метод кристаллизации *in situ* отрывает широкие возможности для изучения соединений с низкой температурой плавления, но по-прежнему является редко применяемым и сложным в практической реализации методом. Научных групп, занимающихся данной проблематикой не так уж и много, тем не менее подобные исследования востребованы, а результаты часто позволяют сделать фундаментальные выводы.

В связи с этим нами было принято решение об изучении, применении и развитии метода кристаллизации *in situ*.

2.1. Создание установки для кристаллизации *in situ*

Первым шагом по изучению строения легкоплавких соединений стала подготовка технического и методологического обеспечения эксперимента. Основываясь на описанных в литературном обзоре работах (см. раздел 1.1), нами была разработана и собрана установка для кристаллизации *in situ*. Решение создать собственную установку было принято на основании следующих факторов:

- Оценочная себестоимость разработки и постройки собственного варианта установки в десятки раз меньше рыночной стоимости ОНСД.
- Полный доступ к спецификации оборудования, возможность свободной модификации и настройки оборудования.

Тем не менее у такого подхода существуют и недостатки, тесно связанные с достоинствами. Несмотря на то, что стоимость ниже, сборка собственного устройства требует больших усилий по проектированию и разработке. Также не стоит забывать о подготовке механической части и калибровке устройства.

Установка реализует зонную плавку кристалла в капилляре. В качестве нагревательного элемента используется нихромовая нить. Нагревательный элемент может перемещаться вдоль капилляра и позиционируется с помощью шагового двигателя. Степень нагрева можно менять с помощью реостата, изменяя силу тока, идущую через нихромовую нить. Сам нагревательный элемент во время

эксперимента должен находиться на небольшом расстоянии (0.5-1 мм) от капилляра и не должен касаться его. Такой подход позволил проводить зонную плавку, исключая вибрации самого капилляра.

Помимо самого шагового двигателя, механическая часть установки состоит из винтовой передачи и системы редукторов. Винтовая передача преобразует вращательное движение в поступательное и используется для позиционирования нагревательного элемента. Редукторы используются с целью уменьшения минимального шага перемещения нагревательного элемента, а также делают движение более плавным.

Помимо механической части установки, была разработана система управления. Данная система состояла из драйвера шагового двигателя, управляющей микросхемы, модулей передачи данных по Bluetooth и управляющих программ.

С целью упрощения и удешевления производства, в качестве управляющей микросхемы была выбрана микросхема Arduino UNO. Управляющая программа работы микросхемы была написана на языке программирования устройств Arduino, который основан на языке программирования C/C++ и прост в изучении. Управляющая программа для управления с компьютера была написана на языке программирования C++ с использованием Windows Forms для повышения удобства конечного пользователя. Команды с компьютера отправлялись через модули беспроводной связи на Arduino, где декодировались и отправлялись на драйвер шагового двигателя (Рисунок 14).



Рисунок 14. Схема передачи команд позиционирования в разработанной нами установке *in situ*.

Так как механическая система способна перемещать нагревательный элемент вдоль вертикальной оси, появилась необходимость либо использовать 4-х круглый гониометр, либо создать головку гониометра, позволяющую вращать капилляр вокруг оси χ . Так как дифрактометров с 4-х круглым гониометром в доступном приборном парке не оказалось, была разработана соответствующая головка гониометра (Рисунок 15).



Рисунок 15. Изготовленная для проведения кристаллизации *in situ* головка гониометра.

В результате, прототип данной установки был успешно создан совместно с сотрудником лаборатории рентгеноструктурных исследований к.х.н. Александром Федоровичем Смольяковым. Благодаря использованию данной установки удалось установить строение кристаллических фаз ряда элементоорганических и органических соединений. Тем не менее для некоторых соединений подход с использованием зонной плавки оказался неприменим. Образующиеся после шоковой заморозки микрокристаллы полностью и необратимо расплавлялись, впоследствии образуя аморфное тело. Было выдвинуто предположение, что внешний нагревательный элемент создает слишком резкий градиент температур, что в случае вязких соединений может препятствовать формированию кристалла. Поэтому, следующим шагом стала разработка методики кристаллизации *in situ* без использования внешнего нагревательного элемента.

В то же время прототип установки кристаллизации *in situ* был доработан и продолжает использоваться для роста кристаллов органических соединений.

2.2. Методика кристаллизации *in situ*

Вторым шагом стала разработка методики, пригодной для кристаллизации *in situ* соединений, обладающих высокой вязкостью в жидком состоянии вблизи температуры плавления. В связи с тем, что при проведении кристаллизации *in situ* с использованием зонной плавки некоторые образцы теряют кристалличность, было принято решение разработать методику кристаллизации без применения зонной плавки. В качестве вспомогательной движущей силы кристаллизации нами было выбрано использование ламинарного течения внутри капилляра.

Первая методика основана на эффекте разворота микрокристаллов вдоль направления ламинарного течения (параллельно длине капилляра). Согласно этой методике, после шоковой заморозки образца в капилляре его снова расплавляют и образовавшиеся пузыри воздуха проводят по капилляру (Рисунок 16). Пузыри перемещаются под действием архимедовой силы вверх по капилляру. Во время движения пузыря микрокристаллы сорбируются на поверхности пузырька, а ламинарное течение разворачивает их вдоль поверхности капилляра. В результате в объеме, где прошел пузырек, микрокристаллы оказываются упорядочены и развернуты вдоль капилляра. При последующей равновесной кристаллизации удастся вырастить один большой монокристалл. Важно отметить, что, даже при шоковой заморозке, образующееся кристаллическое тело, по сути, является монокристаллом (демонстрирует дифракцию монокристалла с высокой мозаичностью или поликристалла с сонаправленными доменами).

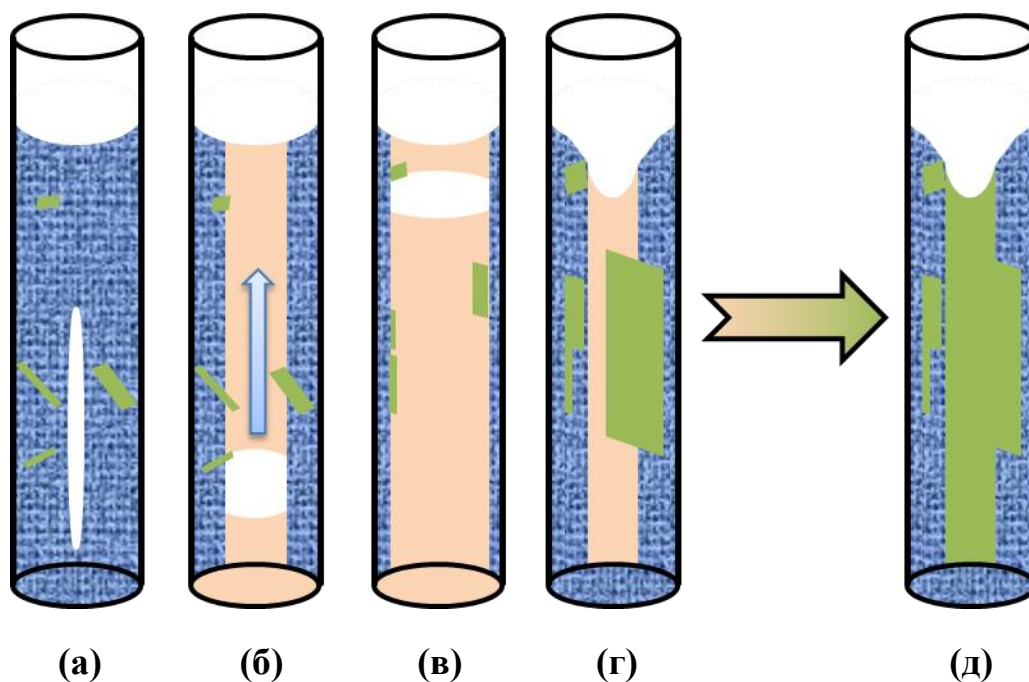


Рисунок 16. Общая схема методики кристаллизации *in situ* посредством проведения пузырька. Основные стадии: шоковая заморозка с образованием внутренних полостей (а), постепенный нагрев до начала движения пузырька (б), поддержание необходимой для проведения пузырька температуры (в), медленное охлаждение (г), финальное состояние внутри капилляра (д). Цветовая схема: зеленый – монокристалльные домены, бежевый – образец в жидком состоянии, синеголубая текстура – поликристаллический образец.

Данная методика, к сожалению, не универсальна. Для ее проведения необходимо, чтобы исследуемое вещество значительно изменяло свой объем при кристаллизации или было способно растворять воздух – в противном случае пузыри воздуха образовываться не будут. Помимо этого, образующиеся пузыри должны иметь достаточно большой диаметр, приближенный ко внутреннему диаметру капилляра, чтобы, по возможности, занимать весь капилляр. В таком случае можно достигнуть образования ламинарного течения строго на стенках, что положительно сказывается на качестве образующегося кристалла. Другим важным фактором выступает вязкость образца. Слишком вязкий образец не сможет перемещаться вдоль стенок капилляра. В результате, при температурах, близких к температуре плавления, жидкость и пузырек будут неподвижны, и вырастить кристалл окажется невозможно.

Таким образом, данная методика не может применяться для проведения кристаллизации широкого круга образцов как основная и универсальная и применима только в совокупности с другими методиками. По этой причине был произведен анализ других подходов для разработки более универсальной методики.

Одна из более широко применимых (универсальных), но трудоемких методик заключается в равновесном растворении и кристаллизации образца при медленном вращении капилляра (Рисунок 17). Согласно этому подходу, при использовании системы охлаждения образца в дифрактометре (холодный азот) можно достигнуть равновесной кристаллизации и плавления кристаллов в капилляре. При этом, во время вращения, кристалл будет расти на охлаждаемой стенке капилляра.

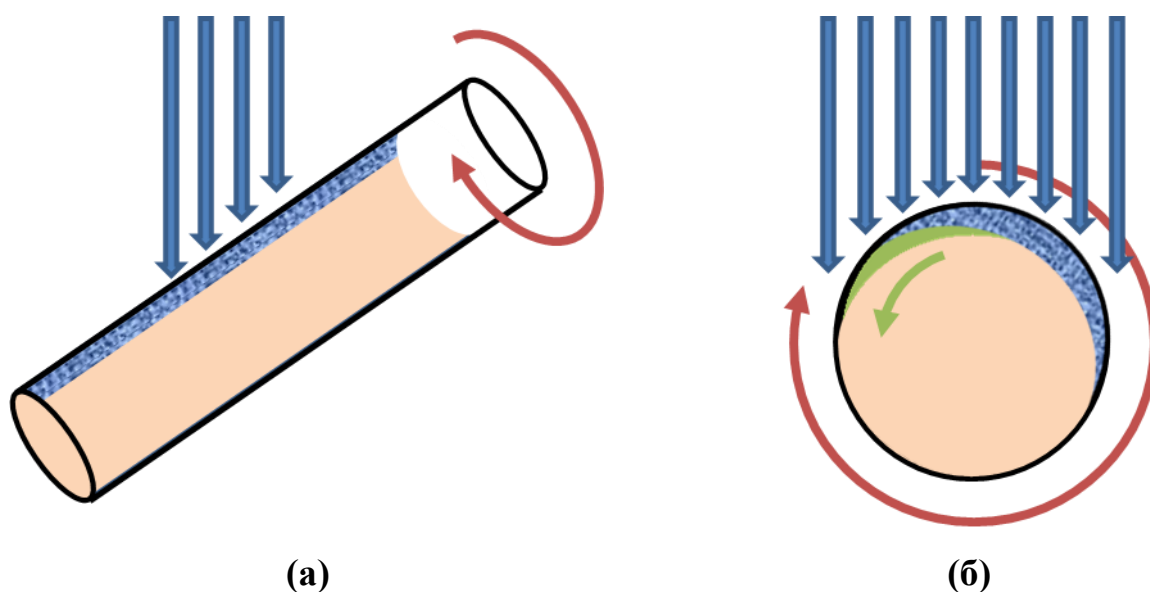


Рисунок 17. Общая схема методики кристаллизации *in situ* посредством вращения капилляра. Вид сбоку (а) и вдоль капилляра (б). Цветовая схема: зеленый – монокристалл, бежевый – образец в жидком состоянии, сине-голубая текстура – поликристаллический образец.

Капилляр должен быть под углом или перпендикулярно охлаждающему потоку, но никак не сонаправлен с ним, так как в этом случае по всему капилляру будет одна и та же температура. В нем (капилляре) с помощью системы охлаждения создаются вертикальный и радиальный градиенты температур. Если подобрать температуру охлаждающего потока равной температуре кристаллизации, можно

достичь эффекта (равновесного) образования кристалла только в верхней части капилляра.

Во время вращения капилляра вертикальный градиент температур внутри него будет сдвигаться относительно закристаллизованной части образца, что будет вызывать постепенный рост кристалла с одной стороны, и его плавление с другой. Так как рост кристалла постоянно происходит в одном и том же направлении, количество разнонаправленных доменов будет постоянно уменьшаться, пока не останется один. После этого можно проводить как равновесную кристаллизацию с неподвижным капилляром, так и шоковую заморозку образца – в любом случае доминирующий кристаллический домен будет только один.

На практике подобрать температуру охлаждающего потока для соблюдения условий равновесного плавления сложно, и намного проще проводить эту методику при крайне медленном охлаждении образца. В результате такого охлаждения кристалл начнет расти и в какой-то момент времени доминирующий домен останется только один. Благодаря тому, что данная методика позволяет параллельно также измерять дифракцию образца, определение «момента» начала равновесной кристаллизации не составляет труда. Обычно для успешной кристаллизации требуется от половины до целого оборота капилляра вокруг своей оси с момента начала роста кристалла.

К сожалению, даже в случае применения этой методики, для роста кристалла, требуется наличие зародыша кристалла или иного центра кристаллизации, поэтому на практике данную методику выгодно проводить с использованием в качестве зародышеобразователя нити или волоса внутри капилляра.

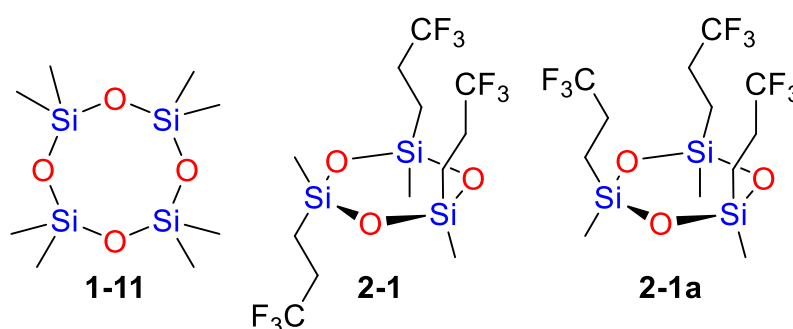
2.3. Изучение строения элементоорганических соединений

В качестве объектов изучения нами были выбраны кремний- и германийорганические соединения, а также галлийорганическая ионная жидкость. Выбранные для изучения соединения помимо того, что являются жидкими при комнатной температуре, также обладают целым рядом свойств, негативно сказывающихся на процессе кристаллизации *in situ*. Среди таких свойств следует

отметить: высокую вязкость, летучесть, склонность к образованию олигомеров (при нагревании) и способность к гидролизу из-за влаги воздуха. Также, многие из представленных ниже соединений склонны образованию аморфных фаз при перекристаллизации с резким перепадом температур (при использовании внешнего нагревательного элемента).

2.3.1. Силоксаны 1-11 и 2-1

Силоксанами называют соединения, содержащие фрагмент Si–O–Si. В данном разделе описываются циклические силоксаны, применяемые как для синтеза полисилоксанов, так и в качестве добавки в различные материалы.



Октаметилциклотетрасилоксан (1-11)

В главе 1.2.1 было рассказано об октаметилциклотетрасилоксане (D4, соединение **1-11**). Данное соединение представляет собой прозрачную жидкость с довольно высокой вязкостью, образует две кристаллические фазы с твердотельным фазовым переходом при $-16.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, как было описано ранее [39,40]. Именно это соединение было выбрано нами для тестирования возможностей прототипа установки кристаллизации *in situ*, так как часть структурных данных о нем уже была известна. Нас интересовало не только изучение строения высокотемпературной фазы, но и изучение пути фазового перехода (об этом подробнее в разделе 2.3.5).

При медленном охлаждении с последующей зонной плавкой соединение **1-11** образовывало аморфную фазу или поликристаллический образец, состоящий из большого числа доменов. С помощью добавления внешнего зародышеобразователя (крошечный кристалл NaCl) удалось значительно уменьшить количество образующихся зародышей кристаллов. После нескольких неудачных попыток нам,

наконец, удалось вырастить монокристалл при температуре 270 К. Таким образом, первый массив рентгенодифракционных данных был получен при этой температуре.

Было установлено, что при 270 К соединение **1-11** кристаллизовалось в тетрагональной пространственной группе $I4_1/a$, что полностью совпадает с наблюдениями Штейнфинка [39]. Однако предположение Штейнфинка о том, что положение молекул должно быть разупорядочено, не подтвердилось – структура полностью упорядочена, хотя при высоких температурах присутствует значительное тепловое движение атомов. Симметрично-независимая часть элементарной ячейки составляет одну четверть молекулы **1-11** (Рисунок 18, атомы Si1, O1, C1 и C2), т.к. молекула занимает положение четвертого порядка (находится на оси $\bar{4}$). Наибольшее значение параметра эквивалентного смещения (U_{eq}) для атомов углерода составляет 0.13 \AA^2 (при 270 К). Значения U_{eq} атомов кислорода и кремния не превышают 0.1 \AA^2 . Формы эллипсоидов анизотропного смещения атомов далеки от сферических, они значительно вытянуты в перпендикулярном (атомы Si и O) или тангенциальном (атомы C) направлении к средней плоскости силоксанового цикла. Такая форма эллипсоидов анизотропного смещения атомов свидетельствует об интенсивных молекулярных колебаниях, связанных со сворачиванием силоксанового цикла. Вследствие теплового движения связи Si1–O1 и Si1–O1[$5/4-Y, 1/4+X, 5/4-Z$] ($1.611(2)$ и $1.623(2) \text{ \AA}$ при 240 К) становятся заметно короче, чем в опубликованных в 1955 г. Штейнфинком данных для низкотемпературной фазы (1.65 и 1.66 \AA). Также длина связей Si1–C1 и Si1–C2 ($1.835(3)$ и $1.822(4) \text{ \AA}$) меньше ранее опубликованных значений на 0.07 – 0.12 \AA .

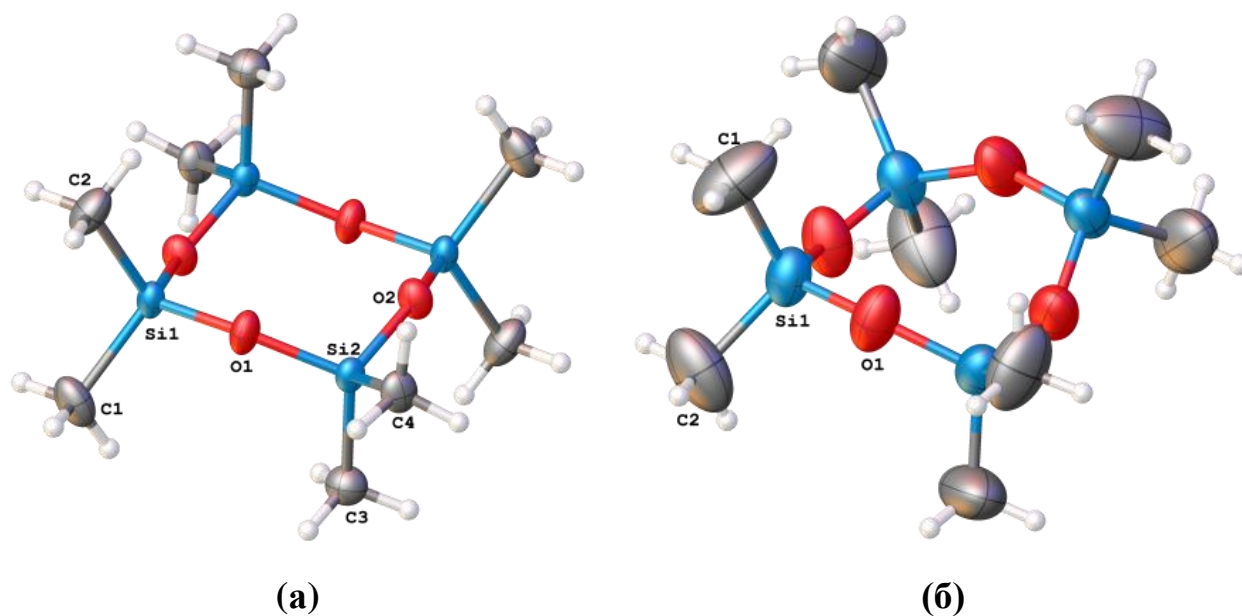


Рисунок 18. Конформации молекул в низкотемпературной (150 К, (а)) высокотемпературной (250 К, (б)) фазах. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

Во время охлаждения до 240 К объем ячейки уменьшался линейно, а качество рентгенодифракционных данных улучшалось: росло отношение сигнал/шум и становились ярче дальние отражения ($2\theta > 50^\circ$). Это связано с уменьшением интенсивности тепловых колебаний в кристалле. При охлаждении ниже 237–238 К начался фазовый переход: дифракционная картина резко изменилась, количество отражений значительно увеличилось. Фазовый переход наблюдался при температуре от 230 до 238 К. Дифракционная картина вновь стала напоминать дифрактограмму поликристаллического образца. Такое изменение привело к увеличению значений факторов расходимости и появлению отражений, которые должны отсутствовать в пространственной группе $I4_1/a$ (Таблица 2, раздел 3.4.1). При температуре 230 К и ниже дифракционная картина однозначно соответствует пространственной группе $P4_2/n$.

Чтобы преодолеть проблемы, связанные с качеством дифракции ниже 230 К, мы провели кристаллизацию *in situ* нескольких образцов с использованием различных скоростей охлаждения. Наиболее точные структурные данные были получены для кристалла, выращенного при температуре около 270 К и средней скорости охлаждения 60 °С/ч. Несколько других монокристаллов, выращенных

методом кристаллизации *in situ* разрушились во время фазового перехода при 236–237 К. Скорость охлаждения в этих образцах была ниже, чем в упомянутом ранее (15 – 30 °С/ч), что вопреки литературным данным [6,29,79,80] негативно сказалось на устойчивости кристалла во время фазового перехода. Возможно, существует диапазон температур, при котором обе кристаллические фазы находятся в равновесии. При очень медленном охлаждении время нахождения в равновесии увеличивается, а за счет локальных флуктуаций температуры образец может претерпевать постоянные локальные фазовые переходы. В результате, у образца повышается мозаичность, а единый монокристалл превращается в поликристаллический образец.

Тем не менее, подобные «неудачные» эксперименты позволили с достаточной точностью установить температуру фазового перехода. Согласно полученным данным, фазовый переход происходит при 236 – 238 К при охлаждении и 240 – 242 К при нагревании кристаллических образцов **1-11** (скорость изменения температуры 15 – 60 °С/ч). Таким образом, установленная нами температура фазового перехода в капилляре значительно отличается от той, что была описана ранее (258.15 К). Такое отклонение, вероятно, связано с влиянием условий кристаллизации (капилляр) и гораздо более низкой скорости охлаждения в наших экспериментах по сравнению с литературными данными.

Кристаллическая структура низкотемпературной фазы полностью совпала с описанной ранее [39], однако нам удалось получить более точные координаты атомов и тепловые параметры. Охлаждение кристаллических образцов до 100 К привело к значительному уменьшению теплового движения и последующему снижению величин параметров атомных смещений. Единственное серьезное отличие между полученными нами результатами и данными, опубликованными ранее [39], – это длины связей Si–C, которые отличаются вплоть до 0.1 Å.

Во время фазового перехода *I*-центрировка исчезает, а симметрия четвертого порядка (ось $\bar{4}$) молекулы трансформируется в симметрию второго порядка (центр инверсии). Следовательно, изменение пространственной группы с $I4_1/a$ на $P4_2/n$ может привести к образованию неупорядоченной структуры или

конформационному переходу. Как уже было сказано ранее, обе фазы упорядочены, а конформации молекул действительно отличаются. Конформация восьмичленного силоксанового цикла в высокотемпературной фазе соединения **1-11** может быть описана как *псевдованна*, а конформация в низкотемпературной фазе – как *псевдокресло*.

Обнаружение соединения **1-11** в конформации *псевдованны* не было неожиданностью, ведь в единственной кристаллической фазе его родственного соединения октаметилциклотетрасилазана $[(Me)_2SiNH]_4$ половина молекул находится в конформации *псевдокресла*, а вторая половина – в конформации *псевдованны* (Рисунок 19) [81]. Молекулы в его кристалле упакованы так, что силоксановые кольца молекул в разных конформациях образуют чередующиеся стопки.

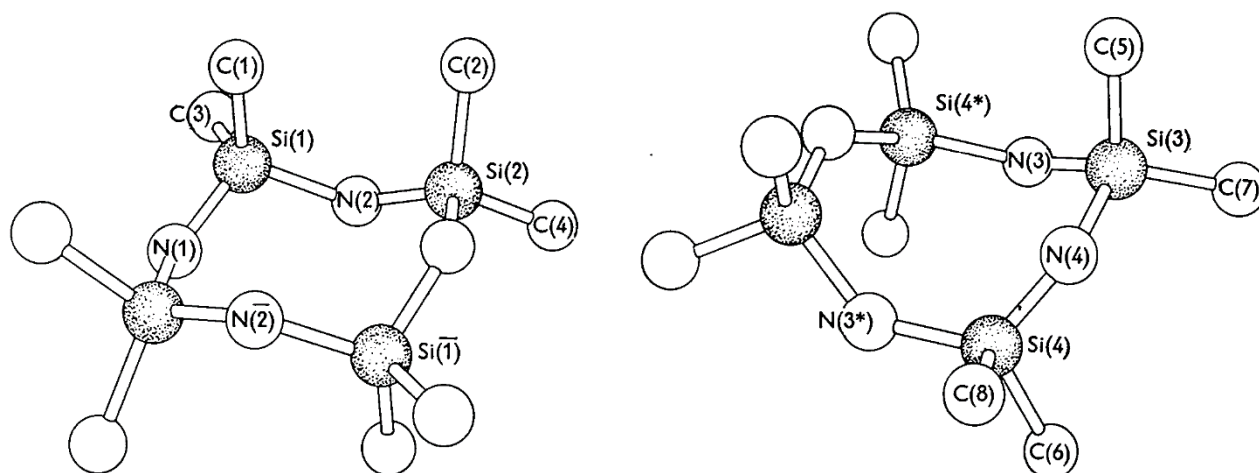


Рисунок 19. Кристаллическое строение октаметилциклотетрасилазана. Молекулы в конформации *псевдокресло* представлены слева, а в конформации *псевдованна* – справа.

Выгодность конформации *псевдованны* также подтверждают проведенные в 1988 году расчеты энергии устойчивых конформаций тетрасилоксанового цикла [82]. Расчеты проводились методом Хартри-Фока с базисом 3-21G* (Рисунок 20). Ранее авторы установили конформацию октаметилциклотетрасилоксана в газовой фазе (Рисунок 21). Приведенные расчеты полностью совпали с экспериментальными данными [83].

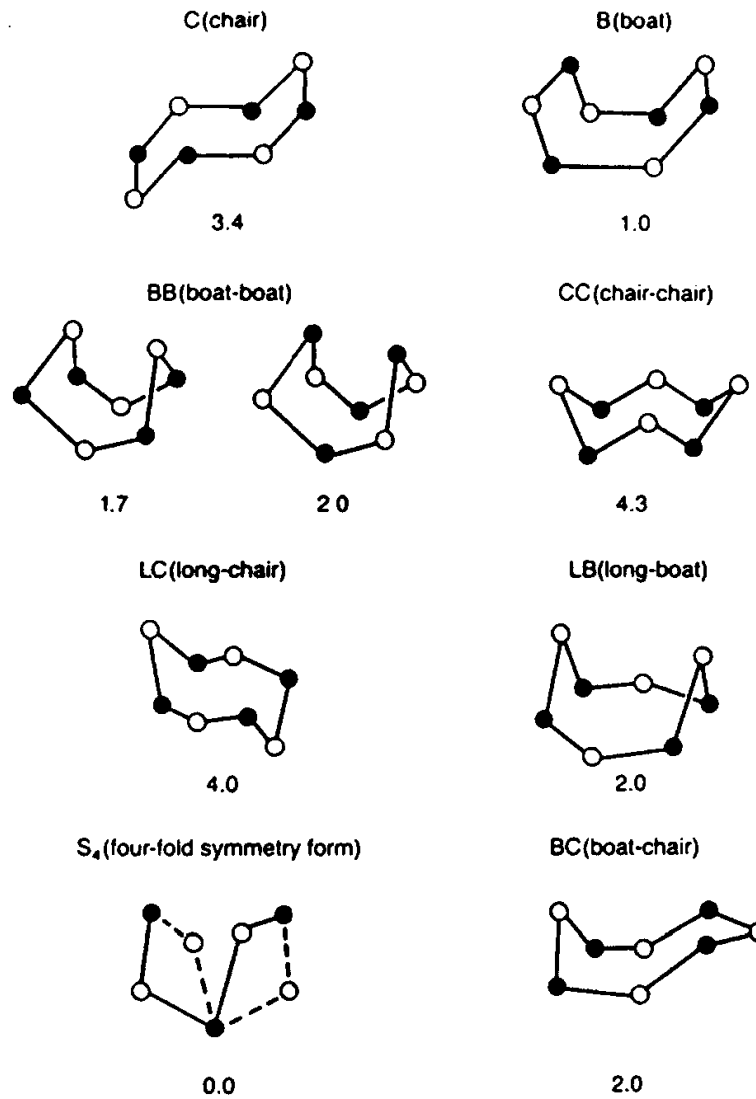


Рисунок 20. Сравнение полных энергий тетrasilоксанового цикла в разных конформациях (ккал/моль).

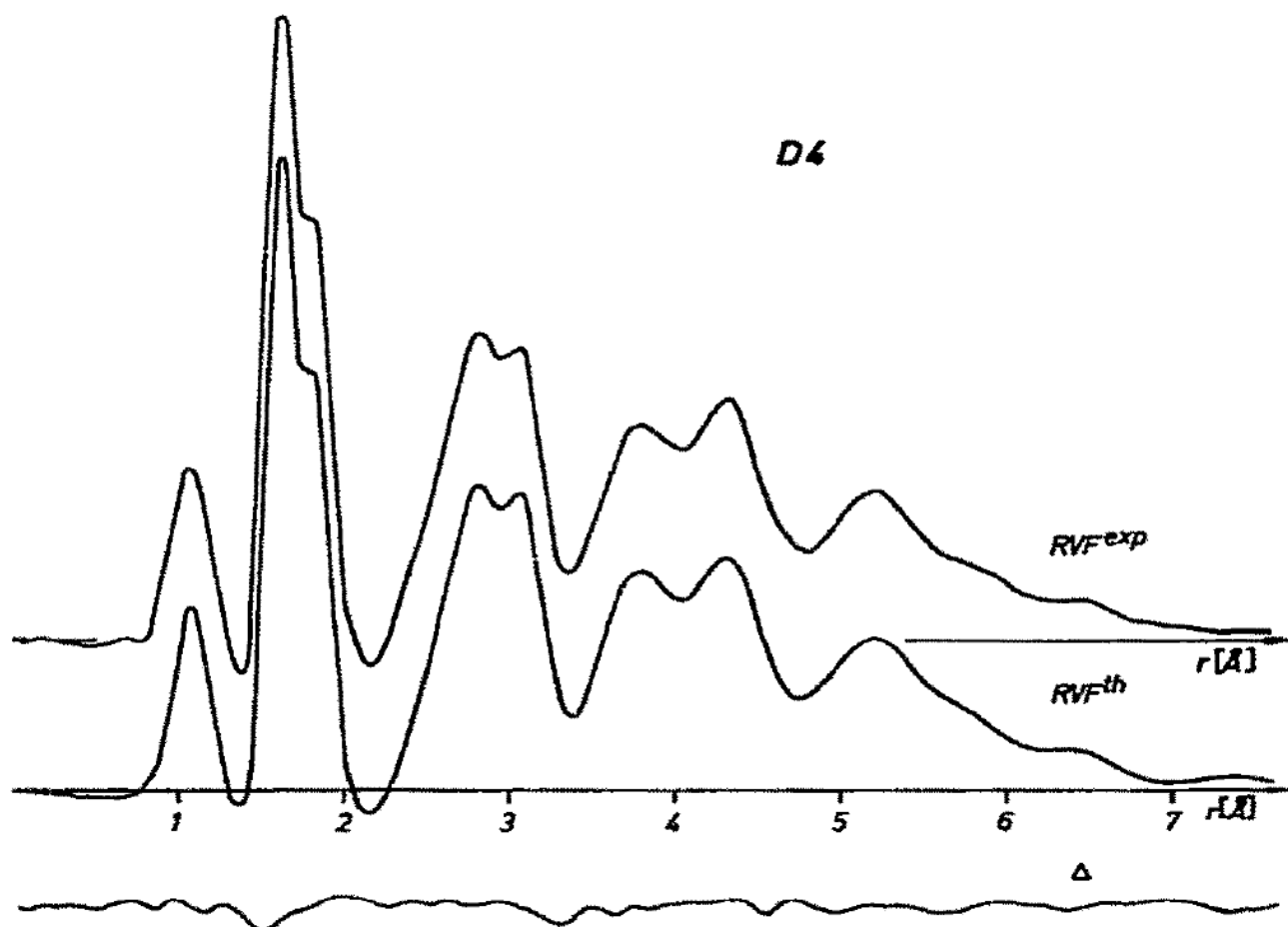


Рисунок 21. Сравнение экспериментальной и теоретической (S_4) радиальной функции распределения соединения **1-11** в газовой фазе. Сверху вниз указаны: экспериментальная функция, теоретически рассчитанная функция, разность двух функций.

В низкотемпературной фазе **1-11** z -координаты (по оси элементарной ячейки c) центров двух соседних молекул чередуются на половину параметра ячейки c (3.259 Å). При этом в высокотемпературной фазе z -координаты центров двух соседних молекул отличаются на четверть параметра ячейки c (1.7214 Å). Таким образом, при фазовом переходе соседние молекулы перемещаются относительно друг друга не менее чем на 1.53 Å (Рисунок 22). Дальнейшее изучение фазового перехода в кристалле **1-11** представлено в разделе 2.3.5.

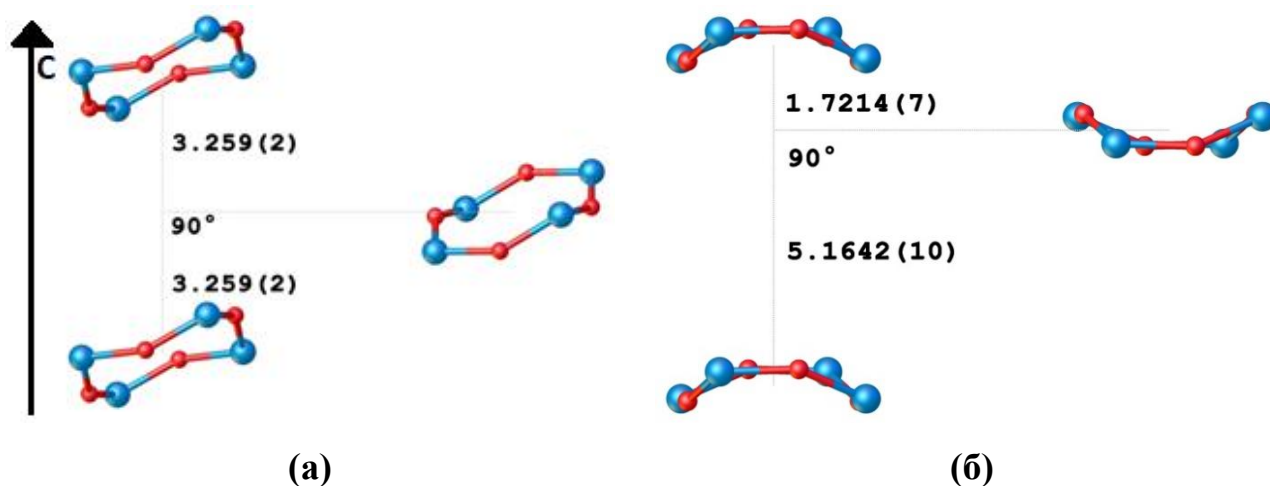


Рисунок 22. Относительное положение соседних молекул в низкотемпературной (а) и высокотемпературной (б) фазах соединения **1-11**. Плоскость изображения соответствует плоскости *ac* элементарной ячейки. Атомы водорода и углерода не показаны. Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный.

Гомологи октаметилциклотетрасилоксана ($[(\text{Me})_2\text{SiO}]_{3-8}$) имеют схожую плотность и температуру плавления, что является следствием схожего строения и высокой подвижности силоксанового цикла [84]. Кроме того, данные соединения характеризуются высокой конформационной подвижностью силоксановых циклов. Угол Si–O–Si в большинстве силоксанов варьируется от 120° до 180° , наиболее энергетически выгодное значение угла обычно составляет $130\text{--}135^\circ$ [83]. Например, в ранее упомянутом октаметилциклотетрасилоксане угол Si–O–Si немного больше оптимального и составляет 142.5° [39]. Такую подвижность подтверждают расчеты. Расчеты *ab initio* (HF/3-21G*) энергии деформации угла Si–O–Si в молекуле $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ показали, что при увеличении угла на 30° или уменьшении на 10° энергия молекулы возрастает менее чем на 0.5 ккал/моль (Рисунок 23) [82].

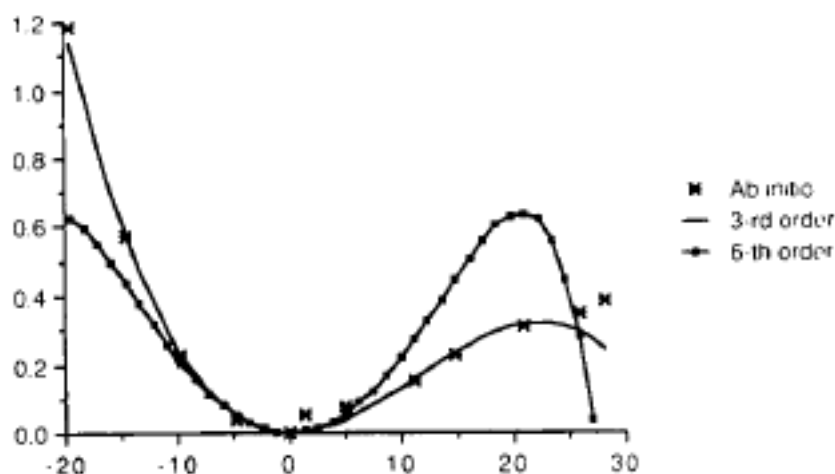


Рисунок 23. Зависимость полной энергии молекулы при отклонении угла Si–O–Si в молекуле $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$ от энергетического минимума (149.5°). Расчеты производились методами HF/3-21G* и молекулярной механики MM2 3-го и 5-го порядка.

1,3,5-трис[(3,3,3-трифторпропил)метил]циклотрисилоксан (2-1)

Строение силоксана **2-1** также подчиняется приведенным выше зависимостям (Рисунок 23 и рассуждения о величине угла Si–O–Si). Изученный нами образец являлся жидким при температуре немного выше комнатной и твердым при 0°C . В то же время, согласно литературным данным [85], вещество **2-1** и его изомер с сонаправленными трифторпропильными звеньями (**2-1a**) являются жидкими выше комнатной температуры и, согласно литературным данным, твердеют при температуре -15.5 и 35.2°C . К сожалению, изомеры не были соотнесены с их температурами плавления до сих пор. Нам удалось вырастить кристалл с использованием метода *in situ* и без. Кристалл, выращенный в капилляре, полностью терял способность к дифракции лишь при 20°C . Во время кристаллизации было четко видно, что кристаллическая и жидкая фаза находятся в равновесии. Видимо, исследуемый нами образец изначально являлся смесью обоих изомеров, но выращенный кристалл соответствовал соединению **2-1** (Рисунок 24). Попытки вырастить кристалл фазы с наименьшей температурой плавления в капилляре не увенчались успехом – вещество неизменно образовывало аморфную фазу. Использование шоковой заморозки или внешнего зародышеобразователя (микрорекристалла NaCl или человеческого волоса) также не дало положительных

результатов. При многократной перекристаллизации образец в капилляре мутнеет, что может быть следствием образования суспензии микрокристаллов **2-1** в аморфном **2-1a**.

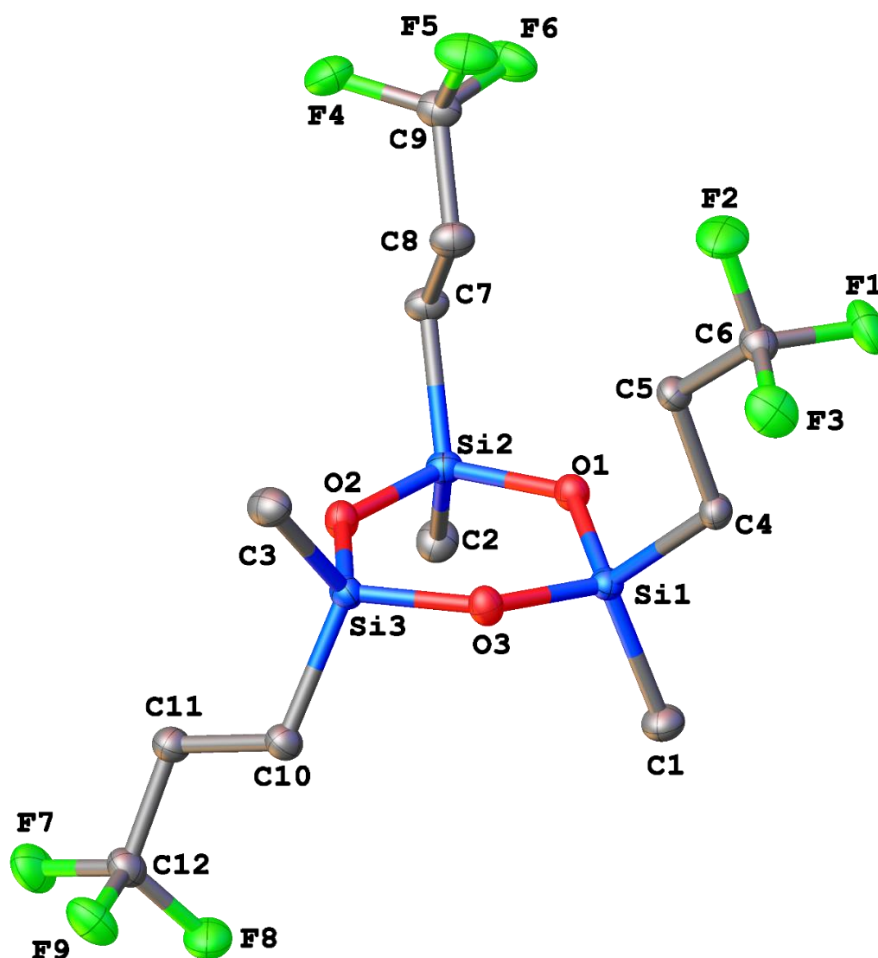


Рисунок 24. Молекулярное строение силоксана **2-1**. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Силоксан **2-1** кристаллизуется в моноклинной сингонии ($P2_1/c$, $a = 9.7239(9)$ Å, $b = 46.261(4)$ Å, $c = 9.9204(9)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 113.413(1)^\circ$ при 100 К). Строение кристалла, установленное при температуре 150 К, полностью совпало с данными, полученными при 100 К. При дальнейшем повышении температуры интенсивность дифракции постепенно падала, а заметного изменения положений отражений не наблюдалось. Таким образом, твердофазных фазовых переходов (от температуры 100 К до температуры плавления) не наблюдалось. Образование же вторым изомером (**2-1a**) некристаллической фазы может быть вызвано недостаточной чистотой образца.

Молекулы силоксана **2-1** образуют стопки вдоль оси *a*, которые окружены шестью такими же стопками. Между собой стопки связаны слабыми контактами $\text{H}\cdots\text{H}$ (2.451 – 2.622 Å), $\text{H}\cdots\text{F}$ (2.453 – 2.983 Å) и $\text{F}\cdots\text{F}$ (3.013 – 3.283 Å) (Рисунок 25). Следует отметить, что межмолекулярные взаимодействия $\text{C}\cdots\text{H}$ и $\text{O}\cdots\text{F}$ также присутствуют, но их доля, согласно расчетам поверхности Хиршфельда, составляет менее 8% от всех межмолекулярных взаимодействий.

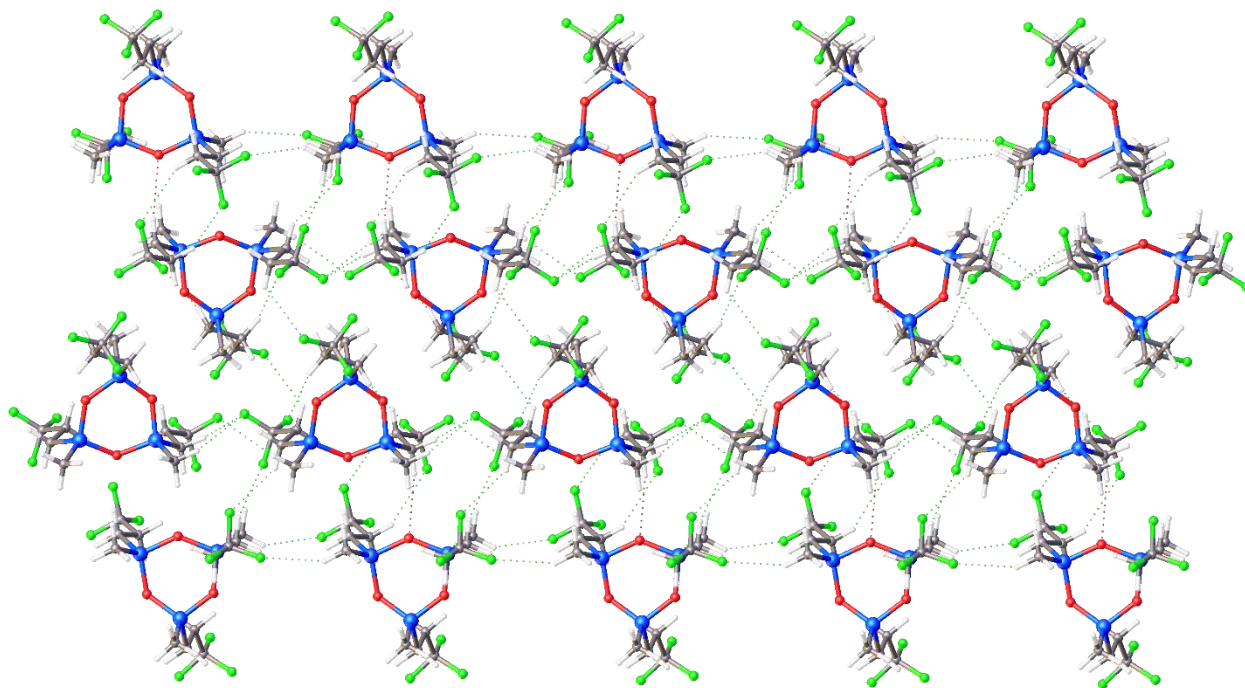


Рисунок 25. Кристаллическая упаковка соединения **2-1**. На рисунке представлена проекция вдоль оси *a* и показаны межмолекулярные контакты $\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{F}$.

В свою очередь, молекулы в стопках связаны в за счет взаимодействий $\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{F}\cdots\text{F}$. Так как в элементарной ячейке симметрично-независимыми являются две молекулы, то они образуют два разных типа стопок. Эти стопки отличаются разворотом молекул в них относительно оси трансляции *a* и силой межмолекулярных взаимодействий между молекулами внутри стопки. Углы между средними плоскостями силоксанового цикла молекул и вектором трансляции *a* составляет $94.487(17)^\circ$ и $104.082(17)^\circ$ (Рисунок 26). Конформация двух сонаправленных трифторпропильных ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) заместителей у обеих молекул совпадает, а вот конформация третьего заместителя отличается. Это приводит к

отличиям в силе межмолекулярных взаимодействий. В результате, в одном виде стопок молекулы образуют два достаточно сильных (расстояние $\text{H}\cdots\text{F}$ менее 2.7 \AA) $\text{H}\cdots\text{F}$ контакта, а в другом – только один.

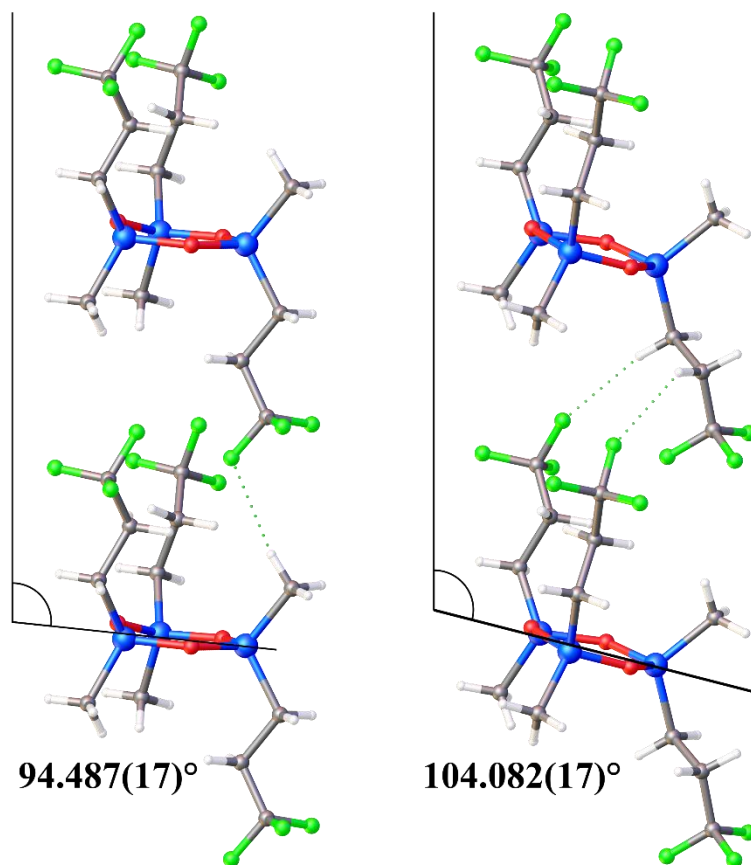


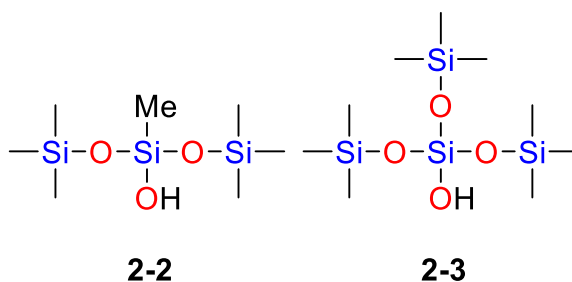
Рисунок 26. Стопки молекул в кристалле силоксана **2-1**. На рисунке приведены углы между средней плоскостью силоксанового цикла молекулы и вектором трансляции a .

2.3.2. Силоксанолаы 2-2 и 2-3

Силоксанолаы, в отличие от органосилоанов и силоксанов, склонны образовывать классические водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Последние обычно заметно сильнее слабых межмолекулярных взаимодействий, тем не менее, вносящих наиболее значительный вклад в энергию сублимации силоксанов ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{C}$). Несмотря на заметно большую силу, классические водородные связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ зачастую не являются структурообразующими взаимодействиями, но ответственны за образование димеров и других ассоциатов. При этом, вклад классических водородных связей в энергию кристаллической решетки может

превышать 50%, а ассоциаты могут оставаться устойчивыми даже в жидком состоянии [86].

Действительно, такие молекулы обычно образуют замкнутые водородно-связанные системы в твердом и жидком состоянии, по строению напоминающие обратные мицеллы. Изученные нами соединения схожи и в кристаллах образуют тетрамеры вокруг зеркально-поворотных осей четвертого порядка ($\bar{4}$).



1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан-3-ол (2-2)

Первым силоксанолом, структура которого была получена в ходе данного исследования, был 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан-3-ол (соединение **2-2**). Его строение исследовалось при температурах в 100 К и 230 К. При этих температурах элементарная ячейка кристалла является тетрагональной.

Сначала было установлено строение гептаметилтрисилоксанола **2-2** при температуре 230К (Рисунок 27). Длины связей Si–O различаются в пределах 0.03 Å, что может быть следствием заметных погрешностей из-за интенсивного теплового движения атомов в кристалле. Тем не менее, расчет положений неподеленных электронных пар атомов кислорода из геометрических соображений указывает на возможность их взаимодействия с разрыхляющей орбиталью связи Si–O гидроксильной группы. Это согласуется с тем, что связь Si1–O1 заметно длиннее остальных силоксановых связей в **2-2** (1.612(2) Å против 1.581 – 1.600 Å). Элементарная ячейка кристалла при этой температуре принадлежит пространственной группе $P\bar{4}2_1c$ ($a = b = 17.5199(18)$ Å, $c = 10.0567(14)$ Å, $Z = 8$). В кристалле молекулы **2-2** образуют тетрамеры, связанные водородными связями, геометрический центр которых лежит на осях $\bar{4}$ (Рисунок 28). Расстояния O··O между гидроксильными атомами кислорода O1 в тетрамерах составляет 2.711(4) Å, а расстояние O··H – 1.98 Å.

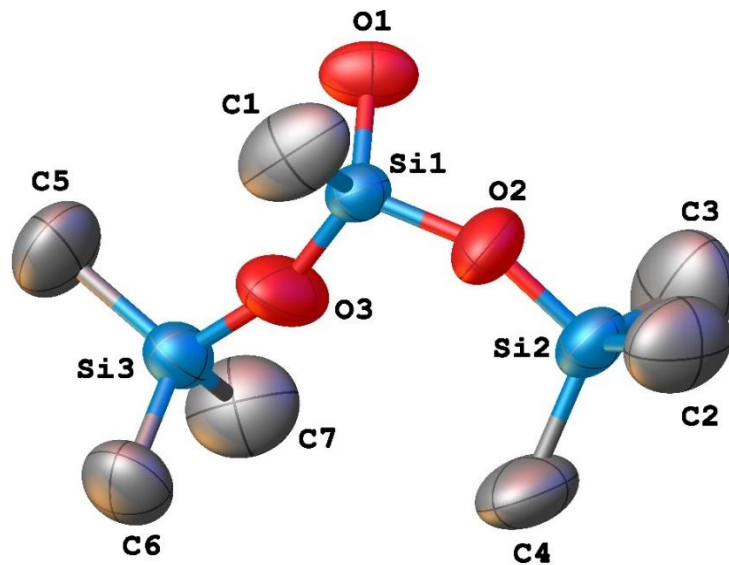


Рисунок 27. Молекулярное строение гексаметилсилоксанола **2-2** в кристалле при 230 К. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

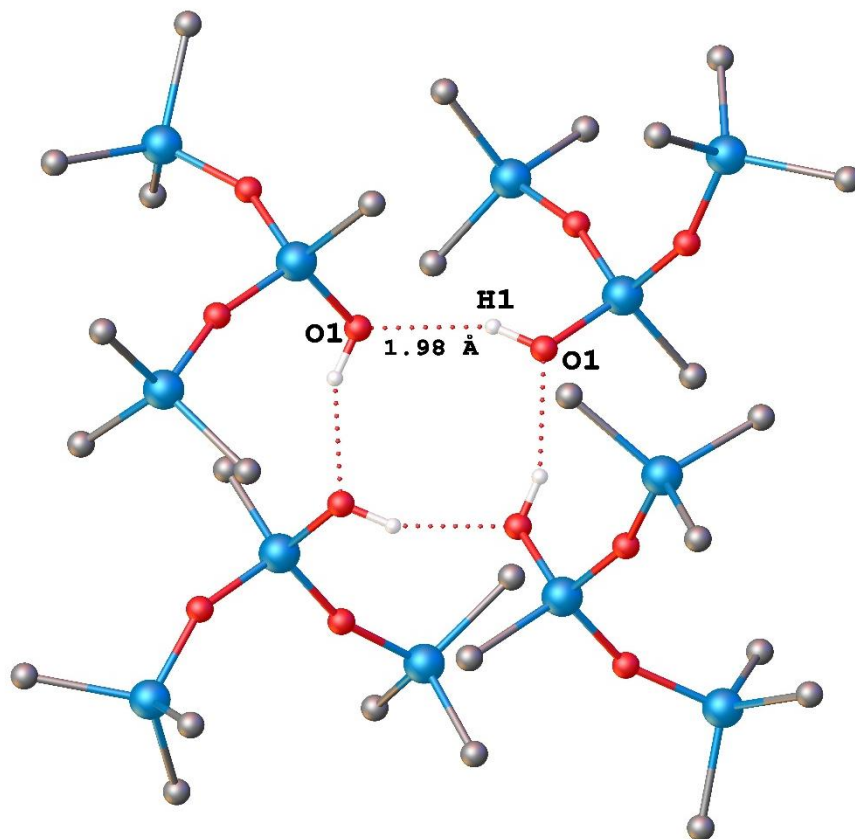


Рисунок 28. Водородсвязанный тетрамер, образующийся в кристалле силанола **2-2** при 230 К. Атомы водорода (за исключением H1) не показаны. Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный, углерод – серый, водород – белый.

После установления структуры при 230 К была проведена попытка изучить структуру данного соединения при 100 К. К сожалению, во время фазового перехода кристалл всегда разрушается. Вследствие значительного увеличения мозаичности и появления двойникования, качество полученных данных оказалось значительно ниже качества данных высокотемпературной фазы. Тем не менее, нам удалось установить не только пространственную группу и параметры элементарной ячейки, но и положение неводородных атомов. Тепловые параметры атомов в данном эксперименте удалось получить лишь в изотропном приближении. Предпринятые позднее попытки перекристаллизации *in situ* при низкой температуре (100–120 К) также не увенчались успехом – происходила аморфизация (стеклование) образца.

Элементарная ячейка кристалла при температуре 100 К принадлежит пространственной группе $P\bar{4}$ ($a = b = 17.145(3) \text{ \AA}$, $c = 9.858(2) \text{ \AA}$). Конформация молекул в данной фазе очень схожа с конформацией в высокотемпературной фазе, и отличается лишь значением некоторых двугранных углов, а именно положение O2 и O3 инвертировано относительно высокотемпературной фазы (Рисунок 29). Сами конформации двух симметрично-независимых молекул отличаются только положениями мостиковых атомов кислорода (среднеквадратичное отклонение составляет 0.922 \AA). В результате фазового перехода в кристалле наблюдается два типа тетрамеров: половина молекул образуют тетрамер с сильными водородными связями (расстояние между гидроксильными кислородами составляет 2.52 \AA), а другая половина образует слабосвязанный тетрамер, где расстояние между гидроксильными кислородами составляет 2.85 \AA .

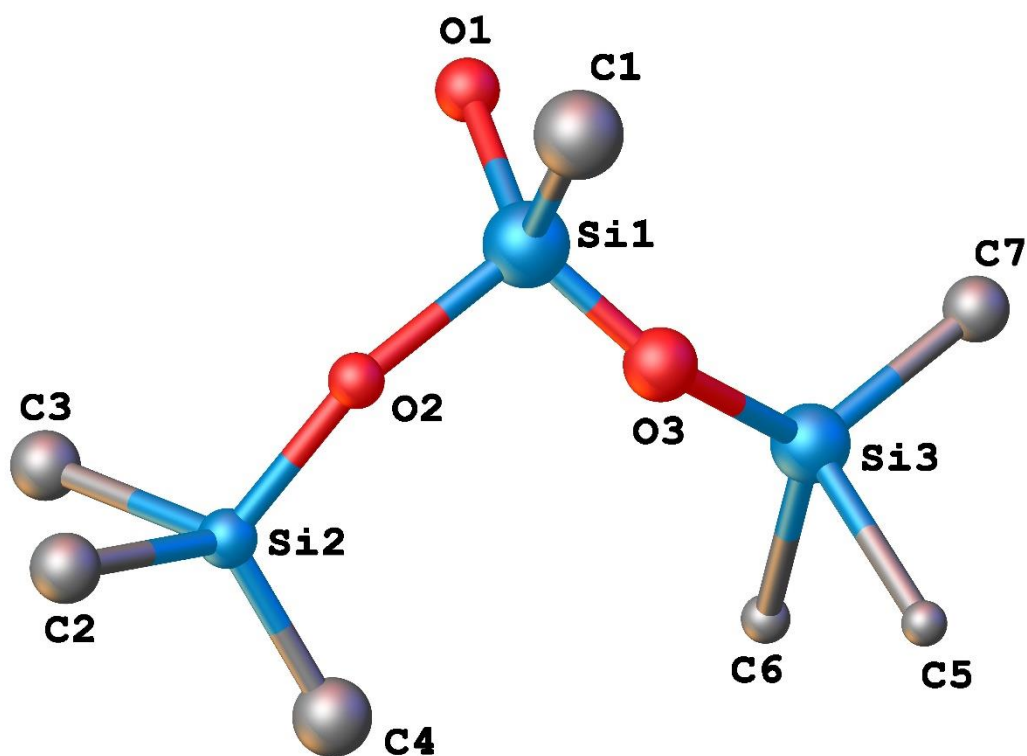


Рисунок 29. Молекулярное строение гексаметилсилоксанола **2-2** в кристалле при 100 К. Положение атомов водорода не поддается уточнению методом наименьших квадратов исходя из данных рентгеноструктурного эксперимента.

Можно предположить, что фазовый переход из низкотемпературной фазы в высокотемпературную происходит следующим образом: вследствие нагревания кристалл расширяется, происходит определенное увеличение межмолекулярных расстояний и интенсивности тепловых колебаний, что постепенно уменьшает разницу в строении тетрамеров до тех пор, пока они не станут эквивалентными. На основе представленных данных можно заключить, что фазовый переход в кристалле гептаметилтрисилоксанола относится к типу «сдвига».

Трис(триметилсилокси)силанол (2-3)

Монокристалл трис(триметилсилокси)силанола **2-3** был выращен при температуре 226 К. Строение данного соединения было установлено при 225 К (Рисунок 30). Попытка установить структуру кристалла была также предпринята и при температуре 100 К, но качество полученных данных при данной температуре позволило только установить параметры элементарной ячейки (кристалл раскололся).

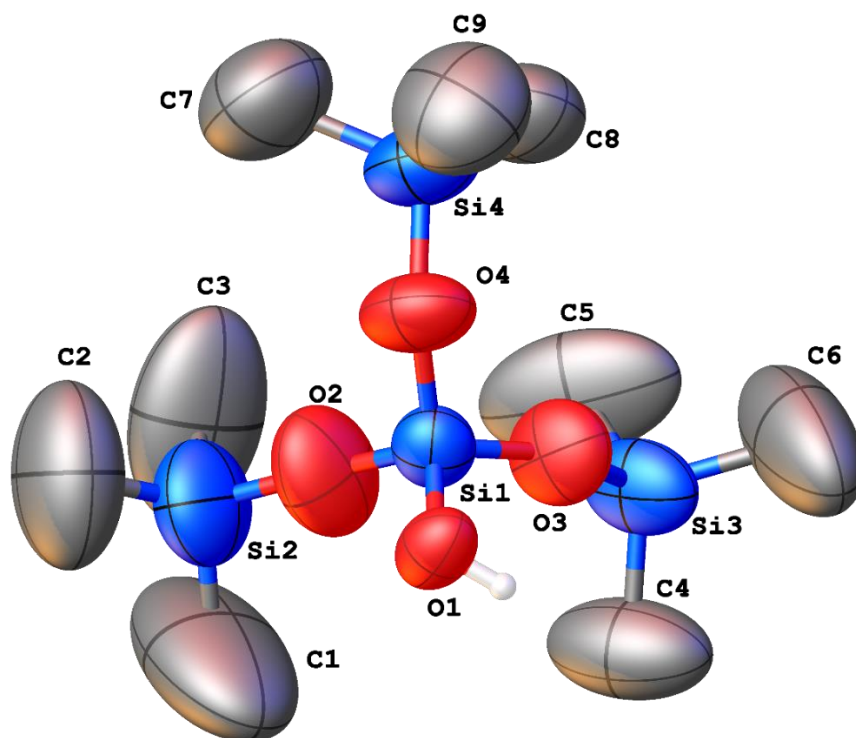


Рисунок 30. Молекулярное строение трис(триметилсилилокси)силанола **2-3** в кристалле при 225 К. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода (за исключением H1) не показаны.

При 100 и 225 К параметры элементарной ячейки силанола **2-3** совпадают и соответствуют моноклинной сингонии (при 225 К: $a = 47.232(6)$ Å, $b = 14.0815(17)$ Å, $c = 24.753(3)$ Å, $\beta = 98.978(4)^\circ$, пространственная группа $C2/c$, $Z = 32$). В симметрично-независимой части элементарной ячейки находится четыре молекулы силанола, расположенных вокруг мнимой зеркально-поворотной оси четвертого порядка (Рисунок 31). Расстояние между гидроксильными атомами кислорода составляет 2.717(5)–2.779(6) Å, расстояние между гидроксильным атомом водорода и атомом кислорода соседней молекулы, с которым образована водородная связь, составляет 1.987(4)–2.041(4) Å.

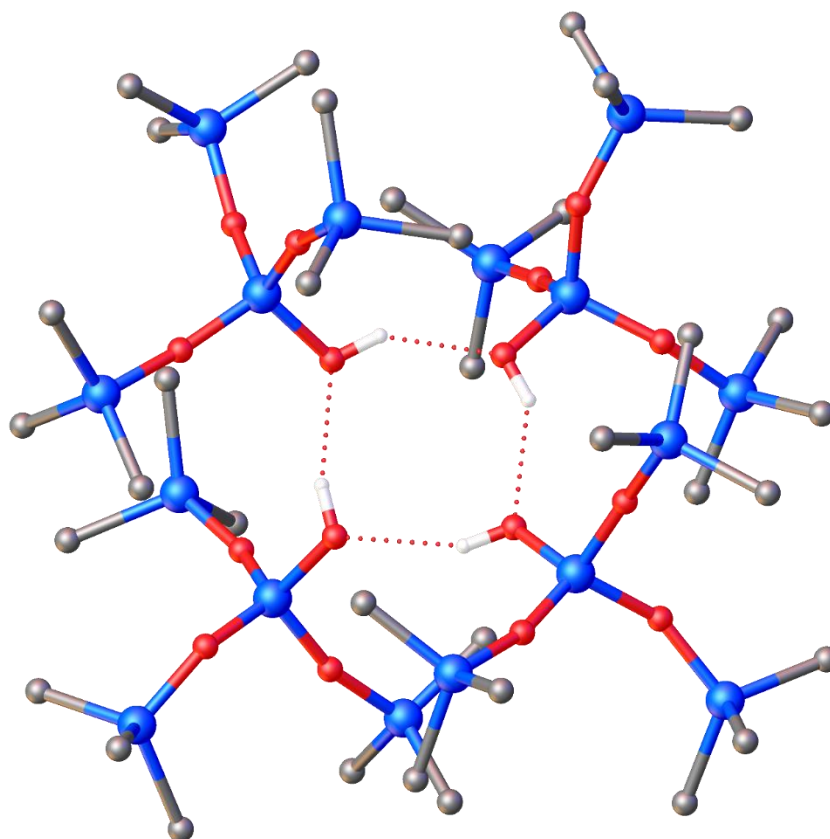
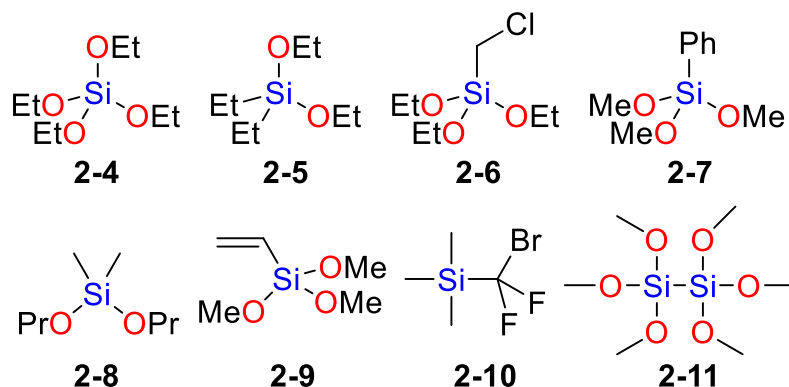


Рисунок 31. Водородсвязанный тетрамер, образующийся в кристалле силанола **2-3**. Все молекулы тетрамера являются симметрично-независимыми и находятся вокруг псевдо-оси четвертого порядка ($\bar{4}$). Атомы водорода (за исключением атомов гидроксильных групп) не показаны. Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный, углерод – серый, водород – белый.

2.3.3. Органосиланы **2-4** – **2-11**

Силаны, представленные в данном разделе, часто используются в качестве реагентов для синтеза более сложных соединений. Соединения **2-4** – **2-9** и **2-11** являются молекулами-мономерами, используемыми для получения силикатов, силсеквиоксанов, металлосилоксанов, полисилоксанов и соединений с силоксановыми звеньями. Соединение **2-10** является синтетическим аналогом дифторкарбена ($:\text{CF}_2$) и используется в синтезе соединений, содержащих дифторкарбеновую группу ($\text{R}_1\text{-CF}_2\text{-R}_2$).



Тетраэтоксисилан (2-4)

Тетраэтоксисилан **2-4** активно применяется в качестве основного субстрата для синтеза силикатов нерегулярного строения. При охлаждении в капилляре данное соединение сначала застывало в аморфную фазу при 187 К, а при последующем охлаждении до 145 К происходила спонтанная кристаллизация в поликристаллический образец. Перекристаллизация методами *in situ* производилась при температуре 138 К. В дальнейшем строение кристалла было установлено при 100 К и 138 К. Изучить строение данного соединения при более высоких температурах не удалось, потому что при 140–146 К интенсивность дифракции кристалла значительно снижалась, полностью пропадая при температуре 150 К. В то же время граница раздела фаз жидкость/кристалл исчезала.

Тетраэтоксисилан **2-4** кристаллизуется в тетрагональной сингонии ($P4_2/n$, $a = b = 8.007(2) \text{ \AA}$, $c = 8.810(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ при 100 К). Симметрично независимой является лишь $\frac{1}{4}$ часть всей молекулы (одна этоксильная группа и атом кремния). Атом кремния расположен на оси 4_2 . Полученные параметры ячеек и положение атомов при температуре 100 К и 138 К фактически совпали, что свидетельствует о том, что между этими температурами фазовые переходы отсутствуют. На рисунке ниже представлено кристаллическое строение тетраэтиоксисилана (Рисунок 32).

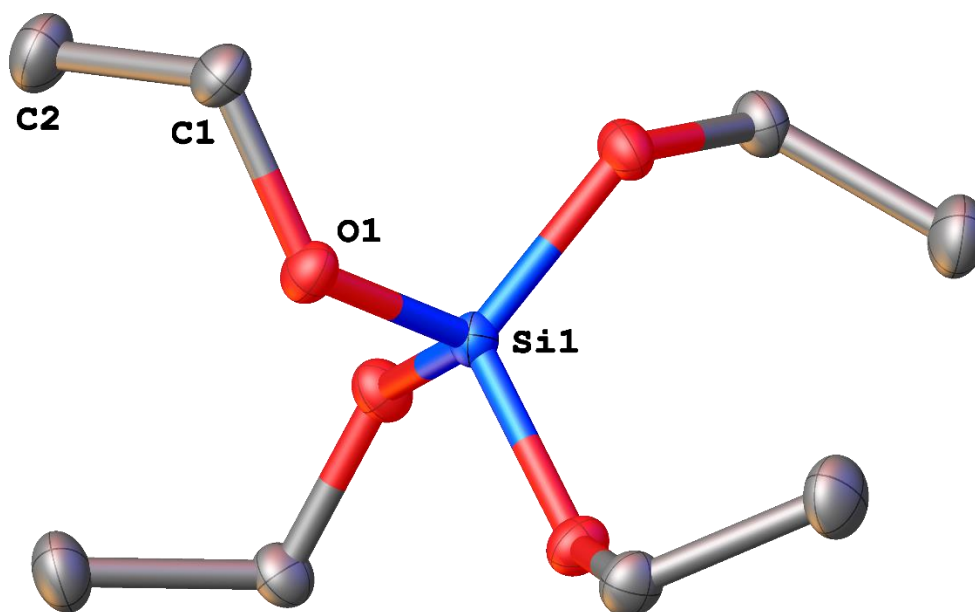


Рисунок 32. Строение молекулы тетраэтоксисилана **2-4**. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å), валентных и торсионных углов (°): Si1–O1 1.6268(14), O1–C1 1.436(2), C1–C2 1.515(3), Si1–O1–C1 124.77(12), O1–C1–C2 111.91(17), Si1–O1–C1–C2 84.27(16).

Молекулы тетраэтоксисилана **2-4** располагаются в кристалле подобно гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковке сфер. Но в данном случае центральная молекула тетраэтоксисилана повернута на 90°. Молекулы взаимодействуют друг с другом посредством Н···Н и О···Н контактов.

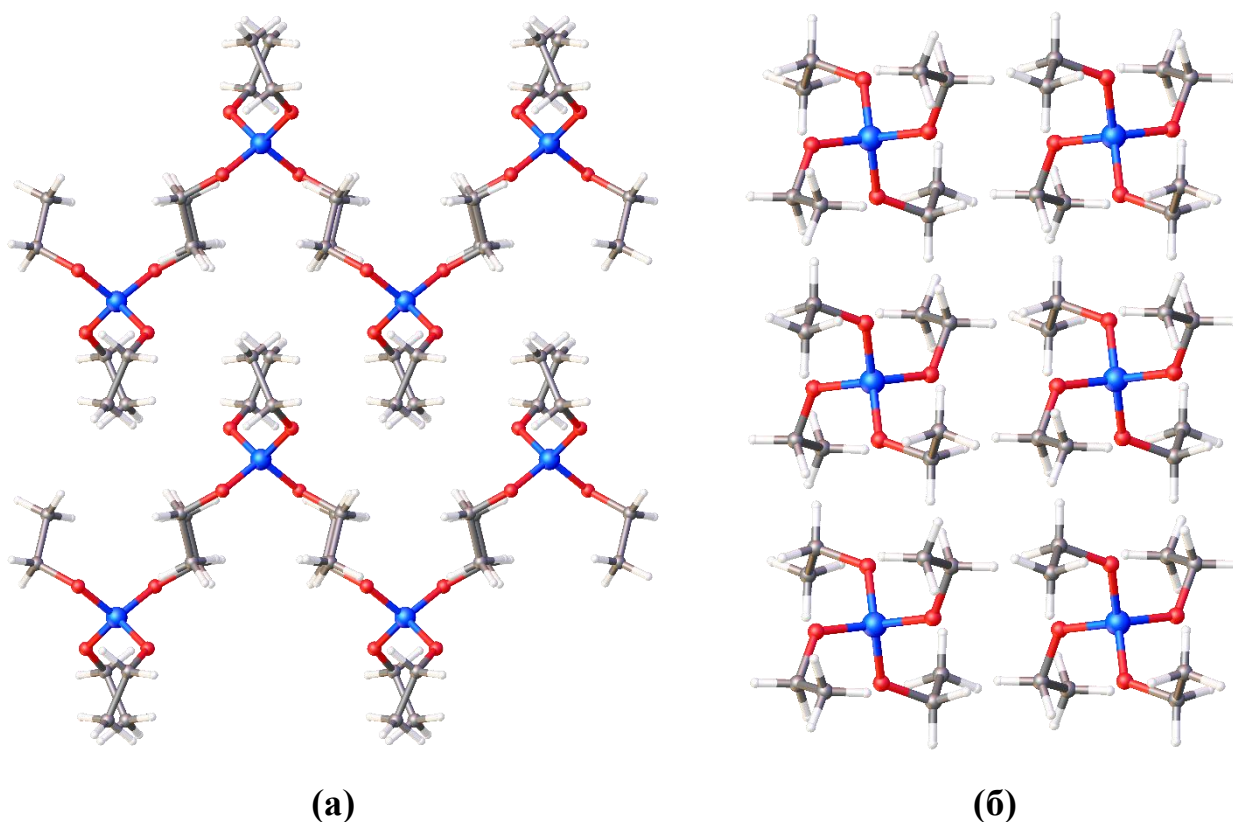


Рисунок 33. Кристаллическая упаковка тетраэтоксисилана (2-4). Показаны проекции упаковки на плоскости ac или bc (а) и ab (б).

Диэтилдиэтоксисилан (2-5)

Следующим изученным веществом был диэтилдиэтоксисилан (2-5). Его строение установлено при 100 К и 160 К. На рисунке ниже приведена конформация диэтилдиэтоксисилана в кристалле при 100 К (Рисунок 34). Полученные параметры ячеек и положение атомов при температуре 100 К и 160 К совпали, что так же, как и с тетраэтоксисиланом, свидетельствует о том, что между этими температурами фазовые переходы отсутствуют.

Диэтилдиэтоксисилан 2-5 образует кристаллы тетрагональной сингонии ($P4_3$, $a = b = 7.75 \text{ \AA}$, $c = 18.90 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ при 100 К). Следует отметить, что молекула в кристалле имеет приближенную симметрию C_2 (отклонения от нее вызваны незначительным смещением этокси-групп). Длины связей соответствуют литературным данным аналогичных соединений.

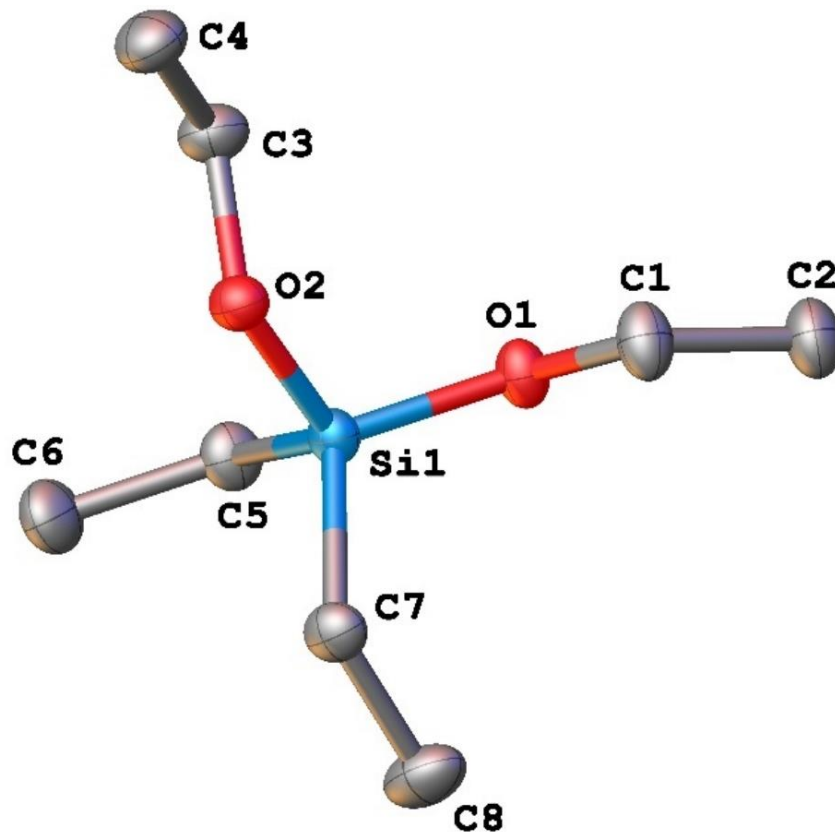


Рисунок 34. Молекулярная структура диэтилдиэтоксисилана **2-5**. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Кристалл силана **2-5** состоит из 2D-слоев. Между собой молекулы в слое связаны с помощью слабых $\text{H}\cdots\text{O}$ взаимодействий. Слои же связаны исключительно с помощью $\text{H}\cdots\text{N}$ контактов.

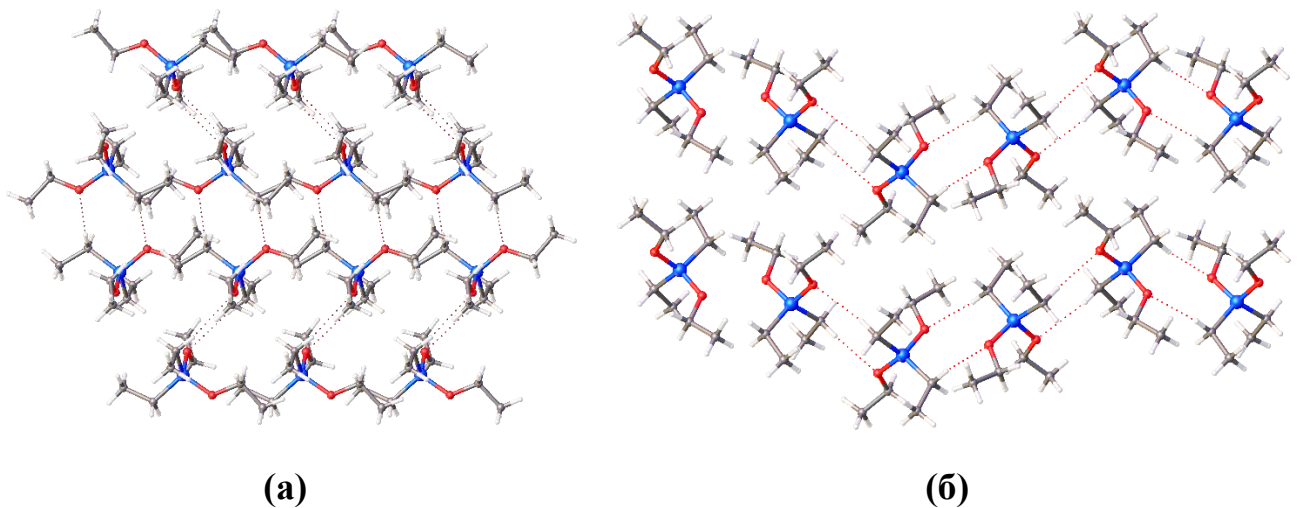


Рисунок 35. Кристаллическая упаковка соединения **2-5**. Слева представлено строение слоевой структуры в упаковке (а), справа показано взаимное расположение и взаимодействие слоев (б).

Хлорметил(триэтокси)силан (2-6)

Строение хлорметил(триэтокси)силана **2-6** было установлено при 120, 180 и 200 К. На рисунке ниже приведена конформация хлорметил(триэтокси)силан в кристалле при 120 К (Рисунок 36). Полученные параметры ячеек и положение атомов при температурах от 120 до 200 К почти совпали, что говорит о том, что между этими температурами фазовые переходы отсутствуют. Тем не менее, при приближении к 200 К резко падает интенсивность отражений, что в итоге приводит к увеличению параметров расходимости (R_1 (120К) = 5.05%, R_1 (180К) = 6.54%, R_1 (200 К) = 8.03%).

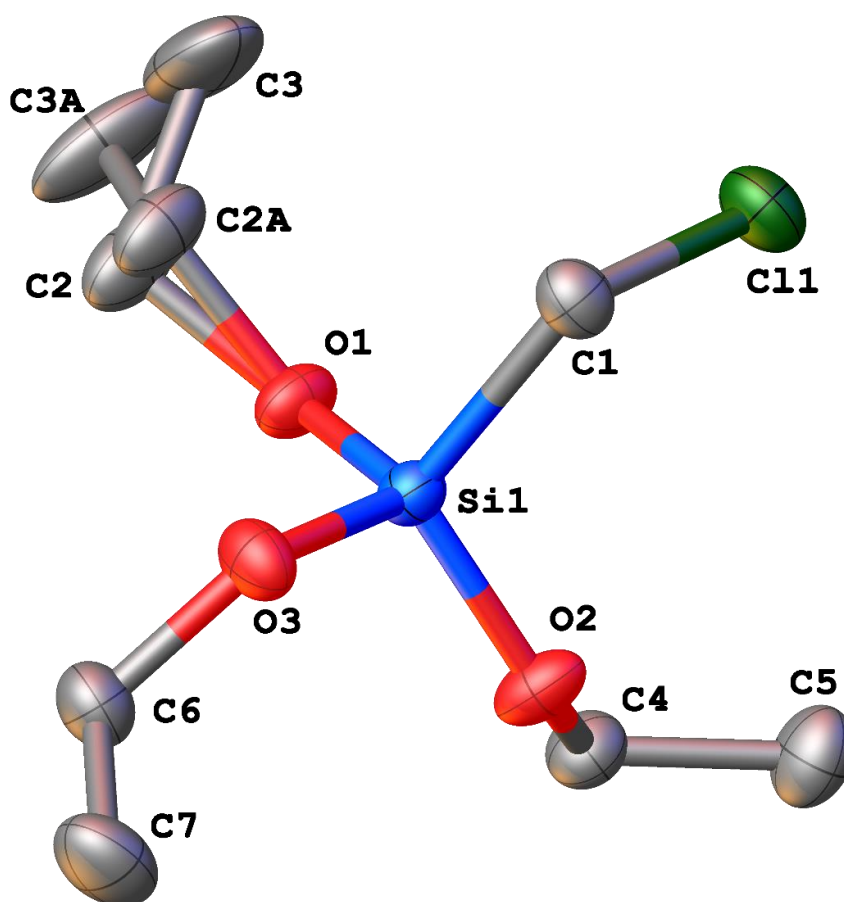


Рисунок 36. Молекулярная структура хлорметил(триэтокси)силана **2-6** при 120 К. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Некоторые наиболее важные значения длин связей (Å) и торсионных углов (°): Si1–C1 1.866(3), C1–C11 1.803(3), Si1–O1 1.6277(18), Si1–O2 1.6141(19), Si1–O3 1.626(2), C11–C1–Si1–O3 178.79(13).

Хлорметил(триэтокси)силан **2-6** образует кристалл с тетрагональной сингонией ($P4_3$, $a = b = 10.44 \text{ \AA}$, $c = 10.39 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ при 120 К). Стоит отметить, что при 180 и 200 К симметрия элементарной ячейки определяется как суперпозиция групп $P4_1$ и $P4_3$. Вероятно, при приближении к температуре плавления существует возможность перехода между энантиомерными пространственными группами симметрии $P4_1$ и $P4_3$. Поскольку сама молекула не обладает хиральностью, то выбор пространственной группы напрямую зависит от параметров абсолютной структуры (отношения интенсивностей фриделевских пар).

Интервал изменения длин связей Si-O в **2-6** составляет 0.014 \AA , что указывает на взаимодействия неподеленных электронных пар (НЭП) атомов кислорода и разрыхляющих орбиталей связей Si-O. Действительно, позиции электронных пар атомов кислорода, рассчитанные геометрически, указывают, что торсионные углы НЭП атомов O2 и O3 и связи Si1-O1 близки к 180° .

Молекулы в кристалле связаны в основном за счет взаимодействий $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{H}\cdots\text{O}$. Самым сильным из них является взаимодействие $\text{C1-N1B}\cdots\text{O3}$. Расстояние между атомами углерода и кислорода составляет $3.332(3) \text{ \AA}$, а между атомами водорода и кислорода – $2.338(2) \text{ \AA}$. Атомы хлора не образуют сильных взаимодействий (кратчайшее расстояние $\text{Cl}\cdots\text{H}$ составляет $3.0839(8) \text{ \AA}$), а их взаимное расположение в кристалле исключает образование галогеновых связей.

В отличие от кристаллического строения диэтилдиэтоксисилана **2-5**, рассмотренного ранее, в структуре кристалла соединения **2-6** нет выраженных слоев. Молекулы связаны в трехмерный каркас слабыми межмолекулярными взаимодействиями $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{C-N}\cdots\text{O}$ (Рисунок 37). Молекулы образуют стопки с периодом в две молекулы. Молекулы в стопках расположены вокруг оси 2_1 . Сами стопки расположены вокруг оси 4_3 .

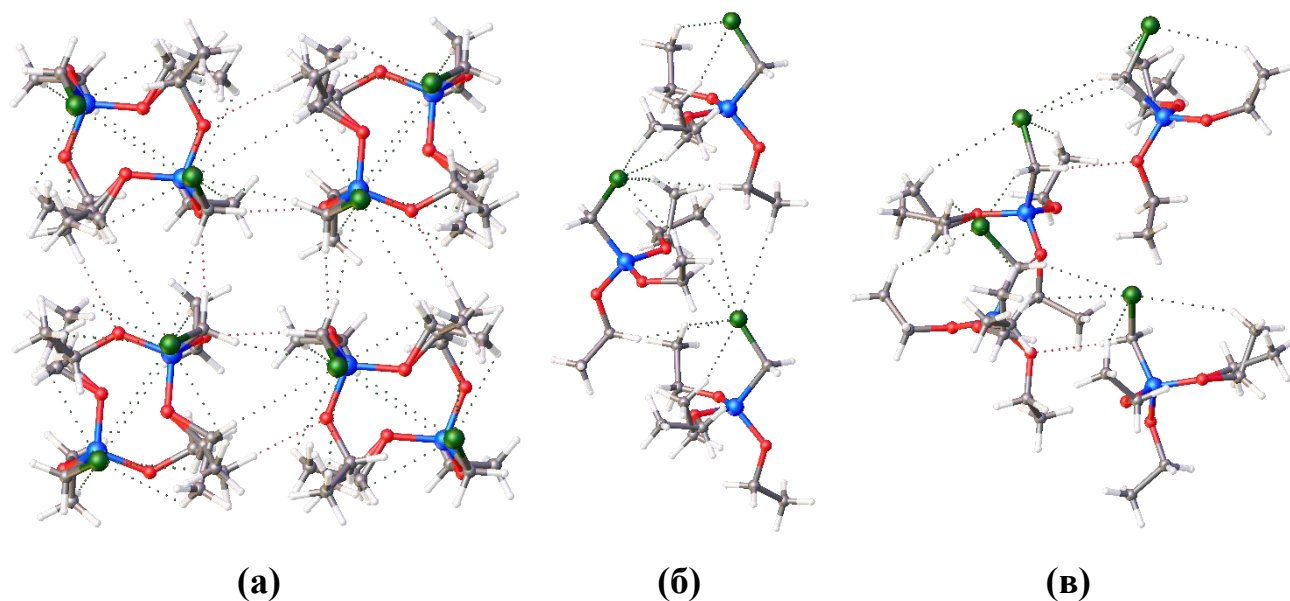


Рисунок 37. Кристаллическая упаковка соединения **2-6** (а) и взаимодействие молекул вокруг осей симметрии 2_1 (б) и 4_3 (в).

Триметоксифенилсилан (2-7)

После установления структуры тетраэтоксисилана было установлено строение триметоксифенилсилана **2-7**. Выращенный *in situ* кристалл триметоксифенилсилана изучался при 100 и 230 К. Триметоксифенилсилан образует кристалл с орторомбической сингонией ($P2_12_12_1$, $a = 7.05 \text{ \AA}$, $b = 7.09 \text{ \AA}$, $c = 21.17 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ при 100 К). Полученные параметры ячеек и положение атомов при 100 и 230 К совпали, что, опять же свидетельствует о том, что между этими двумя температурами фазовые переходы отсутствуют. На рисунке ниже приведена конформация триметоксифенилсилана в кристалле при 100 К (Рисунок 38).

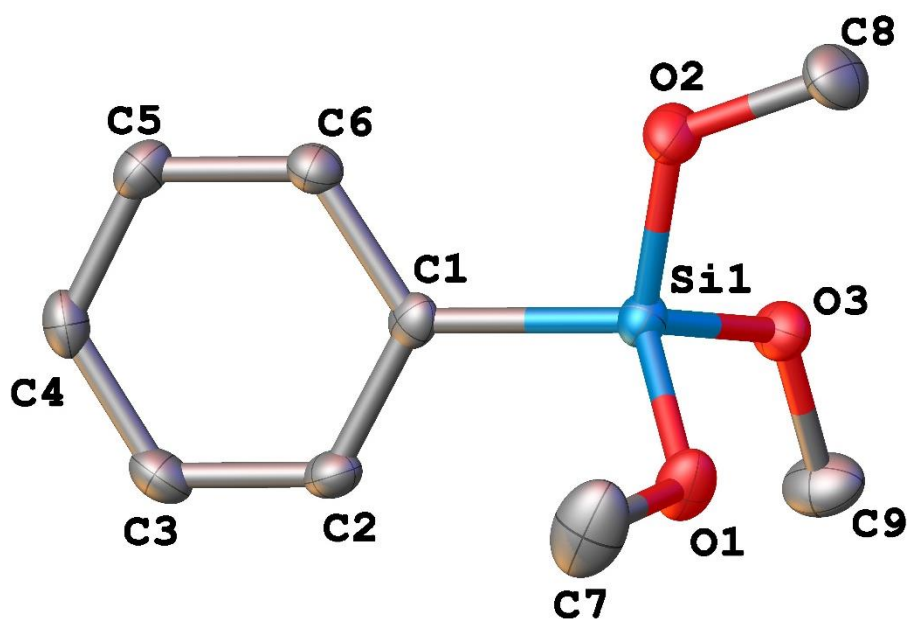


Рисунок 38. Молекулярная структура в кристалле триметоксифенилсилана 2-7. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Некоторые наиболее важные значения торсионных углов ($^{\circ}$): C1–Si1–O1–C7 53.4(2), C1–Si1–O2–C8 176.9(2), C1–Si1–O3–C9 76.9(2).

Следует отметить, что одна метоксильная группа лежит в плоскости фенильного кольца (антиперипланарная, O2–C8), а две другие (синклиальные) метоксильные группы закручены в одну и ту же сторону при 100 К и 230 К. Длины связей Si–O варьируются в интервале 0.01 Å (Si1–O1 1.621(2) Å, Si1–O2 1.617(2) Å, Si1–O3 1.628(2) Å), что указывает на отсутствие выраженных стереоэлектронных взаимодействий. Все три метоксильные группы участвуют в образовании слабых взаимодействий H \cdots H и H \cdots O. Фенильные кольца не образуют стекинг-взаимодействий в кристалле, так как развернуты под 90 $^{\circ}$ в шахматном порядке (Рисунок 39). Вместо этого, атомы H2 и H5 взаимодействуют с фенильными кольцами соседних молекул посредством C–H \cdots π контактов. Следует отметить, что из взаимного расположения молекул становится понятно, что H2 взаимодействует в первую очередь с атомом C4 соседней молекулы, а H5 образует контакт с C1. Атом водорода H3 образует слабую водородную связь с атомом O3 той же молекулы, с которой взаимодействует H2. Атомы H4 и H6 не участвуют ни в каких взаимодействиях, кроме H \cdots H. Более наглядно схема слабополярных взаимодействий представлена на рисунке ниже (Рисунок 39).

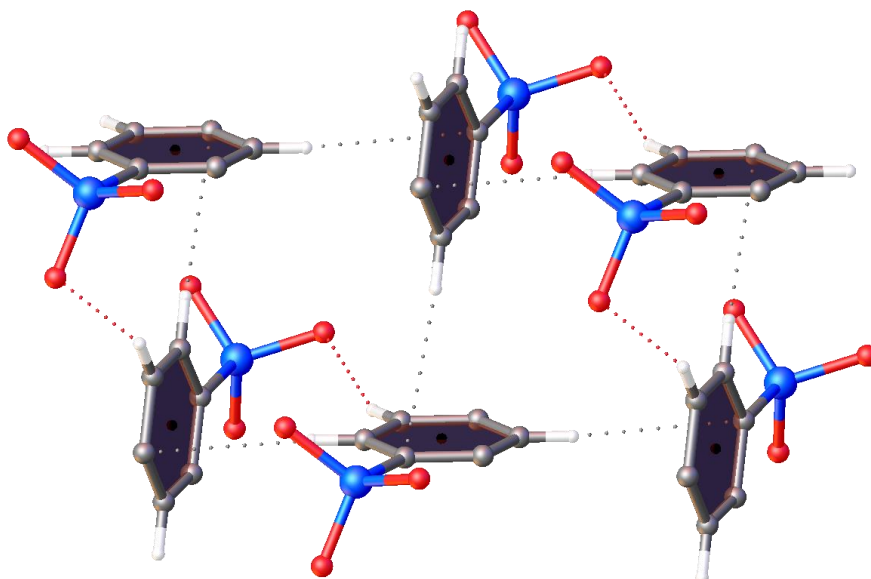


Рисунок 39. Слабые межмолекулярные взаимодействия в кристалле триметоксифенилсилана **2-7**. Метильные группы и атомы Н4 и Н6 не показаны.

В кристалле триметоксифенилсилана молекулы образуют слои. Слои взаимодействуют друг с другом за счет $\text{H}\cdots\pi$ и $\text{H}\cdots\text{H}$ контактов по одну сторону, и за счет полярных диполь-дипольных взаимодействий метоксильных групп ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$) – по другую сторону.

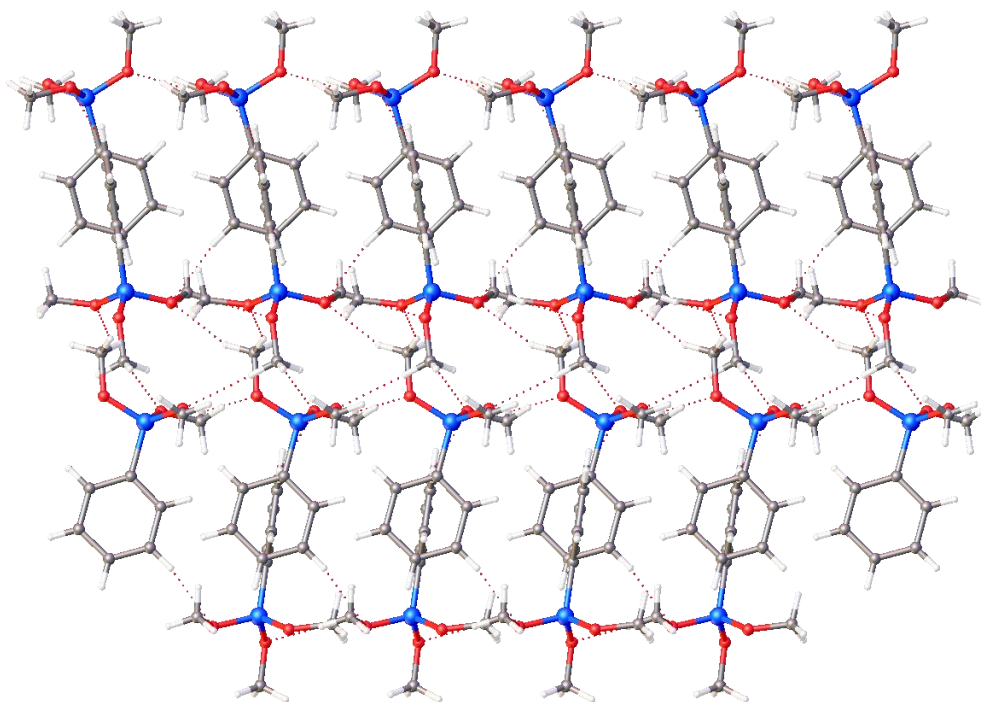


Рисунок 40. Кристаллическая упаковка триметоксифенилсилана **2-7**.

Диметилдипропилоксисилан (2-8)

Следующим алкоксисиланом, кристаллическую структуру которого мы исследовали, был диметилдипропилоксисилан. Исследования по установлению кристаллической структуры проводились при 100 К. При этой температуре диметилдипропилоксисилан **2-8** образует кристалл триклинной сингонии ($P\bar{1}$, $a = 8.012(2)$ Å, $b = 8.345(2)$ Å, $c = 9.199(2)$ Å, $\alpha = 64.885(7)^\circ$, $\beta = 80.897(7)^\circ$, $\gamma = 81.833(8)^\circ$). Длины связей Si–O фактически одинаковы (1.636(3) и 1.638(3) Å). Пропилокси- группы силана **2-8** имеют разную конформацию: O1–C1–C2–C3 находится в синклиальной (гош) конформации, а O2–C4–C5–C6 – в антиперипланарной. Оба неразветвленных заместителя оказались упорядочены, а самое интенсивное тепловое движение наблюдается у атома C5 ($U_{eq} = 0.050$). На рисунке ниже представлена молекулярная структура диметилдипропилоксисилана в кристалле (Рисунок 41).

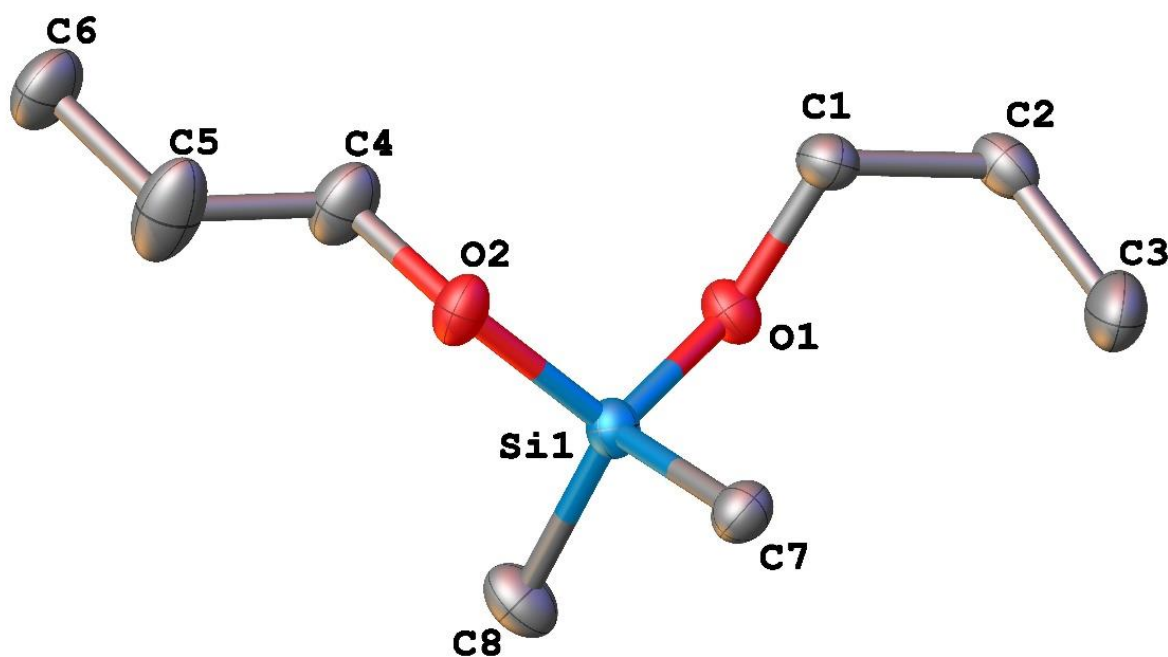


Рисунок 41. Молекулярная структура в кристалле триметоксифенилсилана **2-8**. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

Молекулы диметилдипропилоксисилана **2-8** образуют слои в кристалле, в которых молекулы связаны за счет C–H \cdots O взаимодействий (Рисунок 42). Сами слои взаимодействуют друг с другом исключительно с помощью H \cdots H контактов.

Следует отметить, что только при атомах C3, C5 и C6 атомы водорода не участвуют в C–H \cdots O взаимодействиях. Вероятно, именно с отсутствием слабых водородных связей C–H \cdots O связаны достаточно высокие параметры анизотропного смещения на атомах C3, C5 и C6 (0.043, 0.050 и 0.040 соответственно).

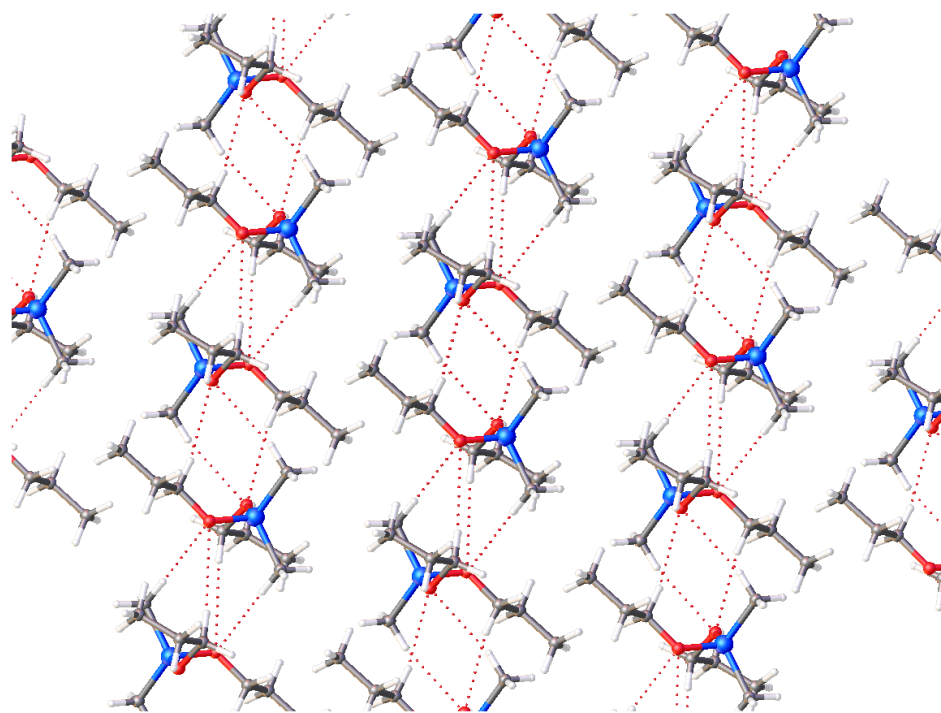


Рисунок 42. Кристаллическая упаковка диметилдипропилоксисилана **2-8**. Взаимодействия C–H \cdots O показаны пунктиром.

Винилтриметоксисилан (2-9)

Строение кристаллической фазы винилтриметоксисилана (**2-9**) вызвало у нас большой интерес, т.к. углы и длины связей в тетраметоксисилане и винилтриметоксисилане должны были быть похожи. Элементарная ячейка винилтриметоксисилана является кубической и принадлежит пространственной группе $P\bar{4}3n$. Величина параметра элементарной ячейки составляет 11.8997(7) Å.

Нам не удалось обнаружить фазовый переход в кристалле винилтриметоксисилана при температурах от 100 до 150 К. Положения атомов в полученной фазе сильно разупорядочены, что обычно свидетельствует о наличии фазового перехода типа «порядок-беспорядок» при более низких температурах. Нами было замечено, что качество кристалла снижается при приближении к 100 К (усиление мозаичности). Основываясь на этих фактах, мы считаем, что фазовый

переход в кристалле винилтриметоксисилана возможен при температуре не сильно ниже 100 К. На рисунках ниже представлена молекулярная структура винилтриметоксисилана в кристалле при 100К (Рисунок 43).

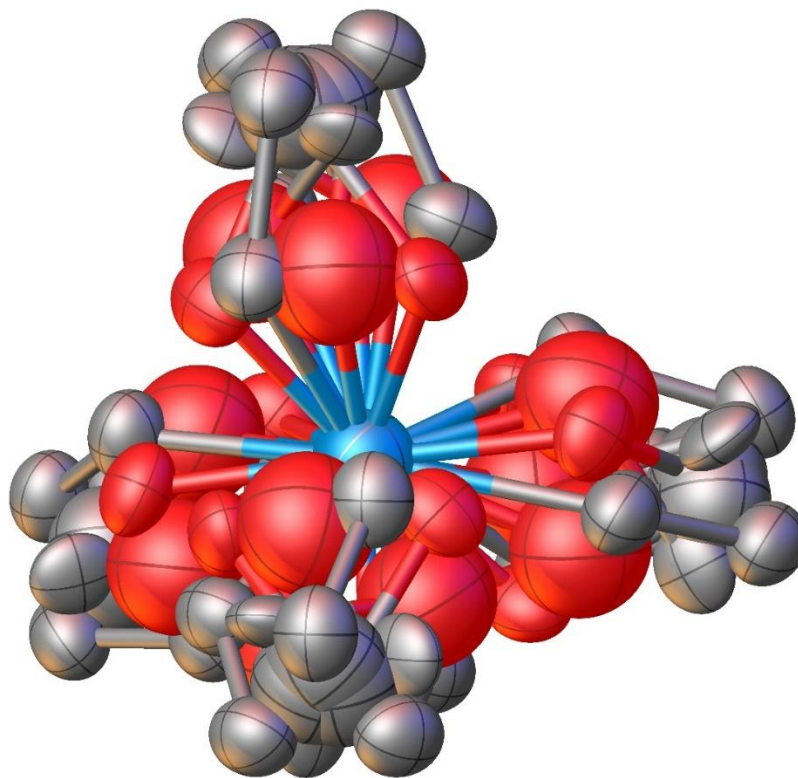


Рисунок 43. Молекулярная структура в кристалле винилтриметоксисилана **2-9**. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный, углерод – серый.

Каждая из четырех вершин тетраэдра, который образует разупорядоченная молекула винилтриметоксисилана, идентична (по симметрии) остальным. На рисунке ниже представлена одна из вершин данной молекулы с нумерацией атомов (Рисунок 44). Нам удалось достигнуть достаточно низких параметров расходимости (2.11%), тем не менее, по-прежнему остается открытым вопрос о межмолекулярных взаимодействиях в кристалле.

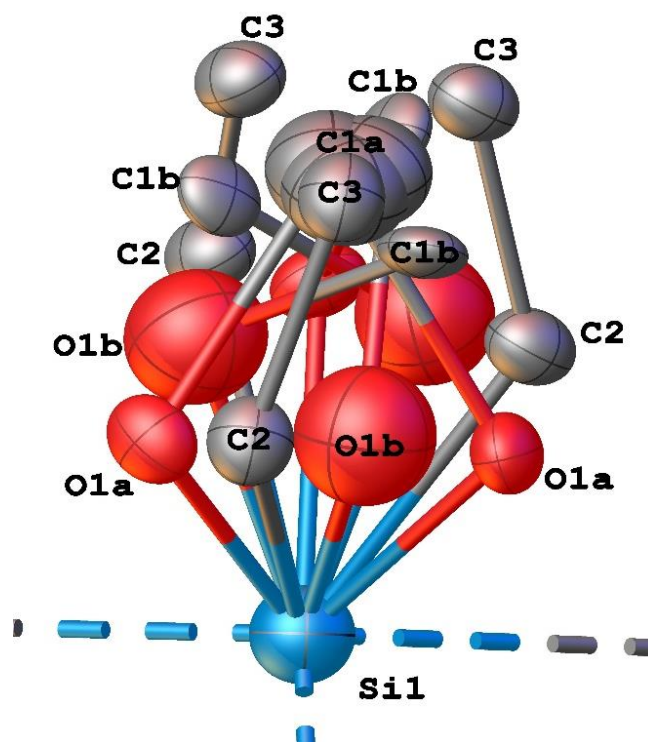


Рисунок 44. Одна из вершин тетраэдра винилтриметоксисилана **2-9**.

Метоксильные и винильные группы в кристалле разупорядочены, соотношение позиций (O1a+O1b : C2) равно 3 : 1. Разупорядочение винильных и метоксильных групп, а также высокая кристаллографическая симметрия в кристалле, вызваны небольшой разницей в размере и в межмолекулярном взаимодействии метоксильной и винильной группы. При этом, метоксильные и винильный заместитель способны вращаться вокруг связей Si–C и Si–O. В результате симметрично-независимой частью кристалла становятся две независимые 1/12 части молекулы. Следует отметить, что свободное уточнение координат и тепловых факторов в этом случае очень затруднительно. Поэтому, положение заместителей при атоме кремния уточнено с большим количеством ограничений.

Винилтриметоксисилан **2-9** кристаллизуется в высокосимметричной пространственной группе $P\bar{4}3n$. По этой причине, из-за высокой степени разупорядоченности заместителей более подробный анализ межмолекулярных взаимодействий не имеет смысла. Межмолекулярное взаимодействие складывается из $H\cdots H$ и $H\cdots O$ контактов.

(Бромодифторметил)триметилсилан (2-10)

(Бромодифторметил)триметилсилан является бесцветной жидкостью при комнатной температуре, которая образует кристалл с орторомбической элементарной ячейкой при 189–190 К (пространственная группа $Pnma$, $a = 13.520(10)$ Å, $b = 9.388(7)$ Å, $c = 6.581(5)$ Å, определено при 175 К). Симметрично-независимая часть элементарной ячейки содержит половину молекулы **2-10**. Выращенный кристалл силана **2-10** визуально не претерпел никаких изменений в ходе охлаждения от 190 до 100 К. В итоге было установлено существование только одной кристаллической фазы при температуре выше 100 К. Дальнейшее обсуждение сделано на основе данных кристаллической структуры, установленной при 150 К, так как они получились наиболее достоверными.

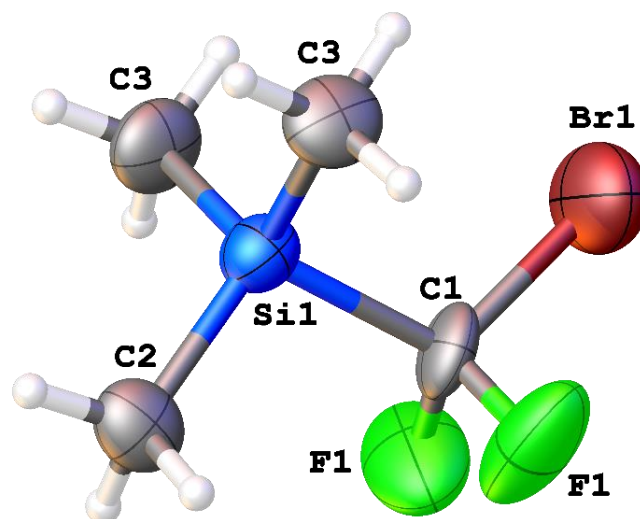


Рисунок 45. Молекулярная структура в кристалле (Бромодифторметил)триметилсилана **2-10**. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

Длина связи Si–CH₃ составляет 1.838(4)–1.851(10) Å, что коррелирует со средней длиной связи Si–CH₃ (1.866 Å, на основе 21317 кристаллических структур, обнаруженных в Кембриджской структурной базе данных (Cambridge Structure Database, CSD)). Соединения, содержащие связь Si–CF₂, редко встречаются в CSD и других кристаллографических базах данных, поскольку соединения с (триметилсилил)дифторметильной группой (Me₃SiCF₂Br) пока используются недостаточно широко (чаще с трифторметильной группой) и обычно являются

жидкостями при комнатной температуре. Длина связи Si–CF₂ составляет 1.910(16) Å, что значительно короче, чем средняя связь Si–CF₂, представленная в CSD (1.936 Å, 13 элементов).

Кристаллическая структура соединения **2-10** аналогична структуре реактива Рупперта-Пракаша (трифторметилтриметилсилан, Me₃SiCF₃) [87–90]. Параметры осей элементарной ячейки *a* и *b* соединения **2-10** приблизительно равны параметрам ячейки *2c* (удвоенной *c*) и *b* элементарной ячейки Me₃SiCF₃, соответственно (Рисунок 46). Направление связи Si–CF₃ в кристалле Me₃SiCF₃ практически совпадает с осью *c* элементарной ячейки (отклоняется на 2.7563(9)°). Направление связи Si–CF₂Br в соединении **2-10** также отклоняется всего на 6.0(4)° от оси *a* элементарной ячейки. Помимо этого, в обоих кристаллах молекулы образуют псевдогексагональные стопки.

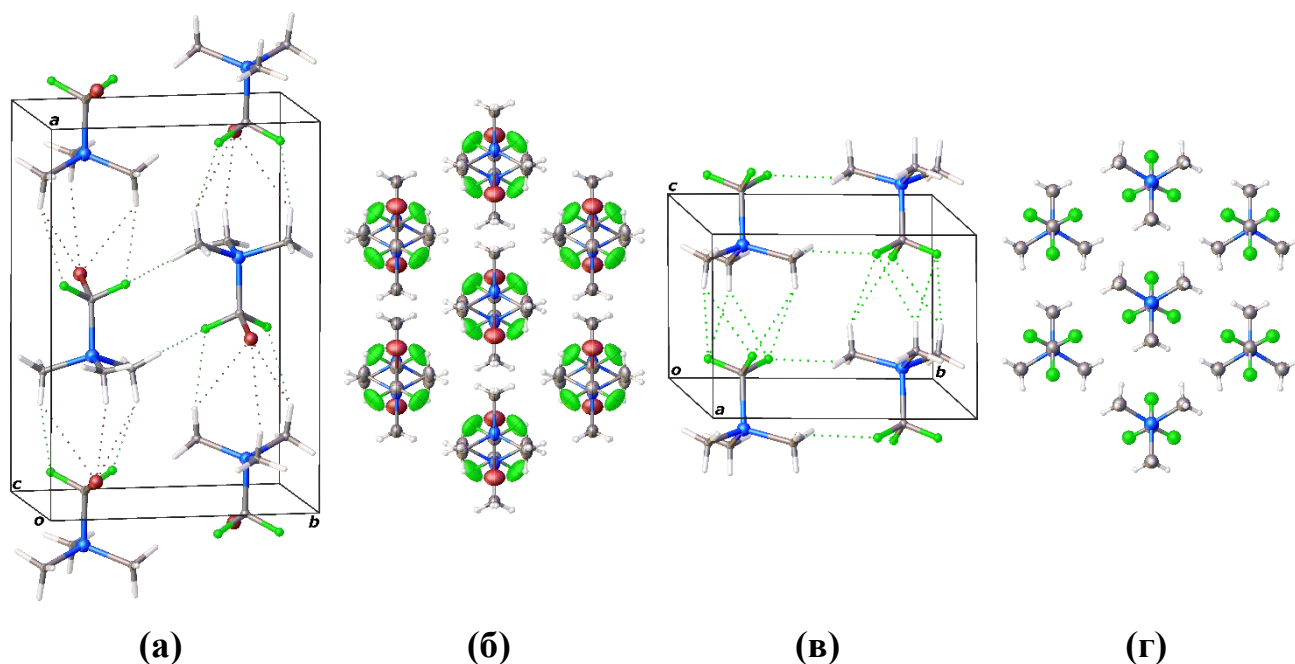


Рисунок 46. Сравнение кристаллической упаковки (бромодифторметил)триметилсилана (а, б) и реактива Рупперта-Пракаша (в, г). Цветовая схема: бром – коричневый, кремний – голубой, фтор – зеленый, углерод – серый, водород – белый.

Также нами было проведено сравнение барьера вращения связи Si–CF₂X молекул силана **2-10** и реактива Рупперта-Пракаша. Расчет барьера вращения проводился в программе Gaussian на уровне теории PBE0/6-311G(d,p). Удалось

установить, что барьер вращения составляет 2.68 ккал/моль и 1.62 ккал/моль для силанов $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ и Me_3SiCF_3 соответственно (Рисунок 47).

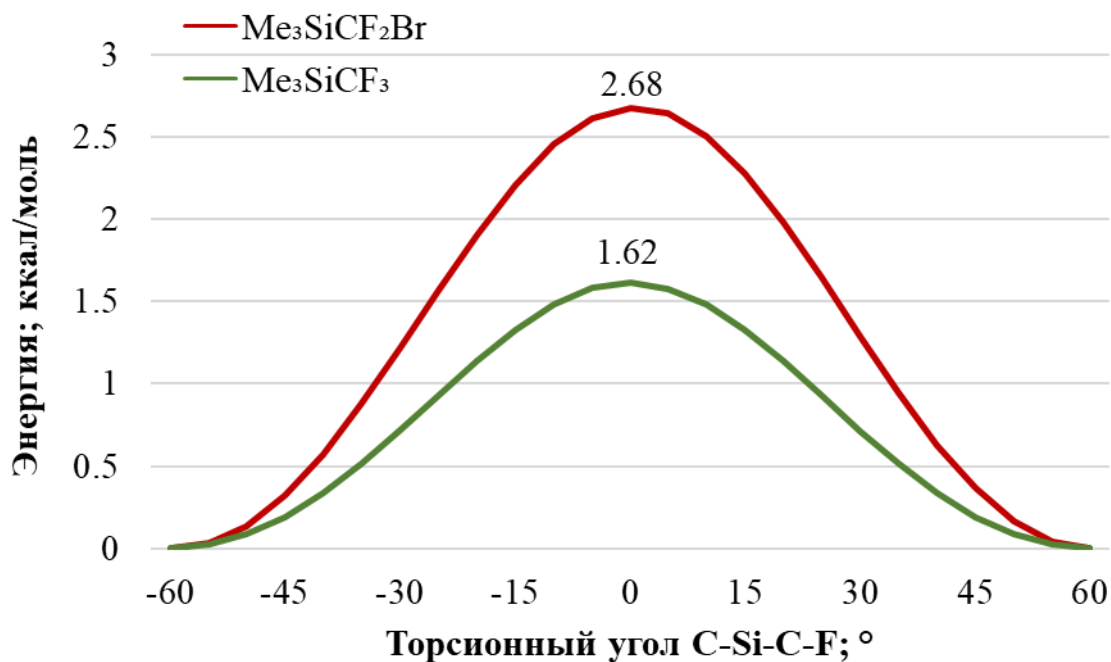


Рисунок 47. Зависимость полной энергии молекулы силанов $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$) от значения торсионного угла $\text{H}_3\text{C-Si-C-F}$.

Гексаметоксидисилан (2-11)

Гексаметоксидисилан (2-11) образует кристалл с моноклинной элементарной ячейкой и пространственной группой симметрии $P2_1/n$. Симметрично-независимой частью элементарной ячейки является половина молекулы ($-\text{Si}(\text{OMe})_3$), при этом она полностью разупорядочена (Рисунок 48). Несмотря на сильное разупорядочение атомов кремния и кислорода, атомы углерода почти не меняют свое положение в кристалле. В результате, по данным рентгеноструктурного анализа мы видим суперпозицию двух вариантов расположения молекулы в кристалле, при том, что форма молекулярного полиэдра и типы межмолекулярных взаимодействий практически не различаются.

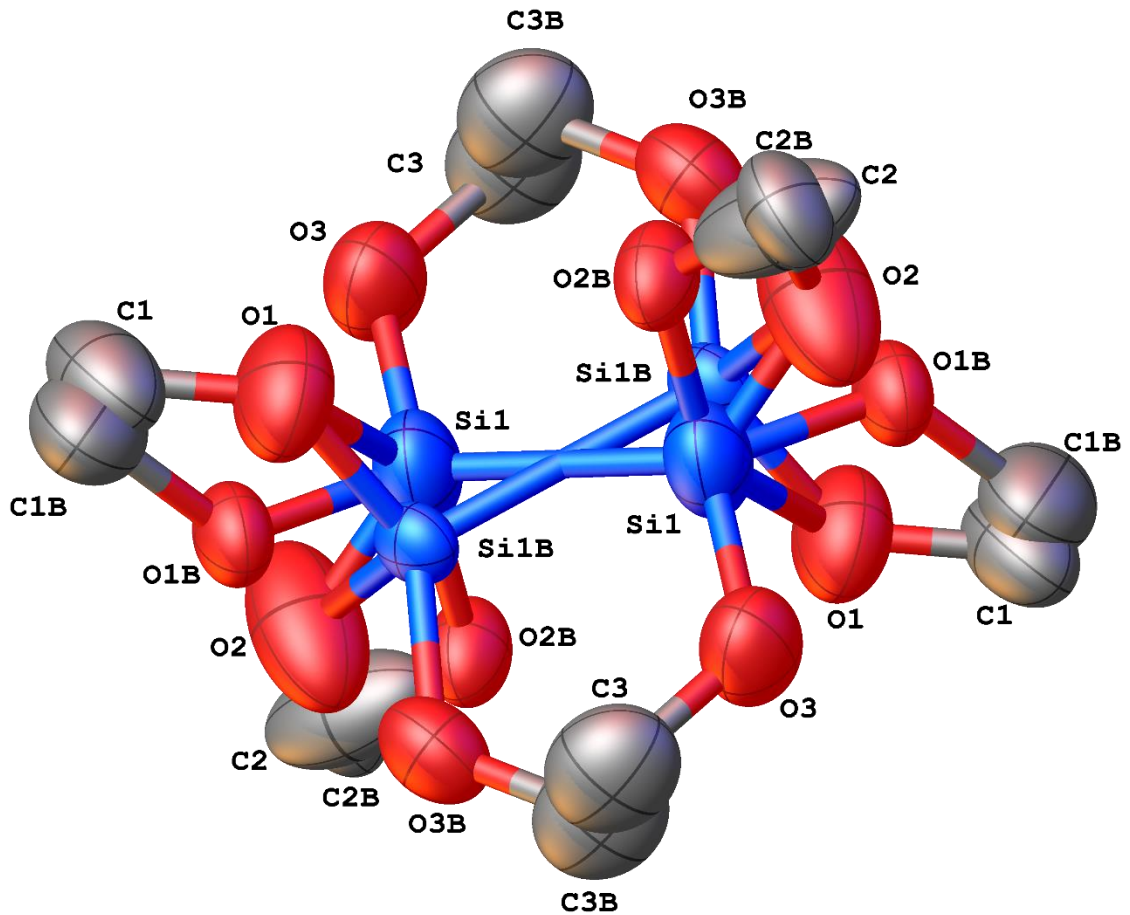


Рисунок 48. Молекулярная структура в кристалле гексаметоксидисилана (**2-11**). Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

В кристалле дисилана **2-11** молекулы упакованы по типу искаженной гексагональной сетки (Рисунок 49). Такое расположение молекул предполагает отсутствие сильных структурообразующих взаимодействий между молекулами. Молекулы образуют только слабые контакты $C-H \cdots O$ и $C-H \cdots H-C$.

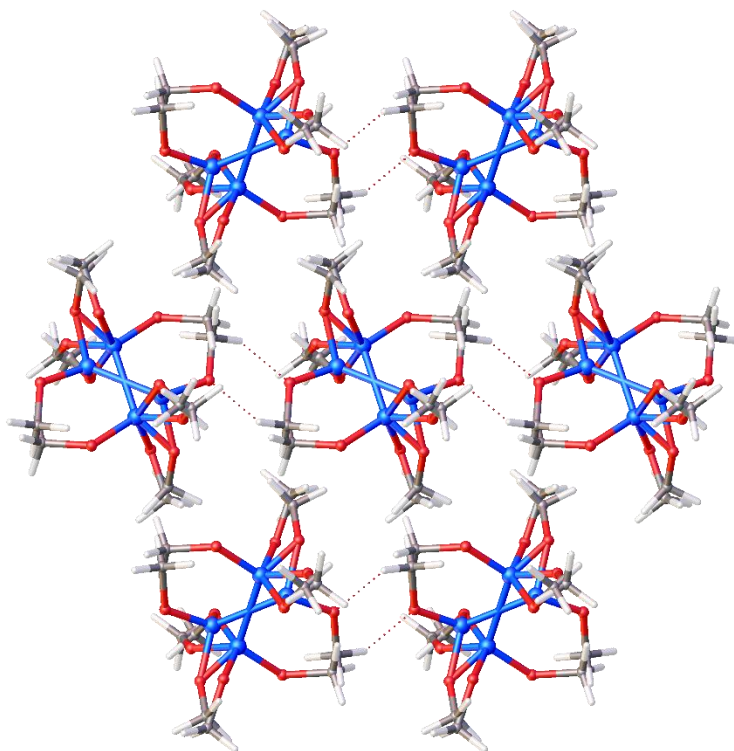


Рисунок 49. Кристаллическая упаковка гексаметоксидисилана (**2-11**). Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный, углерод – серый, водород – белый.

Для изучения конформационных переходов в молекуле **2-11** был проведен анализ зависимости энергии от значения торсионного угла O–Si–Si–O. При сканировании угла с шагом в 5° в сторону увеличения и уменьшения угла было обнаружено, что барьер вращения составляет 2.85 ккал/моль. Если после конформационного перехода изменить направление сканирования, то из построенной зависимости очевидно, что наиболее энергетически выгодные конформации образуются при торсионных углах $30\text{--}35^\circ$ и $85\text{--}90^\circ$. При этом разница между энергиями конформаций составляет не более 0.57 ккал/моль.

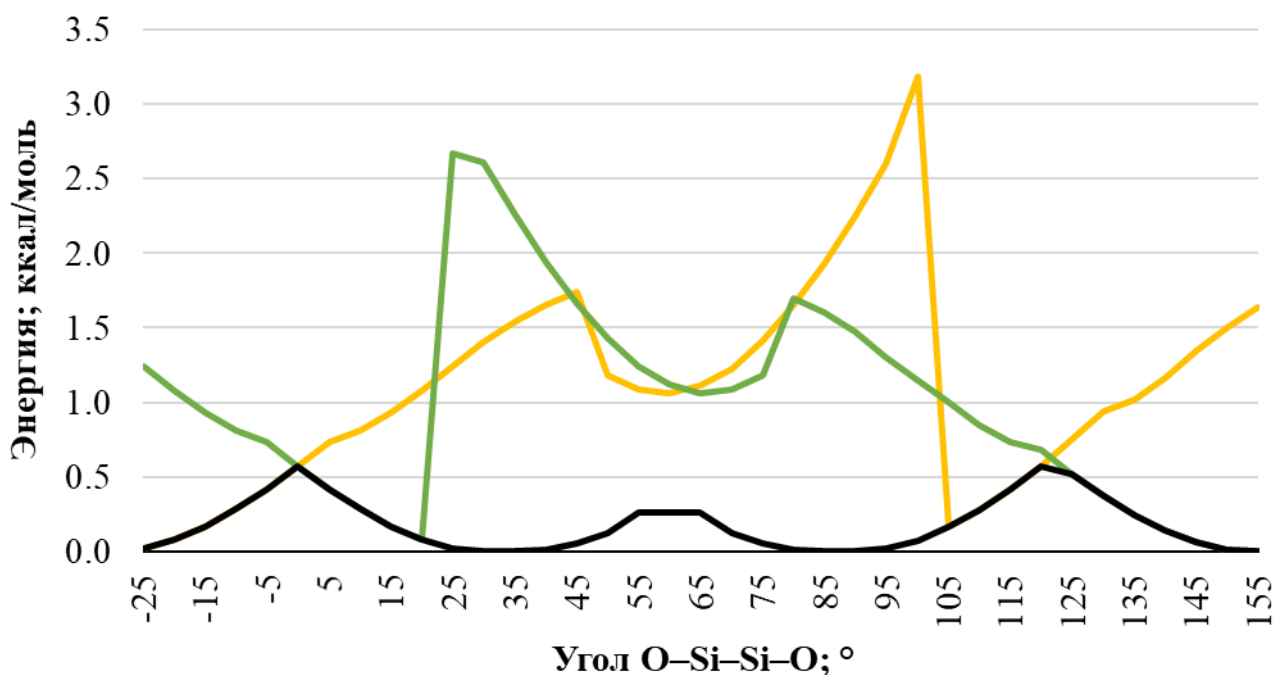


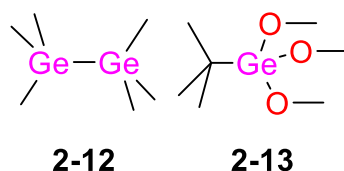
Рисунок 50. Зависимость полной энергии молекулы **2-11** от торсионного угла O–Si–Si–O. Зеленая и оранжевая линии демонстрируют изменение энергии при вращении в сторону увеличения (желтая) и в сторону уменьшения (зеленая) угла. Черная линия соответствует минимальной энергии при разных значениях угла.

2.3.4. Органогерманы **2-13** и **2-14**

Германийорганические соединения по своему строению и химическим свойствам являются аналогами кремнийорганических, но обладают большей реакционной способностью. Высокая реакционная способность также сказывается и на устойчивости германийорганических соединений к компонентам воздуха. Все это связано с меньшей силой связей Ge–C и Ge–O по сравнению с кремнийорганическими аналогами (Si–C и Si–O). В результате, мономеры органогермоксанов часто настолько реакционноспособны, что вступают в реакции олигомеризации, окисления или гидролиза еще на этапе получения. Как следствие высокой степени неустойчивости данного класса соединений, они остаются малоизученными – особенно это касается времязатратных методов исследования, таких как рентгеноструктурный анализ.

В данном разделе представлены соединения **2-13** и **2-14**, которые используются в синтезе германийорганических соединений. Изучение данных соединений может оказать заметное влияние на знания о свойствах

германийорганических соединений. Причиной этого является строение этих соединений. Так, в соединении **2-13** представлена неполярная связь Ge–Ge, в то время как на атомах германия отсутствуют объемные заместители (фенил, трет-бутил и пр.). А соединение **2-14** является первым органогермоксаном с тремя алкокси-группами, чье строение удалось установить методом рентгеноструктурного анализа.



Гексаметилдигерман (2-12)

Гексаметилдигерман – самое маленькое германийорганическое соединение, строение которого удалось установить методами рентгеноструктурного анализа (на август 2021 года). Строение кристалла данного соединения было изучено при температурах 120 и 210 К. При обеих температурах дигерман **2-12** образует кристалл с моноклинной элементарной ячейкой ($a = 21.197(3)$, $b = 6.483(1)$, $c = 15.715(3)$, $\beta = 92.167(4)^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$). Симметрично-независимой частью ячейки являются две молекулы дигермана **2-12**. Длина связи Ge–Ge в кристалле дигермана **2-12** составляет $2.417(1)$ Å для обеих молекул. Если наши данные сравнить с распределением длин связи Ge–Ge в кристаллах, взятых из Кембриджской кристаллографической базы данных (CSD, Рисунок 51), то окажется, что связь Ge–Ge в кристалле дигермана **2-12** значительно короче средней (2.595 Å).

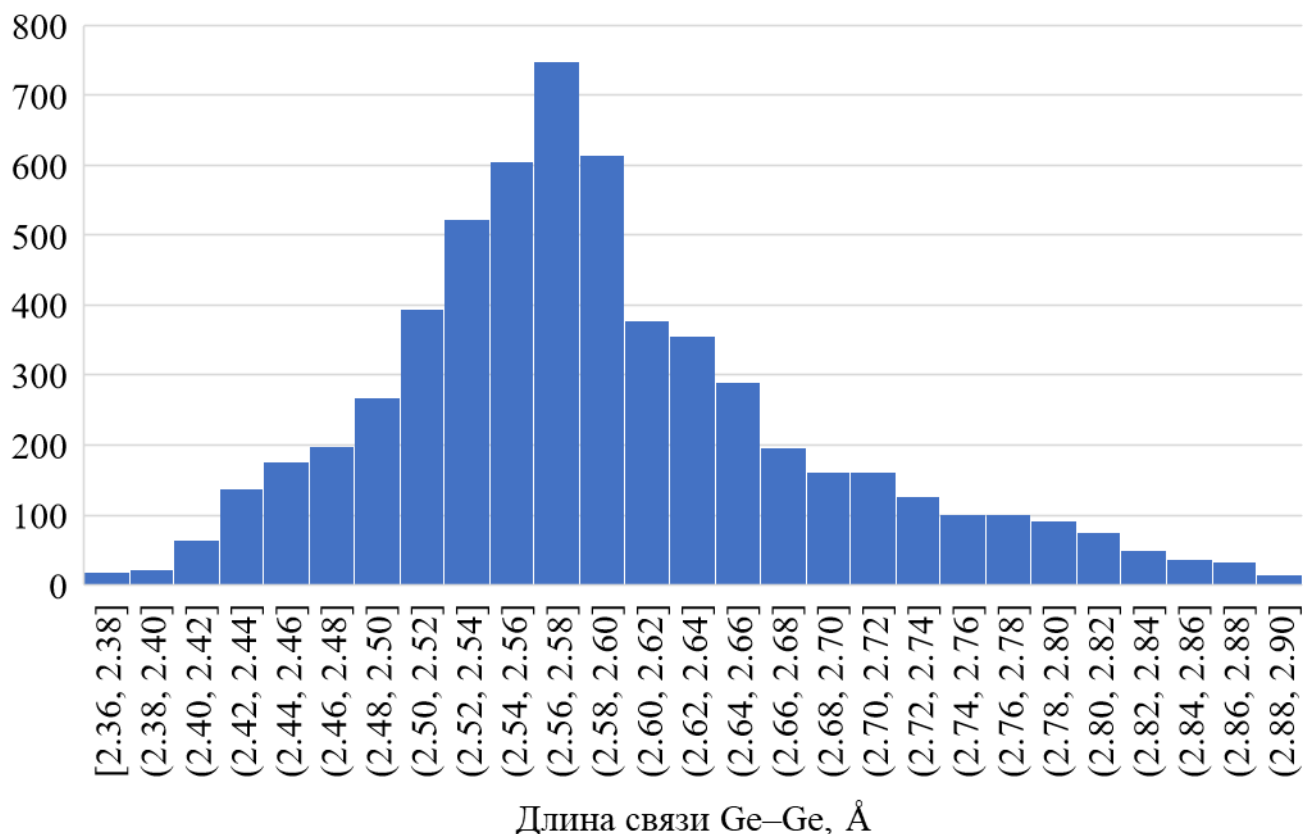
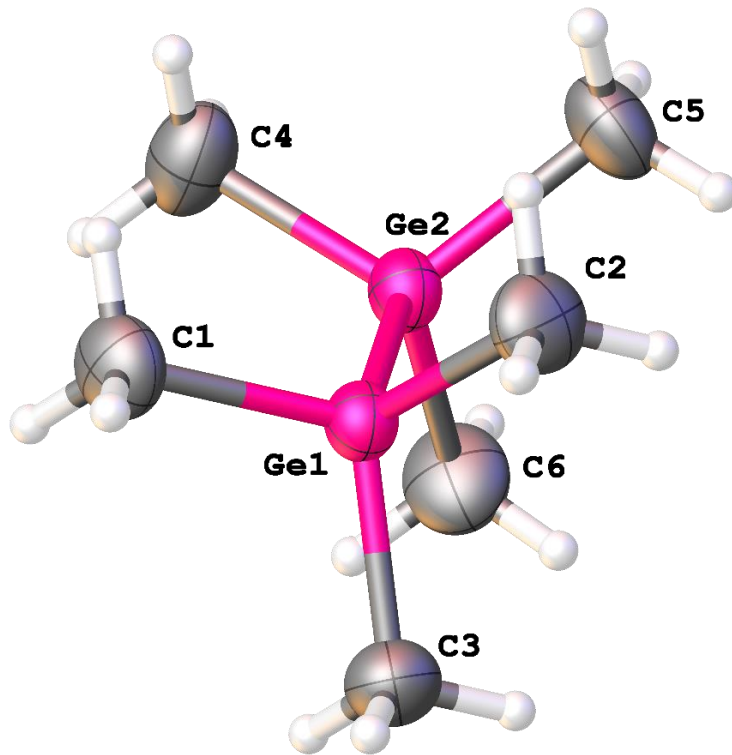
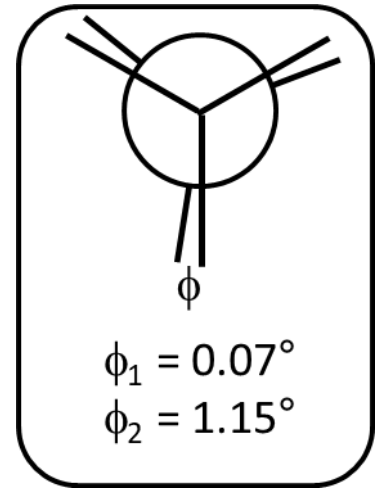


Рисунок 51. Основной пик распределения длин связи Ge–Ge в Кэмбриджской кристаллографической базе данных (CSD). Распределение построено на основании данных о кристаллической структуре 674 соединений. Края распределения не показаны, т.к. относятся к исключительным случаям длин связи Ge–Ge и не оказывают значительного влияния на статистику.

На приведенном ниже рисунке с конформацией гексаметилдигермана видно, что молекулы в кристалле находятся исключительно в заслоненной конформации (Рисунок 52). Углы C–Ge–Ge–C в кристалле **2-12** составляют 0.07° и 1.15° . Это, вероятно, связано с относительно низким энергетическим барьером поворота вокруг связи Ge–Ge. Проведенный квантовохимический расчет показал, что барьер вращения вокруг связи Ge–Ge составляет всего 0.64 ккал/моль. Это в полтора раза меньше барьера вращения связи Si–Si в молекуле Si_2Me_6 , который составляет 0.94 ккал/моль (Рисунок 53).



(a)



(б)

Рисунок 52. Молекулярное строение гексаметилдигермана **2-12** в кристалле при 210 К (а) и значение торсионных углов C–Ge–Ge–C для независимых молекул гексаметилдигермана. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью.

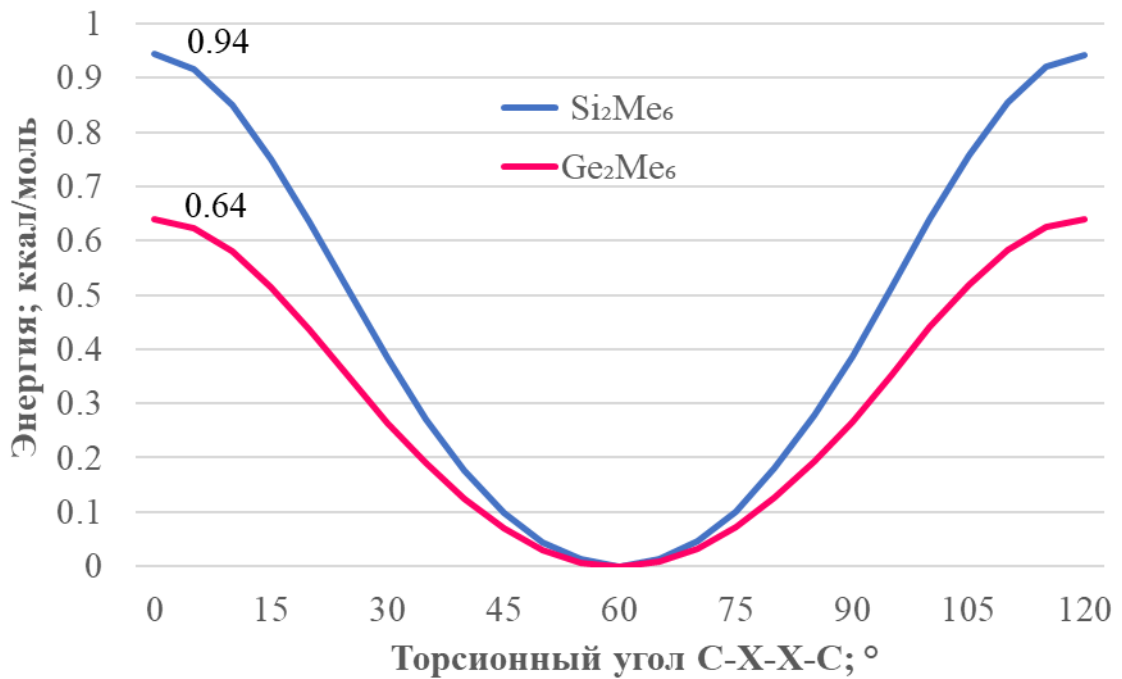


Рисунок 53. Зависимость полной энергии молекулы с общей формулой X_2Me_6 (X = Si, Ge) от значения торсионного угла $H_3C-X-X-CH_3$.

Трет-бутилтриметоксигерман (2-13)

Трет-бутилтриметоксигерман – первое германийорганическое соединение с тремя метоксильными группами при атоме германия, строение которого удалось определить дифракционными методами анализа. Сложность в изучении подобных соединений кроется в высокой реакционной способности метоксильных групп при атоме германия.

Соединение **2-13** легко вступает в реакцию гидролиза. На воздухе данная жидкость ($T_{пл.} = 207\text{--}209\text{ K}$) покрывается пленкой, состоящей, вероятно, из олигогермоксанов. Следует отметить, что такая способность к гидролизу сыграла положительную роль для установления кристаллической структуры. Во время кристаллизации *in situ* на месте обоих минисков жидкость заметно помутнела, а затем образовалась пленка. Получившаяся пленка препятствовала свободному перемещению жидкости и газа по капилляру, что позволило избавиться от таких проблем как образование пузырей и смещение кристаллов под действием течения.

Бесцветный кристалл германа **2-13** был выращен и изучен при температуре 205 К. Позже этот же кристалл был изучен и при температурах 190, 180 и 170 К. При охлаждении качество кристалла постепенно падало: увеличивалась мозаичность кристалла, появлялись рефлексы других доменов. При охлаждении до 100 К мозаичность возросла настолько, что качество данных стало неудовлетворительным. Тем не менее, доказано, что при всех изученных температурах соединение образует одну и ту же кристаллическую фазу. Постепенное ухудшение качества кристалла может быть связано как с медленным гидролизом вещества, так и с близостью фазового перехода. Достоверно установить с чем конкретно связан данный феномен пока не удалось.

При 205 К из жидкости был выращен бесцветный монокристалл с моноклинной элементарной ячейкой (пространственная группа $P2_1/n$, $a = 8.366(2)\text{ \AA}$, $b = 10.854(3)\text{ \AA}$, $c = 12.351(3)\text{ \AA}$, $\beta = 108.664(8)^\circ$). Симметрично-независимой частью элементарной ячейки является одна молекула. Молекула находится в заторможенной конформации (Рисунок 54). Все три метоксильные группы молекулы закручены в одну сторону. Длины связей Ge-O друг от друга отличаются

незначительно (Ge1–O1 1.751(4), Ge1–O1 1.756(3), Ge1–O1 1.762(3) Å), заметные стереоэлектронные взаимодействия не выявлены. Молекулы соединения **2-13** в кристалле упакованы слоями (Рисунок 55) и образуют только слабые межмолекулярные взаимодействия С–Н \cdots О и С–Н \cdots Н–С.

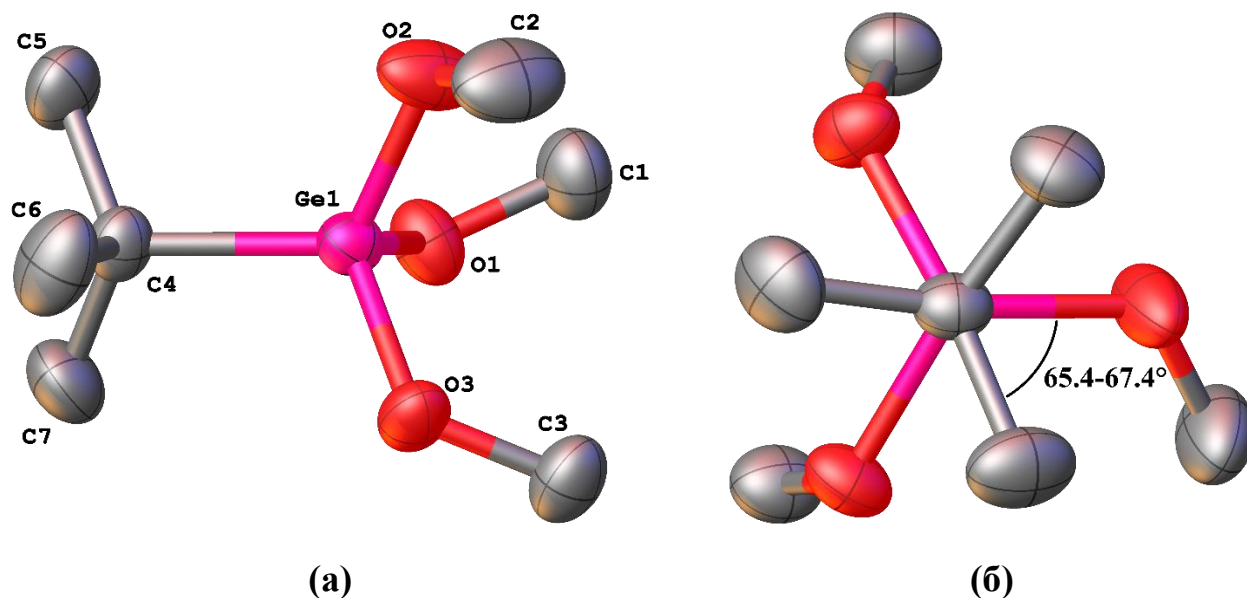


Рисунок 54. Молекулярное строение трет-бутилтриметоксигермана **2-13** в кристалле при 205 К (а) и значения торсионных углов О–Ge–С–С трет-бутилтриметоксигермана при разных температурах. Тепловые эллипсоиды показаны с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны.

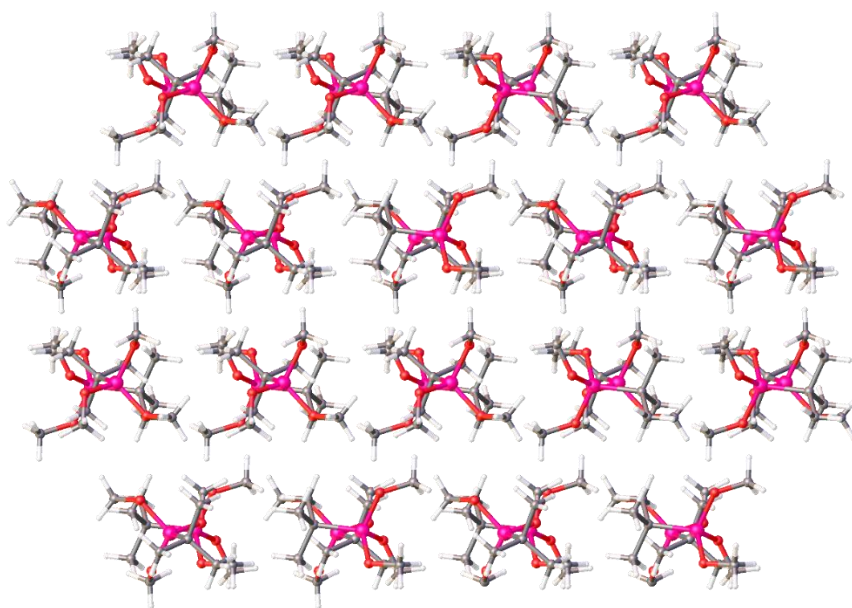
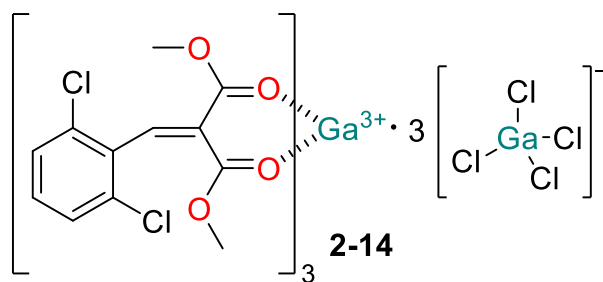


Рисунок 55. Кристаллическая упаковка трет-бутилтриметоксигермана **2-13**.

2.3.5. Галлийорганическая ионная жидкость 2-14

Соединение **2-14** является галлийорганической ионной жидкостью с температурой плавления около 28–30 °С. Данная ионная жидкость хранится в форме раствора в дихлорметане, поэтому кристалл был выращен из раствора, а не из расплава. В качестве катиона ионной жидкости **2-14** выступает трис(диметил-2-(2,6-дихлорбензилиден)малонат)галлий (III), а в качестве аниона – тетрахлорогаллат.



При температуре 120 К ионная жидкость **2-14** образует кристалл гексагональной сингонии ($P6cc$, $a = b = 18.570(4)$ Å, $c = 25.103(5)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). В изученном кристалле на один комплекс ионной жидкости приходится пять молекул дихлорметана. Симметрично-независимую часть ячейки составляют $\frac{1}{3}$ доли катиона, $\frac{1}{2}$ и три $\frac{1}{6}$ доли аниона, $\frac{1}{6}$ и три $\frac{1}{2}$ долей молекулы дихлорметана.

Катион **2-14** находится на оси симметрии третьего порядка, что делает только один лиганд 2,6-дихлорбензилиден)малоната симметрично-независимым. Расстояния между карбонильными атомами кислорода малоната и катионом галлия составляют 1.94 – 1.95 Å. Сама молекула лиганда разупорядочена вследствие маятникового движения молекулы. Торсионный угол между плоскостью фенильного заместителя и двойной связью C1=C2 составляет 51 – 55°. Тетрахлорогаллат-анионы также находятся на элементах симметрии: осях вращения второго (Ga3), третьего (Ga4) и шестого (Ga2) порядков (Рисунок 56). Молекулы дихлорметана разупорядочены в кристалле таким образом, что образуют трехмерную сетку. Следует отметить, что в данной сетке атомы хлора полностью локализованы и упорядочены, а атомы углерода и водорода разупорядочены и обладают, в среднем, половинной заселенностью.

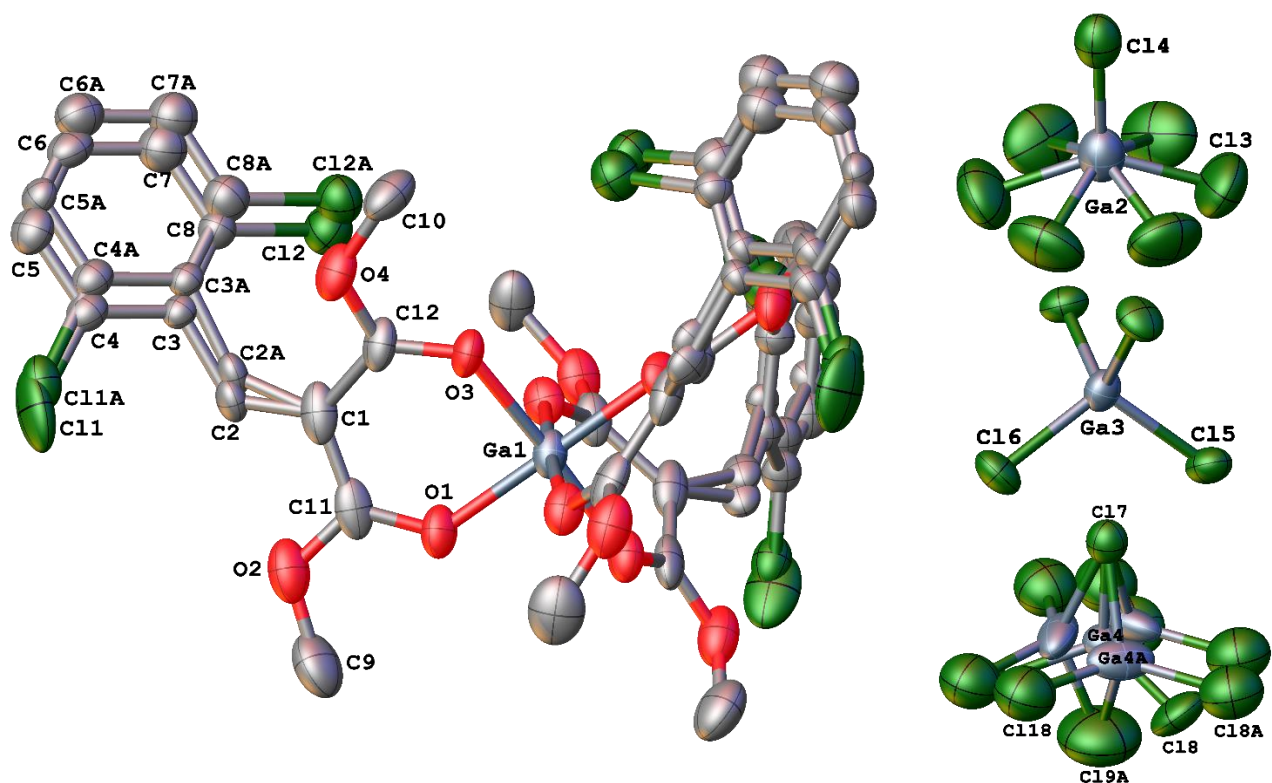


Рисунок 56. Молекулярное строение катиона (слева) и анионов (справа) германийорганической ионной жидкости **2-14** в кристалле.

Молекулы в кристалле **2-14** состоят из слоев катионов и анионов, при этом взаимодействие молекул реализовано, в основном, посредством связей $\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (Рисунок 57). Атомы углерода, входящие в π -систему, образуют исключительно контакты $\text{C}\cdots\text{H}$ и $\text{C}\cdots\text{Cl}$, а стэкинг между π -системами отсутствует.

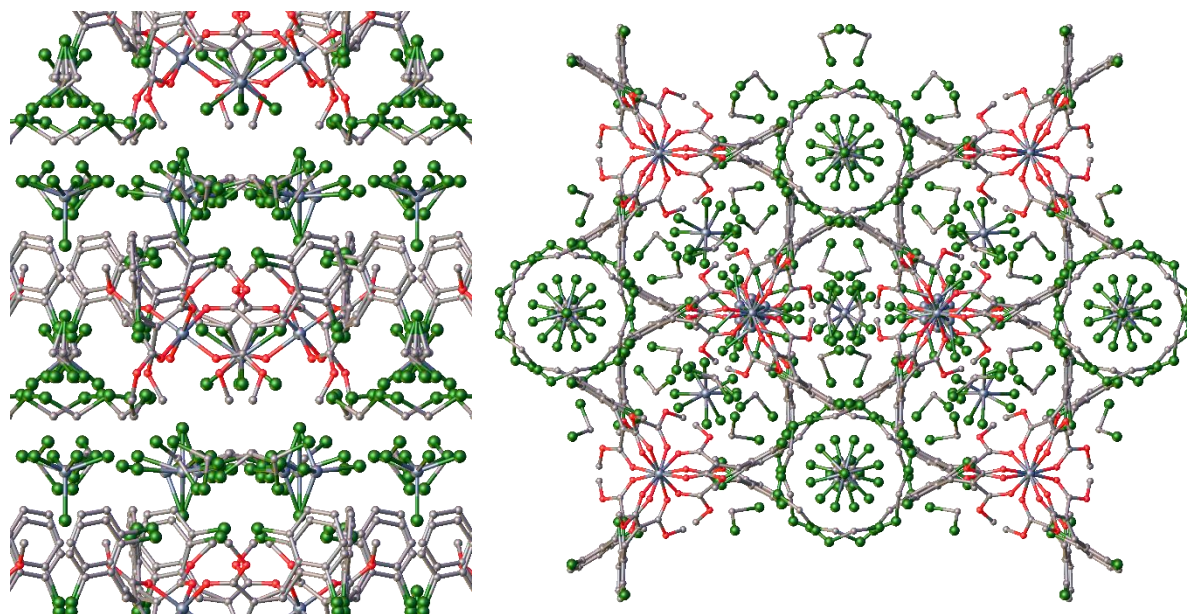


Рисунок 57. Мотивы кристаллической упаковки ионной жидкости **2-14**.

2.4. Изучение фазового перехода в кристалле 1-11

Фазовый переход в кристалле D4 представляет интерес в первую очередь для изучения свойств вещества в кристаллическом состоянии при температурах близких к температуре фазового перехода. С учетом широкой распространенности данного вещества как компонента смесей различного применения, а также реагента для синтеза полидиметилсилоксана и сополимеров на его основе, доскональное изучение пути и энергетических характеристик данного перехода может оказаться крайне полезным.

2.4.1. Исследование фазового перехода в 1-11 методом ДСК

С учетом того, что разница между установленной нами температурой плавления по данным рентгенодифракционных исследований и литературными данными сильно различалась, было решено уточнить данные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты первого эксперимента оказались неожиданными, поскольку демонстрировали образование трех твердых фаз (Рисунок 58). На графике ДСК мы наблюдали три максимума: при 218–220, 256–258 и 280 К (температура плавления). За неимением адекватного объяснения результатов ДСК нами было решено проверить результат, проведя изучение другого, предварительно очищенного образца D4, взятого из другого источника. Подобное решение оказалось верным, и другой образец показал уже гораздо более правдоподобный результат ДСК (Рисунок 59). Мы предполагаем, что наличие аномалии в результатах первого эксперимента связано с недостаточной чистотой образца и образованием промежуточной аморфной фазы. Во втором эксперименте мы вместо трех фаз обнаружили две, но с достаточно широкой петлей гистерезиса (> 40 °C). Температуры фазовых переходов в обоих ДСК согласуются, что может свидетельствовать о существовании метастабильной твердой фазы. В то же время в рентгенодифракционном эксперименте удалось обнаружить только две фазы. Таким образом, появление в интервале температур от 218 до 258К некой фазы связано с недостаточной чистотой образца. По результатам ДСК средняя величина изменения энтальпии во время фазового перехода составила 1.04(7) ккал/моль.

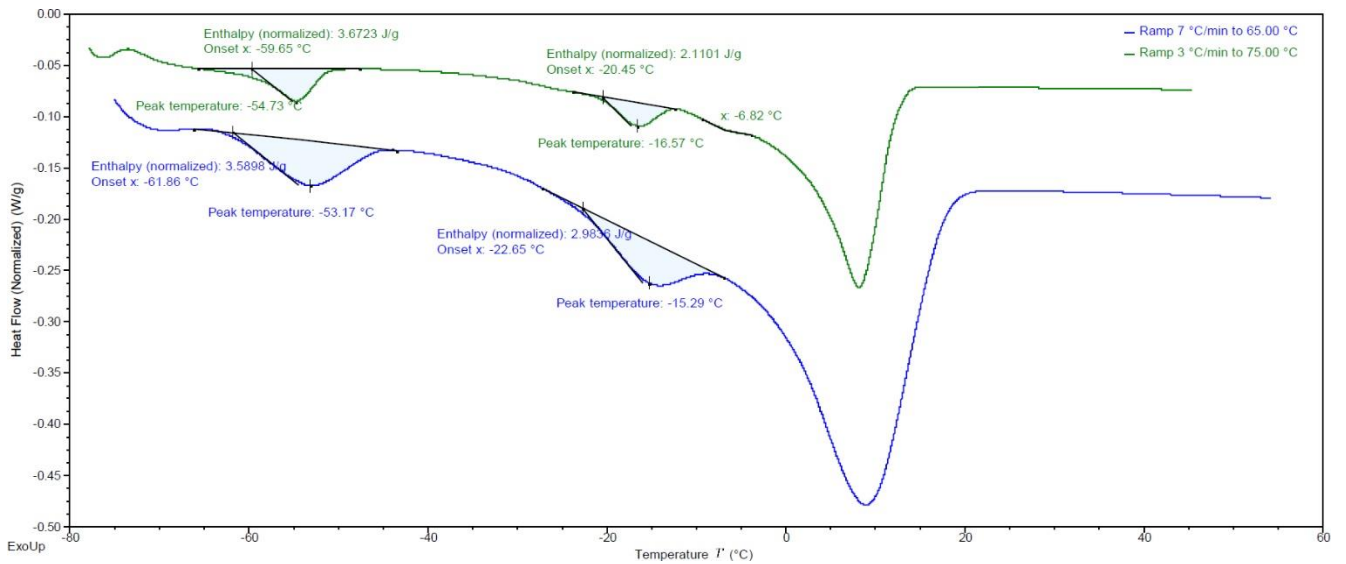


Рисунок 58. Изучение циклосилоксана **1-11** методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец с чистотой 98%.

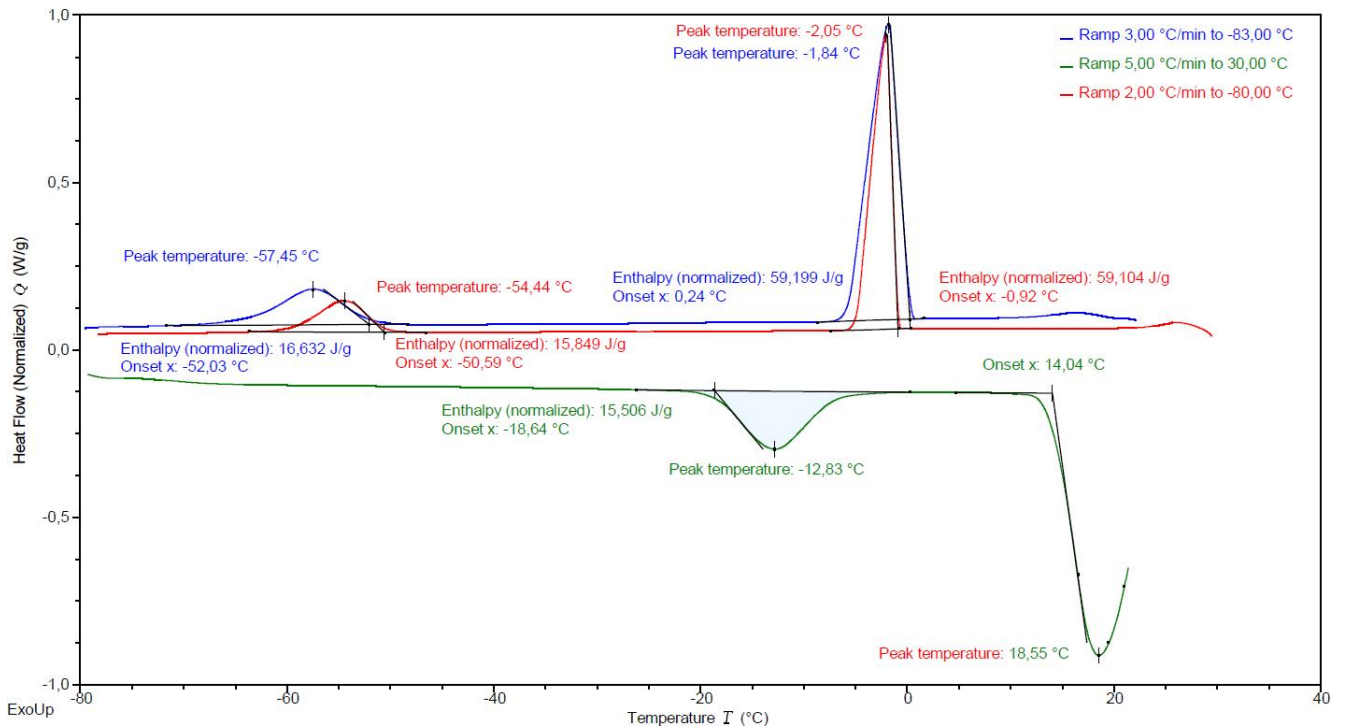


Рисунок 59. Изучение циклосилоксана **1-11** методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец с чистотой 99.5%.

2.4.2. Конформационный переход *псевдокресло–псевдованна*

Изучение фазового перехода в кристалле **1-11** было начато с анализа конформационного перехода. Из литературы известно, что силоксановые цепи очень гибкие и угол Si–O–Si может свободно меняться в пределах 130 – 180°. Поиск переходного состояния конформационного перехода *псевдокресло–псевдованна*

проводился с помощью методики следования по внутренней координате процесса (IRC) в программе Gaussian 09 в изолированной молекуле **1-11**. Как и следовало ожидать, поверхность потенциальной энергии (ППЭ) набора конформаций оказалась очень полой, нам удалось рассчитать только приблизительную конформацию переходного состояния. Результатом расчета оказалась молекула в конформации *псевдотвист* (Рисунок 60).

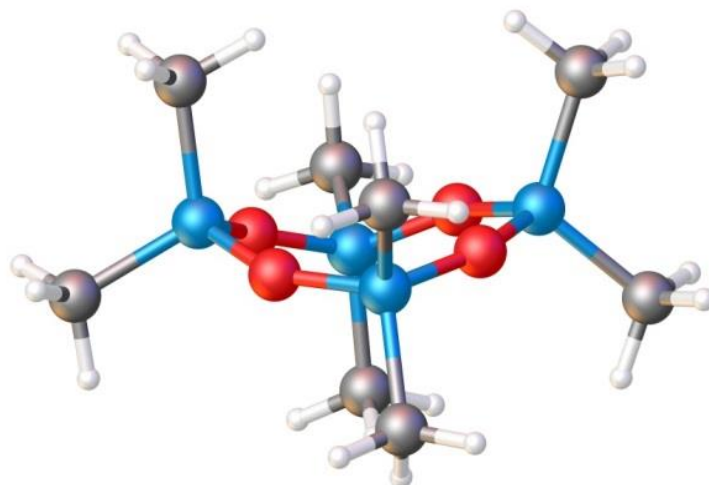


Рисунок 60. Конформация изолированной молекулы **1-11** в переходном состоянии конформационного перехода (*псевдотвист*). Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный, углерод – серый, водород – белый. Торсионный угол Si–Si–Si–Si составляет 145.35° . Углы Si–O–Si составляют 151.44 , 153.84 , 153.90 и 158.58° . Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный, углерод – серый, водород – белый.

Тетраэдрическое окружение атомов кремния в конформации переходного состояния сохраняется (угол O–Si–O = $109.45(5)^\circ$). Каждая пара атомов кислорода находилась очень близко к плоскости, образованной тремя ближайшими к ним атомами кремния (отклонение от плоскости не превышает 0.05 \AA). Полученная разница между энергией низкотемпературной конформации и энергией переходного состояния составила 0.07 ккал/моль. Эта очень малая величина является активационным барьером конформационного перехода изолированной молекулы.

2.4.3. Моделирование теплового движения в 1-11

Сравнение рассчитанных и экспериментальных параметров анизотропного смещения атомов (U) - один из самых простых способов моделирования низкочастотных колебательно-вращательных и вибрационных движений молекул, а также визуализации результатов для поиска различий между расчетами и экспериментом. Соответственно, метод расчета параметров анизотропного смещения атомов может быть использован для оценки подвижности молекул в кристалле [91,92]. Сравнение теплового движения в кристаллах при разных температурах позволяет обнаружить колебания, способные привести к фазовому переходу. Для обнаружения таких колебаний применялись два независимых метода: расчеты молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера в программном комплексе Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [93–95] и расчет фононного спектра с использованием метода «замороженного фонона» (гармоническое приближение (ГП), программа PHON) [96].

Для получения параметров анизотропного смещения и поиска колебаний, способных привести к фазовому переходу были проведены расчеты методом *ab initio* молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера в программе Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [93–95]. Псевдопотенциалы, используемые при расчете в программе VASP, описывают только взаимодействие остовных электронов (псевдоволновая функция). Все взаимодействия с участием валентных электронов (в том числе межмолекулярные взаимодействия) описываются базисом плоских волн. Для учета флуктуации температуры был использован термостат Нозе-Гувера [97,98].

Были рассчитаны траектории молекулярной динамики, продолжительностью в 20 пс. Первые 10 секунд траектории не учитывались в анализе движения атомов, так как содержат значительные флуктуации температуры системы (особенность использования термостата Нозе-Гувера). Рассчитанные параметры анизотропного смещения были соотнесены с экспериментальными данными. Для большей наглядности ниже приведены усредненные по элементам изотропные параметры смещения атомов при разных температурах (Таблица 1). Параметры смещения,

рассчитанные для температур в 100, 150 и 200, К достаточно хорошо коррелируют с экспериментальными значениями. При этих температурах не было обнаружено никаких аномалий в движении атомов и молекул. При температурах 210 и 221 К рассчитанные эллипсоиды анизотропного смещения всех атомов начинают вытягиваться вдоль оси *c*. Более детальное изучение поведения молекул в течение молекулярной динамики позволило установить, что молекулы принимают конформацию *псевдотвист*, обнаруженную нами ранее во время конформационного анализа.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных усредненных по элементам параметров эквивалентного смещения при разных температурах.

Температура, К	Экспериментальные $\langle U_{eq} \rangle_{elem.}, \text{Å}^2 \cdot 10^3$			Рассчитанные $\langle U_{eq} \rangle_{elem.}, \text{Å}^2 \cdot 10^3$		
	Si	O	C	Si	O	C
100	16.515	21.937	26.866	17.838	28.643	34.753
150	23.682	30.892	38.581	22.447	32.650	40.655
200	30.027	39.202	49.814	30.779	42.338	57.780
210	31.883	41.93	53.364	37.851	47.740	89.316
221	34.277	44.518	56.858	38.193	53.145	74.892
230	35.827	48.093	60.622	75.543	93.211	142.686
240	54.897	69.820	109.33	65.665	97.464	134.831
250	57.437	72.773	114.994	56.689	68.092	151.815
270	68.383	85.827	131.237	45.922	70.727	107.603

Изучив траектории молекулярной динамики, нами было обнаружено неожиданное поступательное движение молекул. Несколько молекул (одна или две из четырех, представленных в элементарной ячейке) в кристалле перемещаются на 1.6 Å вдоль оси *c*, а затем возвращаются обратно. Подобное возвратно-поступательное движение занимает у молекулы около 4 пс. Расстояние, проходимое молекулой, очень хорошо коррелирует с четвертью параметра элементарной ячейки *c*. В траектории, полученный из расчета молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера при температуре 230 К, данное «движение» имеет

устойчивый характер и воспроизводиться во времени с периодом 3.8 – 4 пс. Предполагается, что присутствие данного колебания связано с возможностью протекания фазового перехода при данной температуре. Асинхронный характер этого колебания предполагает, что молекулы также движутся несогласованно во время фазового перехода. В итоге, данное колебание сильно исказило получаемые параметры анизотропного смещения, сделав сравнение с экспериментальными значениями бессмысленным.

При температурах 240, 250 и 270 К начальная точка расчета относится к высокотемпературной фазе, потому что именно при этой температуре было установлено ее строение. Тем не менее, было обнаружено, что при этих температурах кристаллическая структура всегда претерпевает значимое изменение, которое может быть интерпретировано как фазовый переход, причем его характер отличен от наблюдаемого в эксперименте перехода в низкотемпературную фазу. Конформации и положения молекул во временных интервалах, соответствующих окончанию траекторий молекулярной динамики не могут быть отнесены ни к одной известной фазе **1-11**. Несмотря на то, что конформации молекул различались, силоксановый цикл всех молекул был почти плоским (5-7 атомов всегда находились в плоскости, Рисунок 61).

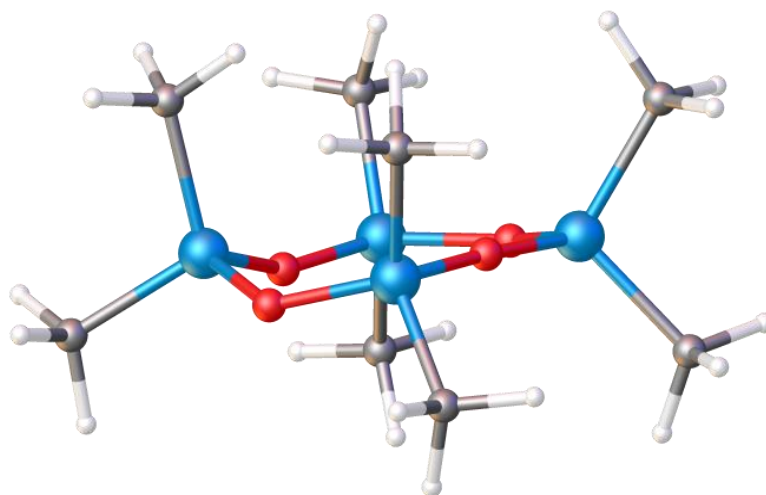


Рисунок 61. Пример конформации, найденной в локальном минимуме расчетом молекулярной динамики при 240–270 К. Цветовая схема: кремний – голубой, кислород – красный, углерод – серый, водород – белый.

Позднее, для этих температур были проведены расчеты молекулярной динамики с увеличенной до 40 пс (пикосекунд) продолжительностью симуляции. Расчет показал, что система претерпевает «фазовый переход» спустя 8–13 пс с момента начала симуляции. Для температуры 250 К также был проведен расчет в рамках приближения молекулярной динамики в суперячейке $2 \times 2 \times 1$ (удвоенные параметры a и b). Оказалось, что даже в такой суперячейке молекулы принимают разные конформации, а трансляционная симметрия исчезает.

Исходя из продолжительности нахождения молекул в обнаруженном состоянии, можно сделать предположение о том, что оно представляет собой локальный минимум на поверхности ППЭ. Молекулы могут изменять свои конформации, фактически не покидая локального минимума ППЭ, и, поскольку кольцо может стать почти плоским, они смогут принять конформации как высокотемпературной, так и низкотемпературной фазы. Однако относительное положение молекул пусть и не полностью соответствует, но остается ближе к положению молекул в высокотемпературной фазе. Таким образом, пологий локальный минимум энергии не может быть отнесен ни к одной из известных кристаллических фаз и может рассматриваться как разупорядоченная промежуточная фаза.

В результате того, что система претерпевает фазовый переход, прямое численное сравнение параметров анизотропного смещения при этих температурах с экспериментальными данными становится бессмысленно. Тем не менее, следует отметить тот факт, что при повышении температуры системы параметры смещения уменьшаются. Скорее всего, это связано с уменьшением вклада описанного ранее интенсивного колебания.

Другой подход к изучению колебательного движения в кристалле заключается в расчете молекулярных и фононных колебаний («колебаний кристаллической решетки») в кристалле в гармоническом приближении методом «замороженного фонона» [96]. К сожалению, этим методом можно установить только относительные параметры анизотропного смещения (форму и направление

эллипсоида, но не его размер). В итоге можно качественно оценить вклад ангармонических колебаний в тепловое движение в кристалле (Рисунок 62).

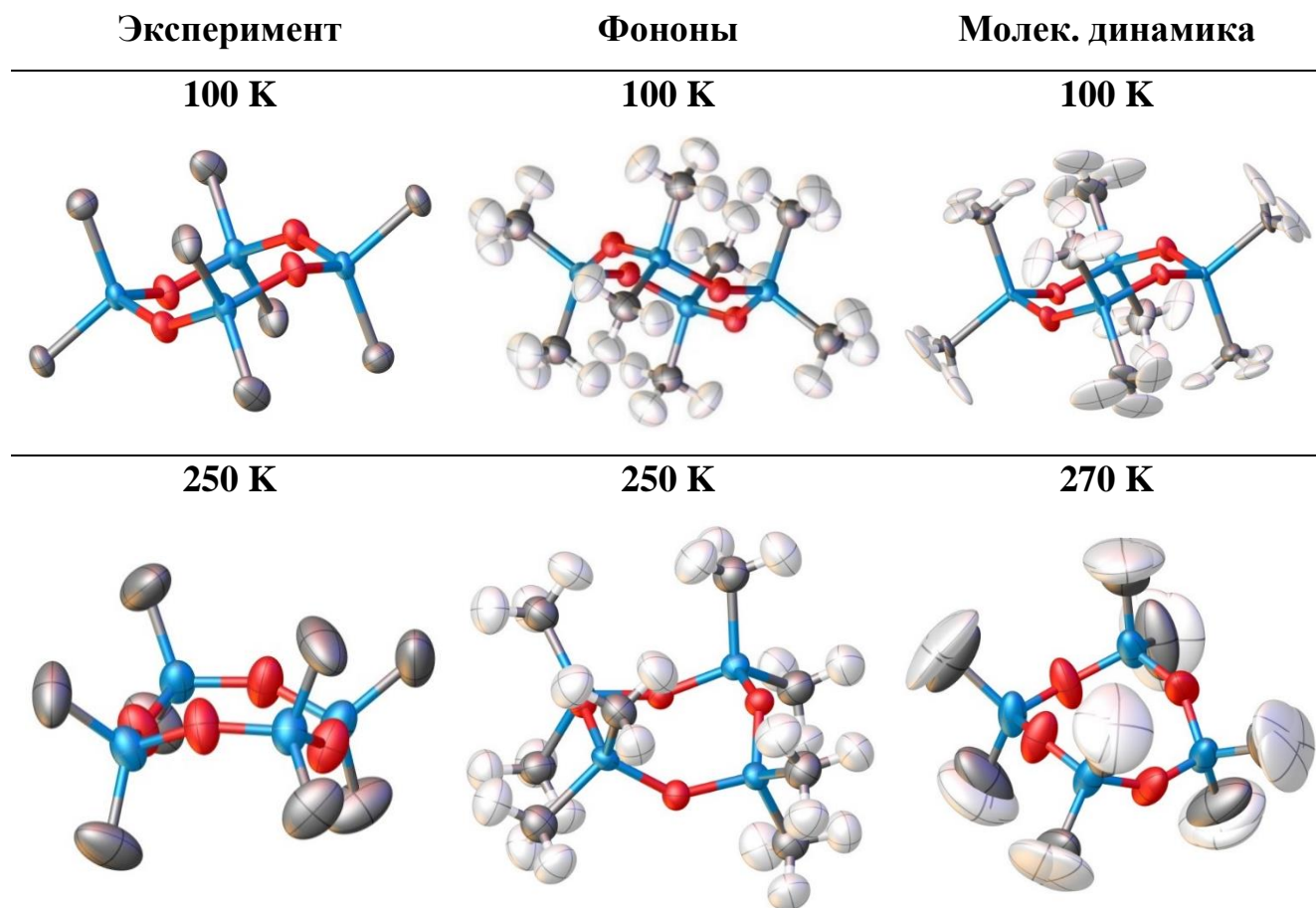


Рисунок 62. Сравнение эллипсоидов анизотропного смещения, полученных из экспериментальных данных, расчета фононов и молекулярной динамики.

Сравнение параметров атомных смещений показало, что ни один из использованных методов не позволил достичь количественного согласия с экспериментом. В случае молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера расчетные эллипсоиды похожи на экспериментальные, в то время как по результатам расчетов в гармоническом приближении совпадает только направление оси, вдоль которой вытянуты эллипсоиды (максимальное отклонение составляет менее 4°). Таким образом, наблюдаемое расхождение вызвано вкладом ангармонических колебаний. Странные эллипсоиды анизотропного смещения атомов водорода, полученные из траекторий молекулярной динамики, выглядят неправдоподобно из-за вращения метильных групп.

Кроме того, наличие информации о фононном спектре позволяют рассчитать зависимости термодинамических функций кристаллической системы (Рисунок 63) от температуры. Зависимости энергии Гельмгольца от температуры для низкотемпературной и высокотемпературной фазы пересекаются при 263 К, в то время как указанная в литературе температура фазового перехода составляет 258.15 К. Согласно расчетам, при температуре 258 К разница в свободной энергии Гельмгольца между фазами **1-11** составляет 0.08 ккал/моль.

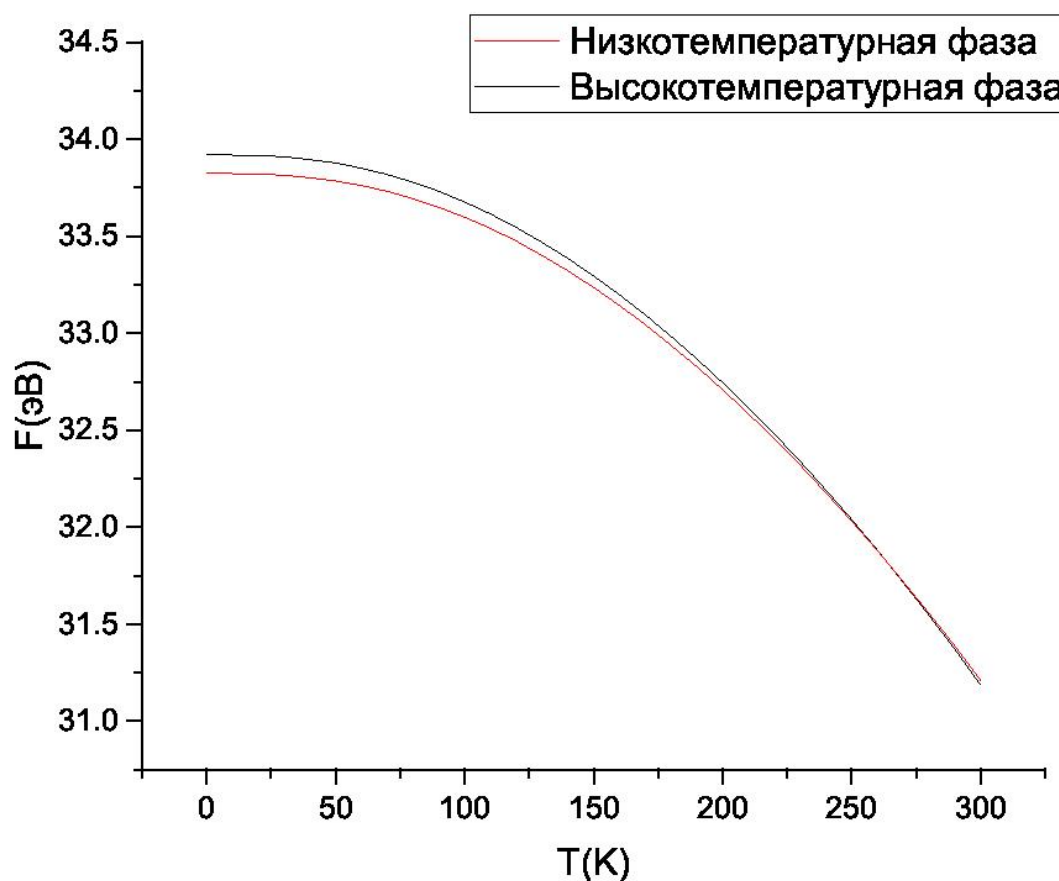


Рисунок 63. Рассчитанная по фононам зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры для элементарных ячеек при 150 и 250 К. Кривые пересекаются при температуре 263 К.

2.4.4. Моделирование методом молекулярной динамики с ограничением внутренних координат

Полученный при анализе конформационного перехода в изолированной молекуле энергетический барьер (0.07 ккал/моль) слишком мал для барьера фазового перехода в реальном кристалле, который может быть достоверно рассчитан только с использованием кристаллического окружения и периодических

граничных условий. Молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера оказалась способна описать фазовый переход, но, к сожалению, сам переход не соответствует переходу между известными фазами **1-11**. Таким образом, следующим шагом в изучении пути фазового перехода была выбрана молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера с использованием ряда ограничений на изменение геометрии молекулы **1-11**. Этот расчет был произведен с помощью программы VASP с использованием как «hard», так и «ultrasoft» псевдопотенциалов [93–95,99,100]. В ходе расчетов молекулярной динамики были заданы начальные значения нескольких двугранных углов и расстояний, которые изменялись с незначительным шагом.

Изначально, для проведения расчетов использовались «ultrasoft» псевдопотенциалы, позволяющие экономию вычислительных ресурсов за счет некоторого увеличения области описываемой псевдоволновой функции и понижения базиса плоских волн. В первых попытках были ограничены положения молекул в кристалле и внутренние координаты атомов в молекулах. В результате, обнаруженный конформационный путь имел невероятно высокий энергетический барьер (117 ккал/моль). Дело в том, что обилие ограничений привело к нереалистичным искажениям геометрии молекул. Постепенное ослабление введенных ограничений и замена «ultrasoft» псевдопотенциалов на псевдопотенциалы PAW типа «hard» решили данную проблему. Когда из ограничений остались только те, что связывают относительные координаты молекул, был достигнут лучший результат (наиболее равновесный путь): молекулы перестали принимать нереалистичные конформации, а энергия барьера снизилась до 57 ккал/моль.

2.4.5. Расчет метадинамики в периодических граничных условиях

Расчеты молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера (с потенциалом и без него) продемонстрировали возможность моделирования фазового перехода в кристалле вычислительными методами. Однако подтверждения, что путь фазового перехода обязательно проходит через метастабильную фазу, обнаружено не было. Для установления энергетических параметров фазового перехода, а также для

проверки предположения о том, что метастабильная фаза является локальным минимумом на ППЭ, мы применили новый вычислительный подход, который почти не применялся для исследования процессов такого типа: метадинамика *ab initio* [101–103]. Метадинамика позволила построить зависимость свободной энергии от внутренней координаты процесса. Собственная координата процесса представляет собой линейную комбинацию расстояний между атомами в системе и была выбрана так, чтобы значения слева относились к системе в высокотемпературной фазе (Рисунок 64а, точка а), а значения справа относятся к низкотемпературной фазе (Рисунок 64а, точка е). Точка с на диаграмме (Рисунок 64а) — метастабильная фаза. Расчетный энергетический барьер составил всего 3.20 ккал/моль при переходе из высокотемпературной фазы в низкотемпературную и 4.27 ккал/моль в обратном направлении при средней температуре 238 К. Неупорядоченная фаза, обнаруженная в молекулярной динамике Борна-Оппенгеймера, также была обнаружена и в метадинимике. На графике зависимости она представлена шероховатостью правого склона высокотемпературной фазы (участок а–б, Рисунок 64а). Изменение свободной энергии при таком переходе должно быть около 1.07 ккал/моль. С учетом данных ДСК ($\Delta H = 1.04(7)$ ккал/моль) энтропии исследуемых фаз должны быть практически равными.

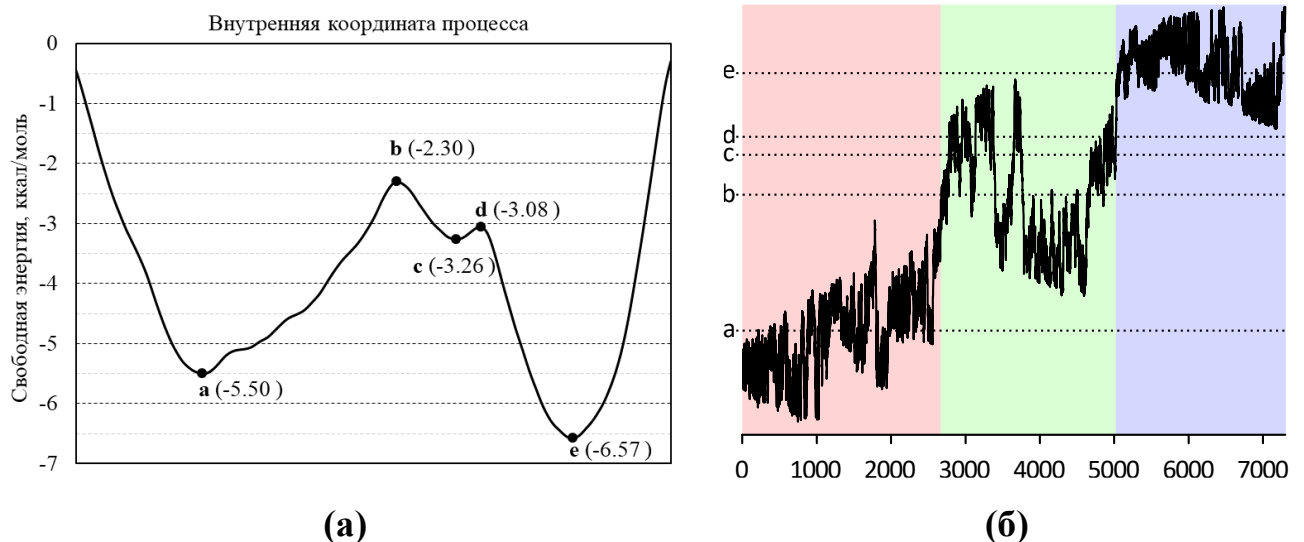


Рисунок 64. (а) Изменение свободной энергии в ходе фазового перехода из I41/a в P42/n при средней температуре 238 К. (б) Изменение внутренней координаты процесса в ходе расчетов метадинамики.

Путь внутренней координаты при метадинاميке можно разделить на несколько участков (Рисунок 64б). Первая область (красная, точки 0 – 2700) соответствует высокотемпературной и метастабильной фазе. Ступенчатый характер изменения координат обусловлен существованием нескольких устойчивых в этих условиях состояний. Затем (зеленый, 2700 – 4600) кристаллическая система совершает колебания вблизи точки *b*, переходя в минимум *c* и возвращаясь в метастабильное состояние *a–b*. После точки 5050 система пересекает точки *b*, *c* и *d* и переходит в низкотемпературную фазу. Расчет был прекращен, когда конформации молекул стали нереальными.

Для доказательства завершения метадинاميки были проведены дополнительные расчеты с использованием полученных потенциалов смещения. Расчеты представляли собой молекулярную динамику с отслеживанием внутренней координаты. Отправной точкой расчета было состояние системы на каждом 1000-м шаге. Система вела себя хаотично, в некоторых случаях стремясь покинуть интересующую область, изгибая молекулы в нереалистичные конформации. В редких случаях система застревала вблизи точки *c*, что может свидетельствовать об ошибке в расчете энергии. Однако, поскольку природа застреваний была случайной и встречалась редко, было решено, что метадинамику можно считать завершенной.

2.5. Изучение реакции $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ с гексаметилфосфортриамидом

Силан **2-1** можно рассматривать как источник дифторкарбена и бромтриметилсилана (Me_3SiBr). Известно, что соединения кремния обычно ведут себя как кислоты Льюиса. Они также могут взаимодействовать с нейтральными основаниями Льюиса, что приводит к переносу силильной группы [104]. Ранее соли, полученные из кремниевых кислот Льюиса и гексаметилфосфортриамид (ГМФТА), изучались только спектроскопически, а их кристаллическая структура не была изучена [105,106]. Так как мы успешно установили кристаллическое строение силана **2-1**, мы решили также изучить и реакцию взаимодействия данного силана с ГМФТА.

Механизмы реакций дифторметилирования алкенов были ранее изучены в целом ряде статей [107–109]. Этот процесс может проходить через два переходных состояния (TS) и один интермедиат. Энергетическая выгода от реакции этилена, например, с дифторкарбеном составляет 31.9 – 48.1 ккал/моль [108]. Энергетический барьер активации (максимальная относительная энергия переходного состояния) значительно меньше (до 21.6 ккал/моль). Но механизмы реакции образования CF_2 до конца не изучены. Сумма энергий образования CF_2 и реакций дифторметилирования может позволить с высокой точностью предсказывать условия протекания подобных реакций.

Для изучения механизма образования дифторкарбена из $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$, а также для сравнения реакций $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ и Me_3SiBr с ГМФТА были выполнены квантово-химические расчеты. Гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0 в сочетании с базисом 6-311+G(d, p) использовался вместе с моделью поляризуемого континуума (PCM, глим в качестве растворителя, $\epsilon = 7.2$). Расчетные профили свободной энергии Гиббса и основные структурные параметры выделенных стационарных точек показаны на рисунке ниже (Рисунок 65).

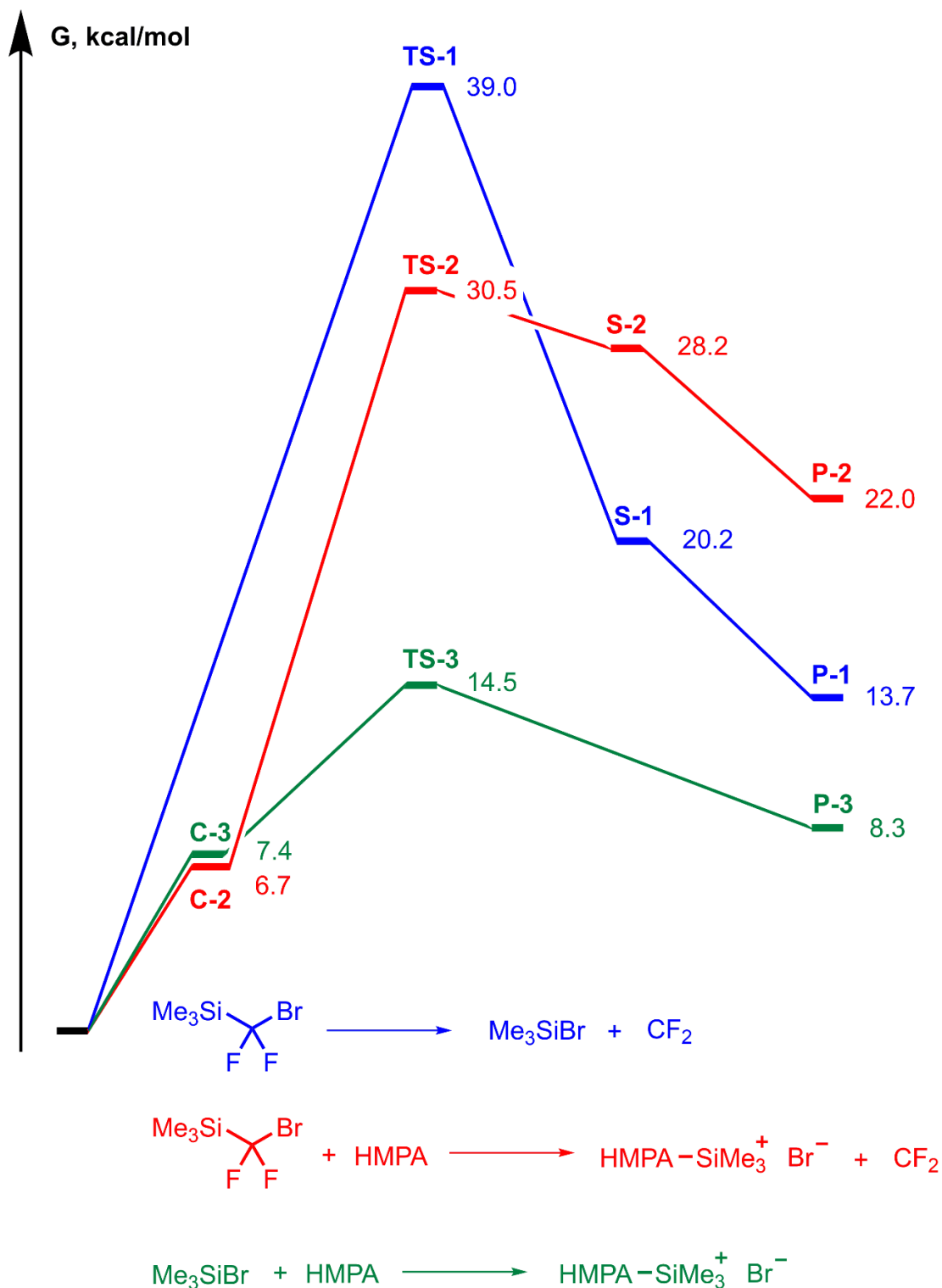


Рисунок 65. Изменение свободной энергии Гиббса. Расчет проведен на уровне теории PBE0/6-311+G(d,p), PCM (диметоксиэтан в качестве растворителя). Синим цветом представлен некатализируемый распад соединения **2-10**, красным цветом – взаимодействие силана **2-10** с ГМФТА и зеленым цветом – взаимодействие Me_3SiBr с ГМФТА.

Для некаталитического согласованного вытеснения дифторкарбена из $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ свободная энергия активации (TS-1) равна 39.0 ккал/моль, при изменении энергии во время реакции +13.7 ккал/моль. Наблюдалось стационарное состояние S-1, соответствующее слабому взаимодействию между ковалентно связанным атомом брома и дифторкарбеном, но, вероятно, это очень нестабильный комплекс. При взаимодействии $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ с ГМФТА был идентифицирован Ван-дер-Ваальсовый комплекс S-2, строение которого может не соответствовать минимуму на поверхности свободной энергии. Переходное состояние для образования дифторкарбена (TS-2) имеет энергию 30.5 ккал/моль, что заметно меньше, чем для некатализируемой фрагментации. В переходном состоянии кремний имеет окружение, близкое к тригональной бипирамиде, при этом входящий ГМФТА и уходящий фторированный фрагмент расположены в апикальных положениях. Следует также отметить, что в переходном состоянии расстояние разрыва связи $\text{Si}\cdots\text{C}$ довольно велико и составляет 3.16 Å, тогда как образующаяся связь $\text{Si}-\text{O}$ короткая (1.77 Å). Кроме того, атом кремния смещен из плоскости трех метильных групп в сторону атома кислорода (Рисунок 6б). Это означает, что переходное состояние относится к запаздывающему типу, что, вероятно, связано со значительной энергией, необходимой для образования свободного дифторкарбена. Дальнейшее движение по координате реакции приводит к образованию карбена, связанного с бромид-анионом, причем последний связан с катионом триметилсилил-ГМФТА (точка S-2, 28.2 ккал/моль). Последующее вытеснение свободного карбена из S-2 приводит к уменьшению свободной энергии на 6.2 ккал/моль. Следует отметить, что образование свободного дифторкарбена при взаимодействии $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ с ГМФТА термодинамически невыгодно и, вероятно, обратимо. Однако, если присутствует какой-либо реагент, который может необратимо улавливать дифторкарбен, реакция $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{Br}$ с ГМФТА может быть смещена вправо, что приведет к образованию соли $[\text{Me}_3\text{SiOP}(\text{NMe}_2)_3][\text{Br}]$.

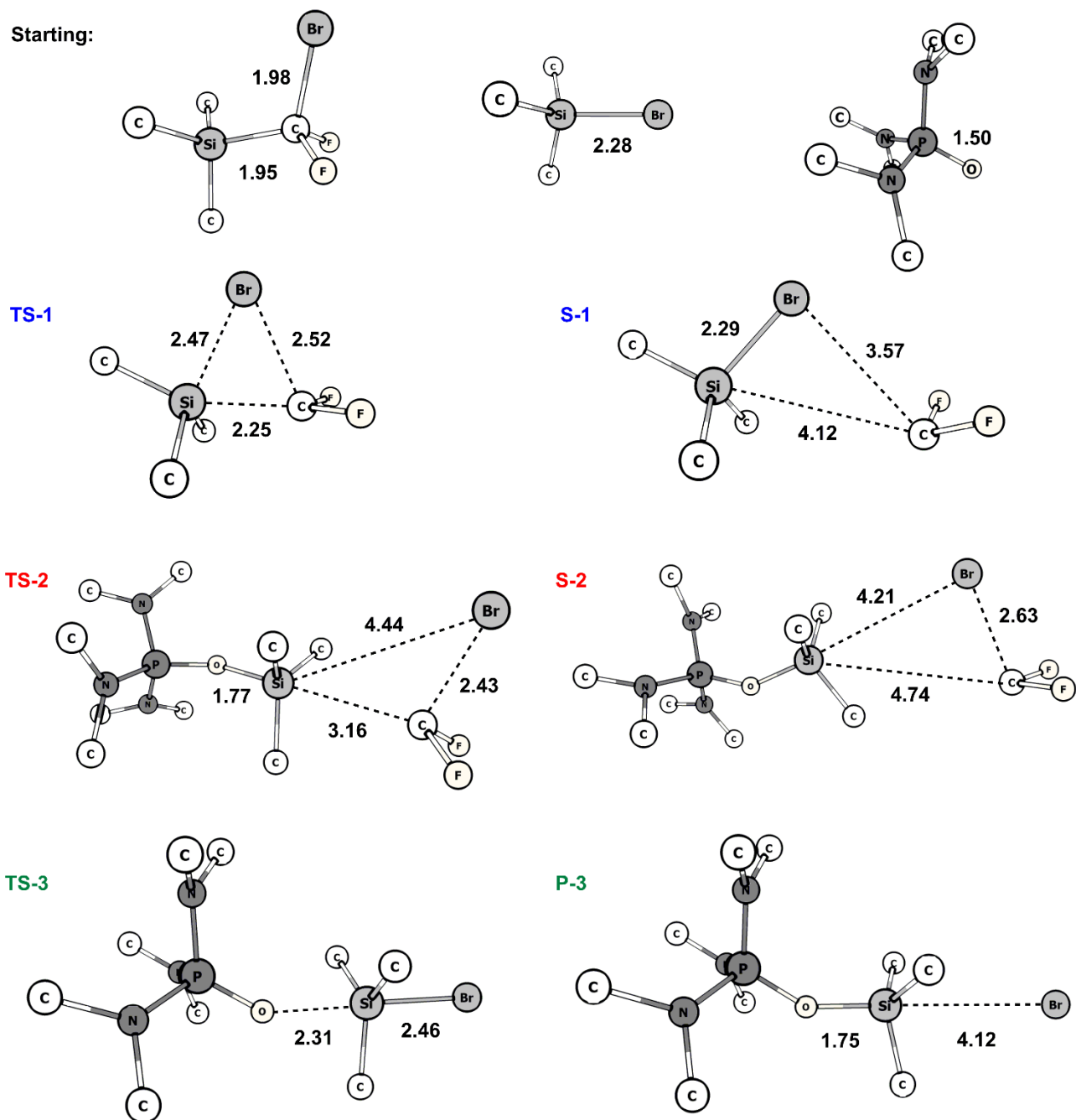


Рисунок 66. Структура соединений избранных стационарных состояний.

Для взаимодействия бромтриметилсилана с ГМФТА, помимо образования рыхлого комплекса (С-3), свободная энергия активации, необходимая для замещения бромида, составляет 14.5 ккал/моль и в основном определяется энтропийным вкладом. Важно отметить, что переходное состояние TS-3 является ранним, с длиной связью Si–O (2.31 Å), что отражает эффективность замещения бромида. В продукте (точка P-3) бромид-анион связан с атомом кремния катиона $\text{Me}_3\text{SiP}(\text{O})(\text{NMe}_2)_3$. Сильные взаимодействия катион/анион в твердом состоянии

обеспечивают общую термодинамическую движущую силу для образования кристаллов $[\text{Me}_3\text{SiOP}(\text{NMe}_2)_3][\text{Br}]$ из бромтриметилсилана и ГМФТА.

2.6. Корреляции физико-химических свойств и структурных параметров

Межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в формировании физико-химических свойств материала. Элементоорганические соединения, обладающие температурой плавления ниже комнатной, обычно не имеют сильных межмолекулярных взаимодействий в своих кристаллах, таких как классическая водородная связь. Для подобных соединений существенную роль в упаковке кристаллов могут играть более слабые взаимодействия, например галогенные связи. Изучение всей совокупности межмолекулярных взаимодействий в кристаллах позволяет определить структурообразующие элементы не только на качественном, но и на количественном уровне (например, с помощью долей поверхности молекул, относящихся к разным типам взаимодействия; вкладов в энергию сублимации и др.). В связи с этим, для получения более полной информации о соединениях, упомянутых ранее в литературном обзоре, и поиска взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами элементоорганических соединений нами была проанализирована структура ряда легкоплавких соединений различного строения. Для выбранных веществ были рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия, молекулярные объемы и площади поверхности молекул с использованием, так называемых, поверхностей Хиршфельда и квантовохимических расчетов [69].

В данном разделе был рассмотрен целый ряд элементоорганических соединений, обладающих низкой температурой плавления, и, как следствие, непригодных для обычного монокристалльного рентгенодифракционного эксперимента. Анализ кристаллической упаковки позволил разделить представленные в обзоре элементоорганические соединения на две группы.

Первая группа представлена Si, Ge, Sn, P и S-содержащими соединениями. Гетероатомы в данных соединениях окружены оболочкой из углеводородных

заместителей (в том числе перфторированных) и не участвуют в каких-либо межмолекулярных взаимодействиях. Таким образом, все структурообразующие межмолекулярные взаимодействия соединений данной группы представляют собой слабые неклассические водородные связи ($X \cdots H$, $H \cdots H$, $C \cdots H$; $X = \text{Hal}$, O , N , C).

Вторая группа включает фторорганические ароматические соединения и соединения с перфторированными группами, в которых межмолекулярные взаимодействия между атомами фтора играют важную роль в стабилизации кристаллической упаковки. Взаимодействия атомов фтора могут быть нескольких типов: слабые водородные связи, галогеновые связи, взаимодействия $F \cdots F$, а также взаимодействия $F \cdots \pi$ [110]. Кроме того, заметный вклад в стабилизацию кристаллической упаковки соединений этой группы вносят другие межмолекулярные взаимодействия с участием π -систем фенильных колец [111,112].

Корреляции отношения молекулярного объема и площади поверхности молекулы к энергии решетки для рассмотренных соединений показаны на рисунке ниже (Рисунок 67). Большинство соединений при комнатной температуре являются жидкостями и имеют величины молекулярных объемов в интервале 120–160 Å³. Площадь поверхности Хиршфельда большинства соединений не превышает 170 Å². Максимальная энергия решетки соединений, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре, составляет 30.7 ккал/моль (соединение **1-25**). Однако большинство соединений имеют энергию решетки от 10 до 20 ккал/моль .

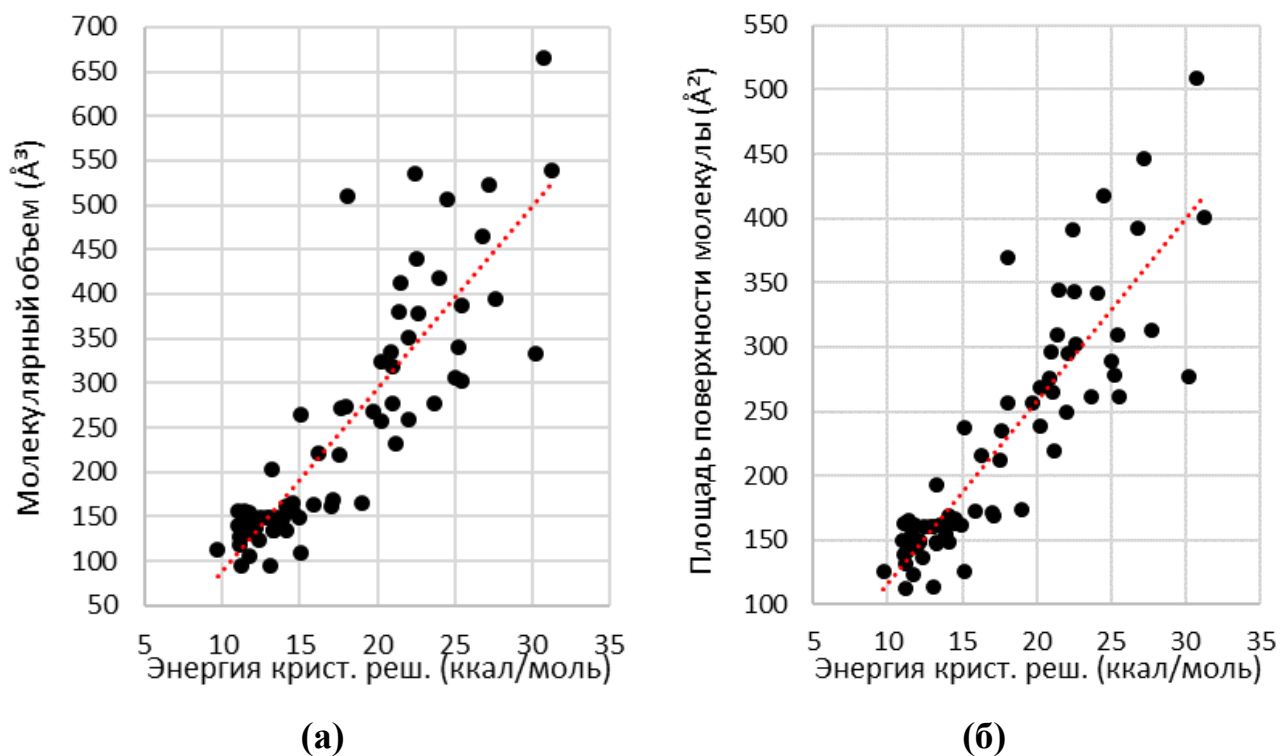


Рисунок 67. Корреляция молекулярного объема (\AA^3) (а) и площади поверхности Хиршфельда (\AA^2) (б) с энергией кристаллической решетки (ккал/моль) для большинства соединений. Красные пунктирные линии – это линии тренда.

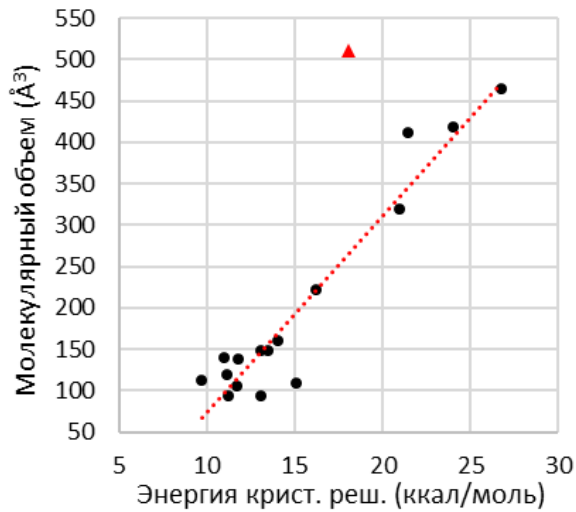
Линия тренда рассчитывалась в предположении линейной зависимости между площадью поверхности молекулы, объемом и значениями энергии решетки. Значения R^2 для этих линий тренда составляют 0.75 для графика (а) и 0.76 для графика (б), соответственно. Соединения, твердые при комнатной температуре, и фазы, содержащие разупорядоченные молекулы, были исключены из этих соотношений.

Несколько точек расположены далеко от линии тренда (точки, обведенные красными линиями). Это соединения **1-4**, **1-6**, **1-12**. Эти соединения выделяются тем, что большинство межмолекулярных взаимодействий в их кристаллах слабые, но сами молекулы по-прежнему большие (молярные объемы выше 400\AA^3).

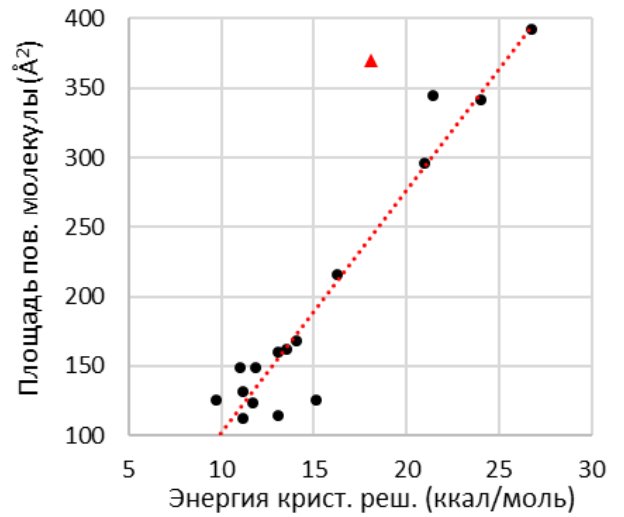
Относительно низкие значения R^2 для линий тренда указывают на плохую аппроксимацию всего набора данных (Рисунок 67). Поэтому мы решили разделить соединения на три группы. Разделение основано на наибольшей площади поверхности Хиршфельда [69], занятой межмолекулярным взаимодействием

определенного типа (Рисунок 68). Соединения были разделены на группы «Н··Н», «Н··Hal» (Hal = F, Cl, Br, I) и «Прочие».

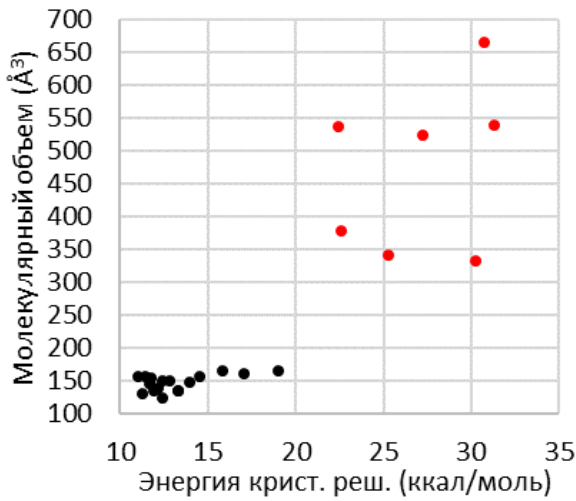
Первая группа «Н··Н» хорошо аппроксимируется линейно (Рисунок 68: а, б). Одна точка (красный треугольник) была исключена. Она соответствует соединению **1-12**. В кристалле этого соединения вместо взаимодействий С–Н··Н–С наблюдаются межмолекулярные контакты Si–Н··Н–Si. Взаимодействие Si–Н··Н–Si намного слабее, а энергия решетки меньше, чем предсказывается линией тренда (по крайней мере на 7 ккал/моль). Вторая группа «Н··Hal» аппроксимируется намного хуже (Рисунок 68: в, г). Большинство соединений представляют собой небольшие молекулы. Их площадь поверхности по Хиршфельду и молекулярный объем не превышают 200 \AA^2 (\AA^3). Семь красных точек соответствуют фосфорорганическим соединениям **1-6**, **1-9** и **1-16**, а также оловоорганическим соединениям **1-21**, **1-22**, **1-23** и **1-25**. Последняя группа, «Другие», хорошо аппроксимируется линейно, как и первая (Рисунок 68: д, е).



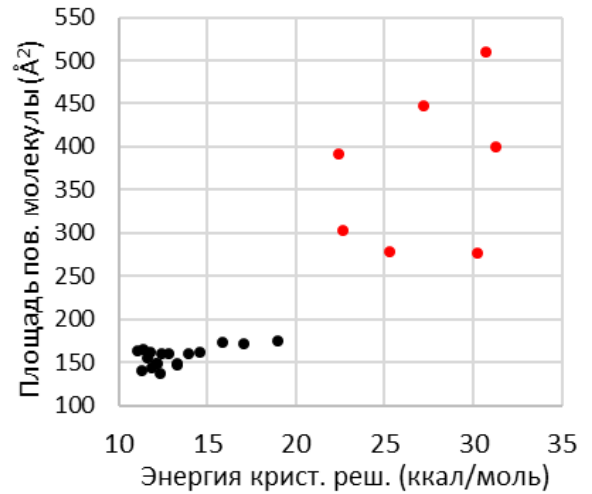
(а)



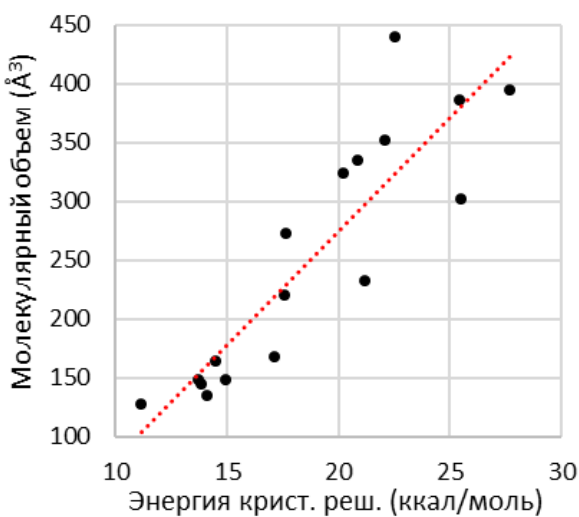
(б)



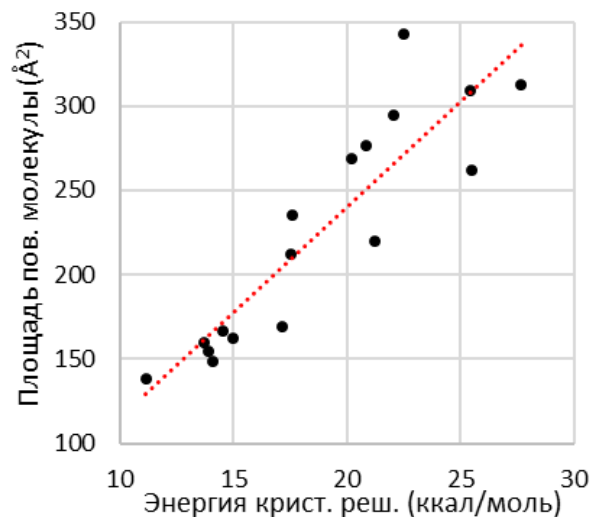
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 68. Корреляция молекулярного объема (а, в, д) и площади поверхности Хиршфельда (б, г, е) с энергией решетки для соединений с

преобладающим взаимодействием $\text{H}\cdots\text{H}$ (а, б), взаимодействием $\text{Hal}\cdots\text{H}$ (в, г) и другими (д, е). Красный треугольник (а, б) соответствуют 2,2,3,3,4,4-гексасилилпентасилану (соединение **1-12**). Семь красных точек (в, г) соответствуют фосфорорганическим соединениям **1-6**, **1-9** и **1-16**, а также оловоорганическим соединениям **1-21**, **1-22**, **1-23** и **1-25**. Красные пунктирные линии представляют собой линии тренда.

Если наложить данные соединения на график зависимости температуры плавления от энергии решетки (Рисунок 69), то соединения можно будет разделить на две группы. Мы разделили все данные на черные, синие и красные группы. Черные точки соответствуют соединениям с площадью молекулярной поверхности менее 170 \AA^2 . Синие треугольники соответствуют соединениям, площадь молекулярной поверхности которых превышает 170 \AA^2 . Красный квадрат соответствует соединению **1-1**. Значение тангенса ($T_{\text{пл.}}/\text{энергия решетки}$) для «черной» группы составляет от 13.1 до 25.5 (среднее составило 19.9). То же значение для «голубой» группы составляет от 6.82 до 13.1 (среднее составило 10.1). Молекулы соединений «черной» группы имеют небольшие размеры и большинство из них не образуют прочных межмолекулярных контактов. С другой стороны, в кристаллах соединений «голубой» группы присутствуют молекулярные взаимодействия, такие как галогенные связи или водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$. Соединение **1-1** было отнесено к отдельной группе, поскольку площадь поверхности Хиршфельда слишком велика для «черной» группы. Это означает, что это соединение должно быть в «черной» группе из-за его тангенса ($T_{\text{пл.}}/\text{энергия решетки}$), но обладает достаточно большой площадью поверхности молекулы (216 \AA^2). В результате, если даже увеличить объем данных и наложить на данную модель соединения, строение которых было установлено в ходе данной работы, то общая зависимость серьезно не изменится (Рисунок 70). Таким образом, подобную кластеризацию можно считать обоснованной.

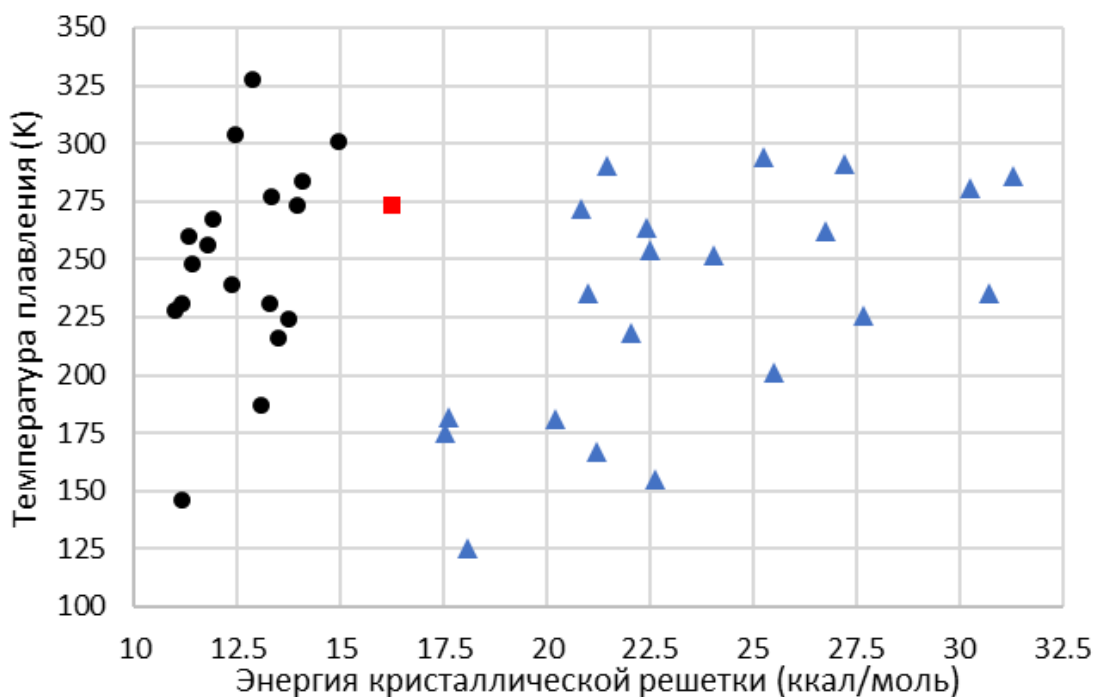


Рисунок 69. График зависимости температуры плавления (К) от энергии решетки (ккал/моль). Черные точки соответствуют соединениям с площадью молекулярной поверхности менее 170 \AA^2 . Синие треугольники соответствуют соединениям, площадь молекулярной поверхности которых превышает 170 \AA^2 . Красный квадрат соответствует соединению **1-1**.

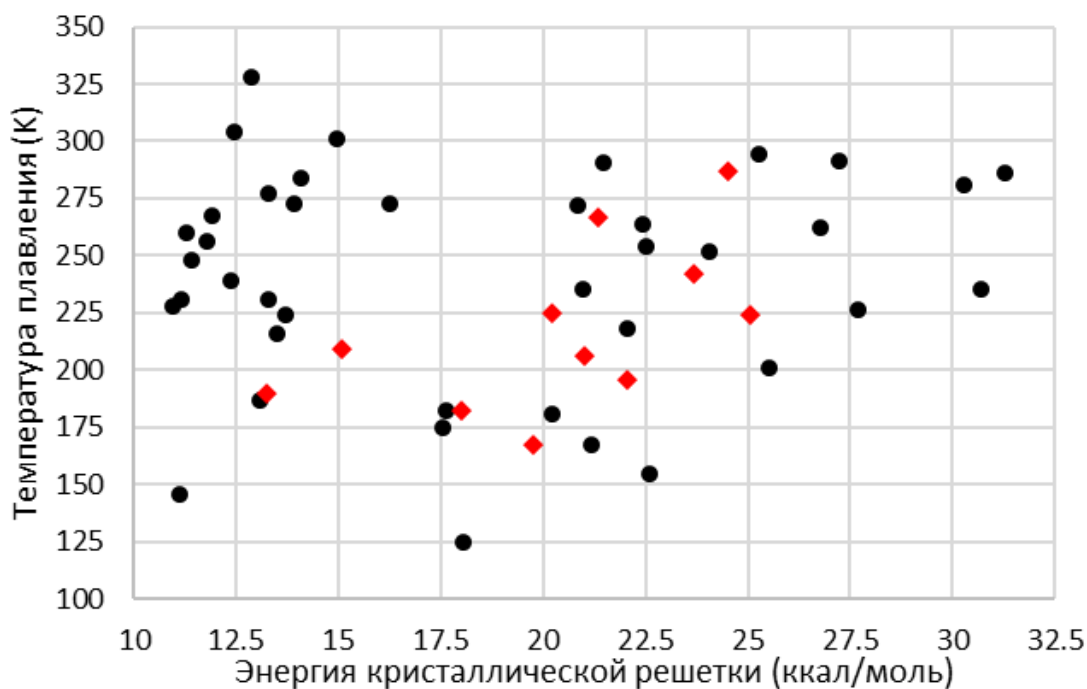


Рисунок 70. График зависимости температуры плавления (К) от энергии решетки (ккал/моль). Черные точки соответствуют соединениям **1-1 – 1-64**. Красные ромбы соответствуют соединениям **2-1 – 2-14**.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общие положения

Все соединения, строение которых было изучено в ходе данной работы (1-11 и 2-1 – 2-14), были получены как объект исследования от наших коллег из других лабораторий. Методики синтеза этих соединений не являются частью данной работы. Образцы для исследований были получены «как есть» и не проходили дополнительную очистку непосредственно перед изучением их строения.

3.2. Методики кристаллизации *in situ*

3.2.1. Общая методика

Стеклянный тонкостенный капилляр диаметром 0.3 – 1 мм заполнялся исследуемым жидким образцом при комнатной температуре. Капилляр аккуратно запаивается с обеих сторон или с одной стороны воском или пластилином. Образец в капилляре крепится на головку гониометра, а сама головка крепится на гониометр дифрактометра. Первичная кристаллизация образца проводится методом шоковой заморозки при 100 – 120 К. Позднее температуру образца повышают вплоть до температуры плавления. Факт начала плавления можно отслеживать по дифракции образца. Далее проводится перекристаллизация образца в соответствии одной из методик ниже (разделы 3.2.2 – 3.2.4). После перекристаллизации образец охлаждают на 2–5 °С. В капилляре остается один монокристалл, окруженный множеством микрокристаллов или областью аморфной фазы. Так как положение и направление доменов микрокристаллов случайно, они не вносят значительного вклада в дифракционную картину, и их влияние легко исключается при интегрировании отражений. После вторичного центрирования выращенного монокристалла в фокусе луча дифрактометра проводится рентгенодифракционный эксперимент.

3.2.2. Использование установки кристаллизации *in situ*

Монокристаллы выращивали в герметичном стеклянном капилляре при медленной кристаллизации с использованием нихромовой проволоки в качестве нагревателя. Перекристаллизация проводится при температуре на 5-10 градусов

ниже температуры плавления. Проведение перекристаллизации *in situ* с использованием нашей установки начинается с перевода капилляра в вертикальное положение. Движение нагревателя по стеклянному капилляру осуществлялось самодельным подъемным устройством с управлением от персонального компьютера. Для полной перекристаллизации требуется от 5 до 30 проходов. Все оборудование для выращивания кристаллов было установлено в дифрактометр Bruker APEX II с трехкружным эйлеровым гониометром с фиксированной осью φ .

3.2.3. Методика «проведения» пузыря

В случае перекристаллизации по методике «проведения» пузыря, перед запаиванием помимо образца в капилляре должен остаться воздух или инертный газ. Шоковую заморозку необходимо проводить при минимально-возможной температуре (в наших экспериментах, 100 К). Далее весь образец отогревается до температуры на 10 – 20 °С ниже температуры плавления. После этого температуру поднимают со скоростью 30 °С/ч до температуры на 1 – 2 °С выше температуры плавления. Наблюдение за образцом проводится визуально. В случае начала движения пузыря(ей) нагрев образца останавливается. Если движение пузырей не наблюдается – температура поднимается еще выше с более низкой скоростью нагрева (10 – 15°С/ч). После того как пузырек пройдет область облучаемую рентгеновским излучением, образец охлаждается до температуры на 2 – 5 °С ниже температуры плавления. После кристаллизации образца проводится рентгеноструктурный эксперимент.

3.2.4. Методика кристаллизации при вращении капилляра

При проведении кристаллизации с помощью вращения капилляра, часто необходимо добавлять центр кристаллизации, например человеческий волос или маленький кристалл поваренной соли. После шоковой заморозки волос или кристалл оказываются окружены микрочастицами исследуемого соединения. Образец нагревается до температуры плавления, выдерживается выше температуры плавления (на 1 – 2 °С) вплоть до полного расплавления кристаллов. Далее, при постоянном медленном вращении (1 – 3 °/мин) образец охлаждается со скоростью 3 – 6 °С/ч. Во время вращения проводилось изучение рентгеновской

дифракции. Когда с помощью дифракции удается установить, что монокристалл вырос, вращение останавливали, образец охлаждали до нужной температуры уже с большей скоростью (не важно с какой), и проводили полноценный рентгенодифракционный эксперимент. При очень быстром охлаждении есть вероятность деформации монокристалла, при слишком медленном – растет вероятность образования больших вторичных доменов.

3.3. Математические расчеты методом молекулярной динамики и статистическая обработка

Параметры анизотропного смещения атомов U для каждого атома могут быть рассчитаны из МД-траекторий как элементы ковариационной матрицы:

$$U_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle) (X_j - \langle X_j \rangle) \rangle \quad (1)$$

где X_i и X_j – координаты x , y или z в декартовой системе координат, а угловые скобки обозначают усреднение по времени, то есть по всем точкам траектории.

Величина эквивалентного смещения в ортогональных системах координат равна одной трети следа матрицы атомных смещений U_{ij} и представляет собой среднеквадратичное смещение атома по трем основным направлениям:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33}) \quad (2)$$

где U_{11} , U_{22} и U_{33} среднеквадратичные смещения в направлениях x , y , и z , соответственно.

Рассчитаны и сопоставлены усредненные по элементам параметров эквивалентного смещения при разных температурах:

$$\langle U_{eq} \rangle_{elem} = \frac{\sum_i U_{eq}(e, T)}{N} \quad (3)$$

где e – это элемент (углерод, кислород и т. д.), по которому выполняется усреднение, T – температура, а N – количество атомов элемента e . Угловые скобки обозначают среднее значение по всем атомам одного элемента.

3.4. Экспериментальные методы исследования

3.4.1. Рентгенодифракционные эксперименты и обработка результатов

Рентгеноструктурные исследования были выполнены с использованием приборного парка Лаборатории Рентгеноструктурных Исследований ИНЭОС РАН на дифрактометрах Bruker APEX II и Bruker APEX DUO с системами охлаждения Oxford Cryosystems Cobra. В качестве источника рентгеновского излучения использовали отпаянные рентгеновские трубки с молибденовым анодом. Для выделения рабочей линии ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$) использовался графитовый монохроматор. Для управления дифрактометром и системой охлаждения использовалось программное обеспечение, поставляемое вместе с оборудованием: APEX2 и CryoConnect, соответственно.

Отслеживание степени кристалличности образца осуществлялось проведением φ -сканирования обратного пространства в общей сложности на 360° . Время экспозиции каждого фрейма составило 5 с, а шаг сканирования – 0.1° . Сканирование проводится исключительно для наблюдения за ростом кристалла и может быть прервано по достижению цели или при необходимости. Другой вариант отслеживания за степенью кристалличности заключается в использовании системы видеонаблюдения за образцом. Разумеется, наилучшим вариантом наблюдения за кристаллизацией является совместное использование как измерения дифракции, так и через видеонаблюдение.

Параметры элементарной ячейки определялись на основании отражений, собранных с последних 20 – 50 фреймов φ -сканирования наблюдения за кристаллизацией или со специально собранных для решения этой задачи 30 фреймов ($2\theta, \varphi (^\circ) = (-28, 0); (-28, 120); (-28, 240)$; ω -сканирование с шагом 0.5°). Для определения элементарной ячейки по набору отражений использовались методы разностных векторов (программа APEX2), быстрого преобразования Фурье (программа APEX2) и наименьших квадратов (программа cell_pow) [113]. В некоторых случаях, для упрощения программного нахождения элементарной ячейки, часть отражений, не принадлежащих основному домену, удалялась из

рассмотрения вручную с помощью визуализации обратного пространства в программе RLATT.

Само рентгенодифракционное исследование выращенного кристалла проводилось при температуре по крайней мере на 2 °С ниже температуры плавления. Рентгенодифракционный эксперимент состоит из трех ω -сканирований обратного пространства на 182° с шагом 0.5° (2θ , φ ($^\circ$) = $(-28, 0)$; $(-28, 120)$; $(-28, 240)$). Интегрирование интенсивностей и профильный анализ отражений осуществлялся с помощью процедуры, реализованной в программном комплексе SAINT [114–116]. Поглощение учитывалось полуэмпирически, согласно методике Р. Блессинга [117,118] в программе SADABS.

Для решения и уточнения структур использовался программный комплекс ShelX-2014. Структуры были расшифрованы методом внутренней фазировки (программа ShelXT) или прямыми методами (программа ShelXS) и уточнены методом наименьших квадратов (программа ShelXL). Неводородные атомы уточнялись в анизотропном приближении (за исключением низкотемпературной фазы силанола **2-11**). Все атомы водорода, за исключением атомов водорода спиртовых групп (-ОН), были рассчитаны в соответствии с их идеализированной геометрией и уточнены с ограничениями, примененными к длинам связей СН и изотропным параметрам смещения (U_{iso} (H) = $1.2U_{eq}$ (C) для CH_2 и CH ; U_{iso} (H) = $1.5U_{eq}$ (C) для группы CH_3). Молекулярная графика построена с помощью программы OLEX2. Кристаллографические данные приведены в таблице ниже. (Таблица 2).

Таблица 2. Основные кристаллографические данные изученных соединений.

Номер соединения	Температура/К	Простр. группа	Объем эл. яч./ \AA^3	R_1	wR_2
1-11	100	$P4_2/n$	1623.4(5)	0.0477	0.1220
1-11	100	$P4_2/n$	1611.6(12)	0.1151	0.2973
1-11	150	$P4_2/n$	1639.7(5)	0.0472	0.1295
1-11	200	$P4_2/n$	1658.4(6)	0.0572	0.1553

Номер соединения	Температура/К	Простр. группа	Объем эл. яч./Å ³	R ₁	wR ₂
1-11	210	P4 ₂ /n	1664.0(6)	0.0611	0.1596
1-11	221	P4 ₂ /n	1671.1(6)	0.0598	0.1599
1-11	230	P4 ₂ /n	1685.7(10)	0.0883	0.2423
1-11	240	I4 ₁ /a	1782.9(4)	0.0545	0.1724
1-11	250	I4 ₁ /a	1782.9(4)	0.0560	0.1906
1-11	270	I4 ₁ /a	1833.3(19)	0.0907	0.2999
2-1	100	P2 ₁ /c	4095.1(6)	0.0481	0.1101
2-2	100	P-4	2897.7(13)	0.1759	0.3939
2-2	230	P-42 ₁ c	3086.9(8)	0.0500	0.1359
2-3	225	C2/c	16261(3)	0.1180	0.3589
2-4	100	P4 ₂ /n	559.9(2)	0.0509	0.1527
2-4	138	P4 ₂ /n	564.98(19)	0.0474	0.1380
2-5	120	P4 ₃	1115.37(18)	0.0310	0.0792
2-5	160	P4 ₃	1135.7(3)	0.0464	0.1065
2-6	120	P4 ₃	1133.67(10)	0.0505	0.1370
2-6	180	P4 ₁	1162.07(13)	0.0654	0.1847
2-6	200	P4 ₃	1167.0(19)	0.0803	0.2370
2-7	100	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1058.9(2)	0.0350	0.0845
2-7	230	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1078.5(5)	0.0748	0.1965
2-8	100	P-1	547.8(2)	0.0661	0.1945
2-9	100	P-43n	1685.0(3)	0.0211	0.0467
2-10	100	Pnma	828.1(7)	0.0790	0.2258
2-10	120	Pnma	832.9(7)	0.0794	0.2300
2-10	150.0	Pnma	831(10)	0.0675	0.1973
2-10	175.0	Pnma	836.6(11)	0.0657	0.2067
2-11	200	P2 ₁ /n	622.6(3)	0.0626	0.1781
2-12	210	P2 ₁ /c	2158.0(6)	0.0487	0.1073

Номер соединения	Температура/К	Простр. группа	Объем эл. яч./Å ³	R ₁	wR ₂
2-13	170	P2 ₁ /n	1053.0(4)	0.0415	0.1063
2-13	180	P2 ₁ /n	1060.3(4)	0.0434	0.1098
2-13	190	P2 ₁ /n	1062.8(4)	0.0461	0.1064
2-13	205	P2 ₁ /n	1065.0(4)	0.0470	0.1125
2-14	120	P6cc	7497(4)	0.0937	0.2507

3.4.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводился на дифференциальном сканирующем калориметре DSC25 (TA Instruments), с использованием охлаждающей системы RCS90. В качестве программы управления оборудованием использовалось программное обеспечение TRIOS Software. Навески 20.83 и 20.54 г помещали в алюминиевые капсулы Tzero. Диапазон сканированных температур составлял от –80 °С до 60 °С. Скорость изменения температуры составляла 2, 3, 5 и 7 °С/мин. Эксперимент проводили в атмосфере азота при потоке газа 283 мл/мин.

3.5. Квантово-химические расчеты

3.5.1. Молекулярная динамика и метадинамика в VASP

Расчеты молекулярной динамики и метадинамики *ab initio* выполнялись в рамках обменно-корреляционного функционала PBE0 с использованием VASP 5.4.1 [93–95]. В качестве базиса была использована комбинация псевдопотенциалов и набора плоских волн. Для улучшения описания Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий была применена поправка D3. Остовы атомов описывались с использованием «ultrasoft» и «hard» потенциалов PAW [95,100]. Для описания валентных электронов использовался базис плоских волн (граница кинетической энергии составляла 300 или 800 эВ – в зависимости от выбранных псевдопотенциалов). Для описания температуры системы расчеты проводились с использованием термостата Нозе-Гувера [97,98]. Начальная точка расчета

соответствует экспериментально полученным данным (параметрам элементарной ячейки, положениям атомов и температур). Шаг расчета (шаг временного интегрирования) был выбран равным 1 фс (фемтосекунде).

Молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера проводилась с использованием «hard» псевдопотенциалов и границей кинетической энергии равной 800 эВ. То же касается и расчетов молекулярной динамики с использованием внутренних ограничений. Для изучения пути фазового перехода проводилось изменение комплексной координаты процесса (взвешенная сумма межатомных расстояний) на небольшое значение с каждым временным шагом. Параметры ячейки были зафиксированы на максимальных экспериментальных значениях, достигаемых во время фазового перехода.

Параметры анизотропного смещения атомов считались из траекторий атомов, полученных в расчетах молекулярной динамики без ограничений. Траектории движения атомов с 1 до 10000 шаг (первые 10 пс) не учитывались в данном расчете. Анализ большого объема данных о движении атомов проводился прикладной программой, написанной лично автором для решения данной задачи.

Для проведения метадинамики использовались «ultrasoft» псевдопотенциалы и граница кинетической энергии, равная 300 эВ. В качестве координаты процесса была использована взвешенная сумма внутри- и межмолекулярных расстояний между атомами. Расчет проводился до тех пор, пока система не начала хаотично менять свое состояние. Общая длительность расчета составила 800 000 шагов или 800 пс. Расчет зависимости свободной энергии от координаты процесса проводился на основании 7300 гауссовых линий с высотой 0.005 эВ и шириной 0.2 Å.

3.5.2. Расчет профилей реакций и конформационного перехода в Gaussian

Для расчетов переходного состояния конформационного перехода молекулы **1-11** применялся алгоритм «Berny» (назван в честь автора Bernhard Schlegel) [119–121] в программе Gaussian 09 [122] с использованием обменно-корреляционного функционала PBE0 с базисами 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) 6-311++G(d,p) [122]. Для учета влияния растворителя использовалась модель поляризуемого континуума

(PCM) [123]. В качестве растворителя применялся 1,2-диметоксиэтан (глим). Его параметры были указаны следующим образом: для поля самосогласованной реакции (SCRF) во входной строке использовался DiethylEther, а дополнительные параметры были предоставлены через опцию Read: диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{\text{ps}} = 7.2$), квадрат показателя преломления на оптических частотах ($\epsilon_{\text{psInf}} = 1.974$), кислотность водородной связи Абрахама ($\text{HbondAcidity} = 0.00$), основность водородной связи Абрахама ($\text{HbondBasicity} = 0.48$) [124].

3.5.3. Анализ межмолекулярных взаимодействий в CrystalExplorer

Энергии кристаллической решетки были получены с использованием процедуры разложения по энергии, реализованной в программе CrystalExplorer 17.5 [67–70]. Молекулярные объемы и молекулярные поверхности были получены с использованием процедуры создания поверхности Хиршфельда. Для расчета в CrystalExplorer использовались локализованный базисный набор 6–31G(d,p) и функционал B3LYP, если базисный набор 6-31G(d,p) содержит базисные функции для всех необходимых атомов, или уровень теории HF/3-21G в противном случае. Такой выбор связан с тем, что только для этих сочетаний функционал/базис известны поправки для энергий межмолекулярного взаимодействия.

3.5.4. Расчеты методом «замороженного фона»

Оптические фононные частоты и соответствующую им плотность состояний были рассчитаны в программе PHON [96]. Все эти данные были позднее использованы в расчете параметров анизотропного атомного смещения. Для расчета вторых производных выбрана величина смещения атомов равная 0.015 Å. Величины сил для матриц первых и вторых производных энергии от величин смещений, необходимой для расчета фононного спектра, были рассчитаны в программе VASP.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны оригинальные методики кристаллизации легкоплавких соединений, заключающиеся в использовании перемещения градиента температур в жидкой фазе элементоорганических соединений и позволяющие достичь их кристаллизации вблизи точки плавления. Ее эффективность доказана для 15 элементоорганических соединений.

2. Показано, что большая часть изученных соединений образует кристаллические фазы, устойчивые в области температур от температуры плавления и до 100 К. Фазовые превращения, сопровождающиеся понижением симметрии обнаружены для октаметилциклотетрасилоксана и 1,1,1,3,5,5,5-гептаметилтрисилоксан-3-ола.

3. Основным типом межмолекулярных взаимодействий в кристаллах легкоплавких элементоорганических соединений являются слабые взаимодействия $H \cdots H$. Обнаружена эмпирическая зависимость температуры плавления легкоплавких соединений от площади поверхности молекулы и энергии кристаллической решетки, близкая к линейной.

4. На примере фазового перехода в октаметилциклотетрасилоксане продемонстрирована эффективность метадинамики для изучения как механизма, так и барьера фазового перехода в молекулярных кристаллах. В свою очередь, методы молекулярной динамики *ab initio* Борна-Оппенгеймера вне зависимости от использования ограничений, наложенных на координаты атомов, позволили в лучшем случае достичь лишь качественного согласия с экспериментом.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Дальнейшее совершенствование методики и созданного оборудования для кристаллизации *in situ* позволит увеличить процент успешных кристаллизаций методами и расширить круг объектов исследования. Дальнейшее изучение кристаллических структур легкоплавких элементоорганических соединений позволит уточнить статистические результаты исследования, что может привести к обнаружению и характеристике ранее неизвестных закономерностей кристаллического строения и физико-химических свойств вещества. Дальнейшее

развитие методологий изучения пути фазовых переходов и химических превращений позволит более точно предсказывать строение кристаллических фаз соединений и термодинамических характеристик вещества, связанных с переходами между фазами.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dilman A.D., Arkhipov D.E., Korlyukov A.A., Ananikov V.P., Danilenko V.M., Tartakovsky V.A. Synthesis and structural characterization of carbon-centered tris(pentafluorophenyl)silyl derivatives // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 2005. — Vol. 690, № 16. — P. 3680–3689.
2. Davidson D.W., Handa Y.P., Ratcliffe C.I., Tse J.S., Powell B.M. The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II // *Nature*. — 1984. — Vol. 311, № 5982. — P. 142–143.
3. Kirchner M.T., Boese R., Gehrke A., Bläser D. Co-crystallization with acetylene. Part III. Molecular complexes with aromatic azacycles // *CrystEngComm*. — 2004. — Vol. 6, № 63. — P. 361–366.
4. Kirchner M.T., Bläser D., Boese R. Co-crystals with Acetylene: Small Is not Simple! // *Chemistry – A European Journal*. — 2010. — Vol. 16, № 7. — P. 2131–2146.
5. Antipin M.Y. Low-temperature X-ray diffraction analysis: possibilities in the solution of chemical problems // *Russian Chemical Reviews*. — 1990. — Vol. 59, № 7. — P. 607–626.
6. Chopra D., Row T.G. In situ Cryocrystallization: pathways to study intermolecular interactions // *Journal of the Indian Institute of Science*. — 2007. — Vol. 87, № 2. — P. 167.
7. Otálora F., Gavira J.A., Ng J.D., García-Ruiz J.M. Counterdiffusion methods applied to protein crystallization // *Progress in Biophysics and Molecular Biology*. — 2009. — Vol. 101, № 1–3. — P. 26–37.
8. McPherson A., Cudney B. Optimization of crystallization conditions for biological macromolecules // *Acta Crystallographica Section F Structural Biology Communications*. — 2014. — Vol. 70, № 11. — P. 1445–1467.
9. Cox E.G. The Crystalline Structure of Benzene // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. — 1932. — Vol. 135, № 827. — P. 491–498.

10. Bacon G.E., Curry N.A., Wilson S.A., Spence R. A crystallographic study of solid benzene by neutron diffraction // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* — 1964. — Vol. 279, № 1376. — P. 98–110.
11. Lonsdale K., Smith H. LXII. Crystal structure of cyclohexane at -180° C // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* — 1939. — Vol. 28, № 191. — P. 614–616.
12. Kahn R., Fourme R., André D., Renaud M. Crystal structure of cyclohexane I and II // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* — 1973. — Vol. 29, № 1. — P. 131–138.
13. Hassel O., Kringstad H. *Tidsskr // Kjemii Og Bergves.* — 1930. — Vol. 10. — P. 128–130.
14. Hassel O., Sommerfeldt A.M. Kristallbau des Cyclohexans und einiger einfacher Derivate desselben // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* — 1938. — Vol. 40B, № 1. — P. 391–395.
15. Price W.C. The Structure of Diborane // *The Journal of Chemical Physics.* — 1947. — Vol. 15, № 8. — P. 614–614.
16. Price W.C. The Absorption Spectrum of Diborane // *The Journal of Chemical Physics.* — 1948. — Vol. 16, № 9. — P. 894–902.
17. Smith H.W., Lipscomb W.N. Single-Crystal X-Ray Diffraction Study of β -Diborane // *The Journal of Chemical Physics.* — 1965. — Vol. 43, № 3. — P. 1060–1064.
18. Jordan T.H., Smith H.W., Streib W.E., Lipscomb W.N. Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies of α -N₂ and β -N₂ // *The Journal of Chemical Physics.* — 1964. — Vol. 41, № 3. — P. 756–759.
19. Jordan T.H., Streib W.E., Smith H.W., Lipscomb W.N. Single-crystal studies of β -F₂ and of γ -O₂. // *Acta Crystallographica.* — 1964. — Vol. 17, № 6. — P. 777–778.
20. Trotter J. The crystal structure of nitrobenzene at -30° C // *Acta Crystallographica.* — 1959. — Vol. 12, № 11. — P. 884–888.
21. Burbank R.D., Bensey F.N. The Structures of the Interhalogen Compounds. I. Chlorine Trifluoride at -120° C // *The Journal of Chemical Physics.* — 1953. — Vol. 21, № 4. — P. 602–608.

22. Singh A.K., Ramaseshan S. A low temperature attachment to the Weissenberg goniometer // *Proceedings Mathematical Sciences*. — 1964. — Vol. 60, № 1. — P. 20–24.
23. Simon A., Deiseroth H.-J., Westerbeck E., Hillenkütter B. Über Alkalimetallsuboxide. VIII. Untersuchungen zum Aufbau von Tetracäsiumoxid // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1976. — Vol. 423, № 3. — P. 203–211.
24. Eyer A., Nitsche R., Zimmermann H. A double-ellipsoid mirror furnace for zone crystallization experiments in spacelab // *Journal of Crystal Growth*. — 1979. — Vol. 47, № 2. — P. 219–229.
25. Brodalla D., Mootz D., Boese R., Osswald W. Programmed crystal growth on a diffractometer with focused heat radiation // *Journal of applied crystallography*. — 1985. — Vol. 18, № 5. — P. 316–319.
26. Boese R., Antipin M.Yu., Nussbaumer M., Bläser D. The molecular and crystal structure of 4-methoxybenzylidene-4'-*n*-butylaniline (MBBA) at -163°C // *Liquid Crystals*. — 1992. — Vol. 12, № 3. — P. 431–440.
27. Boese R., Bläser D., Nussbaumer M., Krygowski T.M. Low temperature crystal and molecular structure of nitrobenzene // *Structural Chemistry*. — 1992. — Vol. 3, № 5. — P. 363–368.
28. Boese R., Cirkel S.A., Kirchner M., Bläser D. Supramolecular Synthesis on the Diffractometer: in situ Co-crystallization. — Siemens Industrial Park. 2010.
29. Boese R. Special issue on In Situ Crystallization // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. — 2014. — Vol. 229, № 9. — P. 595–601.
30. Klapötke T.M., Krumm B., Rest S., Scharf R., Schwabedissen J., Stämmler H.-G., Mittel N.W. Carbonyl Diisocyanate $\text{CO}(\text{NCO})_2$: Synthesis and Structures in Solid State and Gas Phase // *J. Phys. Chem. A*. — 2016. — Vol. 120, № 26. — P. 4534–4541.
31. Yufit D.S., Shishkin O.V., Zubatyuk R.I., Howard J.A.K. Low-melting molecular complexes. Part 5. Co-crystals of tetrahydrofuran and diethyl ether with methyl halides // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. — 2014. — Vol. 229, № 9. — P. 639–647.

32. Sparkes H.A., Sage H.J., Yufit D.S. In-situ cryocrystallization of 1,2-dimethyl-3-nitro-benzene and 2,4-dimethyl-1-nitro-benzene // *Acta Cryst C*. — 2014. — Vol. 70, № 9. — P. 872–875.
33. Brodalla D., Mootz D. Triethanolamine: Dimerization via a Ring of Six Hydrogen Bonds // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1981. — Vol. 20, № 9. — P. 791–792.
34. Schmid G., Boese R., Bläser D. Die Kristall- und Molekülstruktur von Tris(dimethylamino)boran / The Crystal and Molecular Structure of Tris(dimethylamino)borane // *Zeitschrift für Naturforschung B*. — 1982. — Vol. 37, № 10. — P. 1230–1233.
35. Bruckmann J., Krüger C. Chelating organophosphines: The use of comparative structural investigations to determine ligand properties // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 1997. — Vol. 536–537. — P. 465–472.
36. Bruckmann J., Krüger C. Tris(*n*-butyl)phosphine, Tris(*tert*-butyl)phosphine and Tris(trimethylsilyl)phosphine // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. — 1995. — Vol. 51, № 6. — P. 1152–1155.
37. Waerder B., Pieper M., Körte L.A., Kinder T.A., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. A Neutral Silicon/Phosphorus Frustrated Lewis Pair // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — Vol. 54, № 45. — P. 13416–13419.
38. Waerder B., Steinhauer S., Bader J., Neumann B., Stammler H.-G., Vishnevskiy Y.V., Hoge B., Mitzel N.W. Pentafluoroethyl-substituted α -silanes: model compounds for new insights // *Dalton Trans*. — 2015. — Vol. 44, № 29. — P. 13347–13358.
39. Steinfink H., Post B., Fankuchen I. The crystal structure of octamethylcyclotetrasiloxane // *Acta Crystallographica*. — 1955. — Vol. 8, № 7. — P. 420–424.
40. Hoffman J.D. Thermal and dielectric study of octamethylcyclotetrasiloxane // *Journal of the American Chemical Society*. — 1953. — Vol. 75, № 24. — P. 6313–6314.
41. Haas M., Christopoulos V., Radebner J., Holthausen M., Lainer T., Schuh L., Fitzek H., Kothleitner G., Torvisco A., Fischer R., Wunnicke O., Stueger H. Branched Hydrosilane Oligomers as Ideal Precursors for Liquid-Based Silicon-Film Deposition

- // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2017. — Vol. 56, № 45. — P. 14071–14074.
42. Pelzer S., Neumann B., Stammler H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. Synthesis of Bis(pentafluoroethyl)germanes // *Chemistry – A European Journal*. — 2016. — Vol. 22, № 14. — P. 4758–4763.
43. Pelzer S., Neumann B., Stammler H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. Synthesis of Tris(pentafluoroethyl)germanes // *Chem. Eur. J.* — 2016. — Vol. 22, № 10. — P. 3327–3332.
44. Pelzer S., Neumann B., Stammler H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. The Bis(pentafluoroethyl)germylene Trimethylphosphane Adduct $(C_2F_5)_2Ge \cdot PMe_3$: Characterization, Ligand Properties, and Reactivity // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2016. — Vol. 55, № 20. — P. 6088–6092.
45. Klösener J., Wiesemann M., Niemann M., Neumann B., Stammler H.-G., Hoge B. Synthesis and Reactivity of Donor-Stabilized Bis(pentafluoroethyl)stannylene $[Sn(C_2F_5)_2(D)_n]$ ($D=THF, DMAP, PMe_3, [Sn(C_2F_5)_3]^-$) // *Chemistry – A European Journal*. — 2018. — Vol. 24, № 17. — P. 4412–4422.
46. Wiesemann M., Niemann M., Klösener J., Neumann B., Stammler H.-G., Hoge B. Tris(pentafluoroethyl)stannane: Tin Hydride Chemistry with an Electron-Deficient Stannane // *Chemistry – A European Journal*. — 2018. — Vol. 24, № 11. — P. 2699–2708.
47. Wiesemann M., Klösener J., Neumann B., Stammler H.-G., Hoge B. On Pentakis(pentafluoroethyl)stannate, $[Sn(C_2F_5)_5]^-$, and the Gas-Free Generation of Pentafluoroethylolithium, LiC_2F_5 // *Chemistry – A European Journal*. — 2018. — Vol. 24, № 8. — P. 1838–1843.
48. Klösener J., Wiesemann M., Niemann M., Neumann B., Stammler H.-G., Hoge B. Synthesis of Mono-, Bis- and Tris(pentafluoroethyl)tin Derivatives, $(C_2F_5)_{4-n}SnX_n$ ($X=Ph, Me, Cl, Br, Cp; n=1-3$) // *Chemistry – A European Journal*. — 2017. — Vol. 23, № 34. — P. 8295–8303.
49. Wiesemann M., Klösener J., Niemann M., Neumann B., Stammler H.-G., Hoge B. The Tris(pentafluoroethyl)stannate(II) Anion, $[Sn(C_2F_5)_3]^-$ -Synthesis and

- Reactivity // Chemistry – A European Journal. — 2017. — Vol. 23, № 58. — P. 14476–14484.
50. Solyntjes S., Neumann B., Stammler H.-G., Ignat'ev N., Hoge B. Difluorotriorganylphosphoranes for the Synthesis of Fluorophosphonium and Bismuthonium Salts // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2016. — Vol. 2016, № 25. — P. 3999–4010.
51. Yokoyama Y., Ohashi Y. Crystal and Molecular Structures of RCH₂CH₂SCH₃ (R = OCH₃, SCH₃) // BCSJ. — 1998. — Vol. 71, № 7. — P. 1565–1571.
52. Yokoyama Y., Ohashi Y. Crystal and Molecular Structures of Methoxy and Methylthio Compounds // BCSJ. — 1999. — Vol. 72, № 10. — P. 2183–2191.
53. Cutín E.H., Védova C.O.D., Mack H.-G., Oberhammer H. Conformation and gas-phase structure of difluorosulphenylimine cyanide, F₂S(O)NCN // Journal of Molecular Structure. — 1995. — Vol. 354, № 2. — P. 165–168.
54. Boese R., Cutin E.H., Mews R., Robles N.L., Della Védova C.O. ((Fluoroformyl)imido)sulfuryl Difluoride, FC(O)NS(O)F₂: Structural, Conformational, and Configurational Properties in the Gaseous and Condensed Phases // Inorg. Chem. — 2005. — Vol. 44, № 26. — P. 9660–9666.
55. Thalladi V.R., Weiss H.-C., Bläser D., Boese R., Nangia A., Desiraju G.R. C–H···F Interactions in the Crystal Structures of Some Fluorobenzenes // J. Am. Chem. Soc. — 1998. — Vol. 120, № 34. — P. 8702–8710.
56. Wheatley P.J. The crystal and molecular structure of s-triazine // Acta Crystallographica. — 1955. — Vol. 8, № 4. — P. 224–226.
57. Coppens P. Comparative X-Ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in s-Triazine // Science. — 1967. — Vol. 158, № 3808. — P. 1577–1579.
58. Bertinotti F., Giacomello C., Liquori A.M. The structure of heterocyclic compounds containing nitrogen. I. Crystal and molecular structure of s-tetrazine // Acta Crystallographica. — 1956. — Vol. 9, № 6. — P. 510–514.
59. Wheeler G.L., Colson S.D. γ -Phase of p-dichlorobenzene at 100 K // Acta Crystallographica Section B. — 1975. — Vol. 31, № 3. — P. 911–913.

60. Wheeler G.L., Colson S.D. Intermolecular interactions in polymorphic *p* - dichlorobenzene crystals: The α , β , and γ phases at 100 °K // *The Journal of Chemical Physics*. — 1976. — Vol. 65, № 4. — P. 1227–1235.
61. Boese R., Kirchner M.T., Dunitz J.D., Filippini G., Gavezzotti A. Solid-State Behaviour of the Dichlorobenzenes: Actual, Semi-Virtual and Virtual Crystallography // *Helvetica Chimica Acta*. — 2001. — Vol. 84, № 6. — P. 1561–1577.
62. Gavezzotti A., Filippini G. Geometry of the Intermolecular X-H \cdots Y (X, Y = N, O) Hydrogen Bond and the Calibration of Empirical Hydrogen-Bond Potentials // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, № 18. — P. 4831–4837.
63. Dikundwar A.G., Sathishkumar R., Guru Row T.N., Desiraju G.R. Structural Variability in the Monofluoroethynylbenzenes Mediated through Interactions Involving “Organic” Fluorine // *Crystal Growth & Design*. — 2011. — Vol. 11, № 9. — P. 3954–3963.
64. Murray J.S., Paulsen K., Politzer P. Molecular surface electrostatic potentials in the analysis of non-hydrogen-bonding noncovalent interactions // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. — 1994. — Vol. 106, № 2. — P. 267–275.
65. Desiraju G.R., Parthasarathy R. The nature of halogen \cdots halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms? // *Journal of the American Chemical Society*. — 1989. — Vol. 111, № 23. — P. 8725–8726.
66. Dikundwar A.G., Guru Row T.N. Tracing a Crystallization Pathway of an RT Liquid, 4-Fluorobenzoyl Chloride: Metastable Polytypic Form as an Intermediate Phase // *Crystal Growth & Design*. — 2014. — Vol. 14, № 9. — P. 4230–4235.
67. Jayatilaka D., Grimwood D.J. Tonto: A Fortran Based Object-Oriented System for Quantum Chemistry and Crystallography // *Computational Science — ICCS 2003* / ed. Sloot P.M.A., Abramson D., Bogdanov A.V., Gorbachev Y.E., Dongarra J.J., Zomaya A.Y. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. — Vol. 2660. — P. 142–151.

68. Wang H., Xiao H., Liu N., Zhang B., Shi Q. Three New Compounds Derived from Nitrofurantoin: X-Ray Structures and Hirshfeld Surface Analyses // *Open Journal of Inorganic Chemistry*. — 2015. — Vol. 5, № 3. — P. 63–73.
69. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. Hirshfeld Surfaces: A New Tool for Visualising and Exploring Molecular Crystals // *Chemistry - A European Journal*. — 1998. — Vol. 4, № 11. — P. 2136–2141.
70. McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces // *Chemical Communications*. — 2007. — № 37. — P. 3814.
71. Dikundwar A.G., Sathishkumar R., Guru R.T.N. Fluorine prefers hydrogen bonds over halogen bonds! Insights from crystal structures of some halofluorobenzenes // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. — 2014. — Vol. 229, № 9. — P. 609–624.
72. Masters S.L., Mackie I.D., Wann D.A., Robertson H.E., Rankin D.W.H., Parsons S. Unusual asymmetry in halobenzenes, a solid-state, gas-phase and theoretical investigation // *Structural Chemistry*. — 2011. — Vol. 22, № 2. — P. 279–285.
73. Vasylyeva V., Catalano L., Nervi C., Gobetto R., Metrangolo P., Resnati G. Characteristic redshift and intensity enhancement as far-IR fingerprints of the halogen bond involving aromatic donors // *CrystEngComm*. — 2016. — Vol. 18, № 13. — P. 2247–2250.
74. Nayak S.K., Kumar V., Murray J.S., Politzer P., Terraneo G., Pilati T., Metrangolo P., Resnati G. Fluorination promotes chalcogen bonding in crystalline solids // *CrystEngComm*. — 2017. — Vol. 19, № 34. — P. 4955–4959.
75. Nath N.K., Naumov P. In situ crystallization and crystal structure determination of chlorobenzene // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. — 2015. — Vol. 34, № 1. — P. 63–66.
76. Klapötke T.M., Krumm B., Moll R., Rest S.F., Vishnevskiy Y.V., Reuter C., Stammler H.-G., Mitzel N.W. Halogenotrinitromethanes: A Combined Study in the Crystalline and Gaseous Phase and Using Quantum Chemical Methods // *Chemistry – A European Journal*. — 2014. — Vol. 20, № 40. — P. 12962–12973.

77. Göbel M., Tchitchanov B.H., Murray J.S., Politzer P., Klapötke T.M. Chlorotrinitromethane and its exceptionally short carbon–chlorine bond // *Nature Chemistry*. — 2009. — Vol. 1, № 3. — P. 229–235.
78. Berrueta Martínez Y., Reuter C.G., Vishnevskiy Y.V., Bava Y.B., Picone A.L., Romano R.M., Stammler H.-G., Neumann B., Mitzel N.W., Della Védova C.O. Structural Analysis of Perfluoropropanoyl Fluoride in the Gas, Liquid, and Solid Phases // *J. Phys. Chem. A*. — 2016. — Vol. 120, № 15. — P. 2420–2430.
79. Dey D., Chopra D. The art of in situ cryocrystallization // *Resonance*. — 2014. — Vol. 19, № 12. — P. 1104–1114.
80. Bond A.D., Davies J.E. In situ crystallization of the linear alkynes $C_n H_{2n-2}$ ($n=7, 8, 9, 10$) // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. — 2014. — Vol. 229, № 9. — P. 661–666.
81. Smith G.S., Alexander L.E. Octamethylcyclotetrasilazane, an ordered crystal containing two geometrical isomers // *Acta Crystallographica*. — 1963. — Vol. 16, № 10. — P. 1015–1022.
82. Grigoras S., Lane T.H. Molecular mechanics parameters for organosilicon compounds calculated from ab initio computations // *Journal of computational chemistry*. — 1988. — Vol. 9, № 1. — P. 25–39.
83. Oberhammer H., Zeil W., Fogarasi G. The molecular structure of cyclic methylsiloxanes // *Journal of Molecular Structure*. — 1973. — Vol. 18, № 2. — P. 309–318.
84. Patnode W., Wilcock D.F. Methylpolysiloxanes¹ // *Journal of the American Chemical Society*. — 1946. — Vol. 68, № 3. — P. 358–363.
85. Клебанский А.Л., Южелевский Ю.А., Коган Э.В., Каган Е.Г. Об изомерии 1,3,5-трис(3,3,3-трифторпропил)-1,3,5-триметилциклотрисилоксана // *Журнал Общей Химии СССР*. — 1962. — Vol. 32, № 1. — P. 323.
86. Chandrasekhar V., Boomishankar R., Nagendran S. Recent Developments in the Synthesis and Structure of Organosilanols[†] // *Chem. Rev.* — 2004. — Vol. 104, № 12. — P. 5847–5910.

87. Ruppert I., Schlich K., Volbach W. Die ersten CF₃-substituierten organyl(chlor)silane // *Tetrahedron Letters*. — 1984. — Vol. 25, № 21. — P. 2195–2198.
88. Prakash G.K.S., Yudin A.K. Perfluoroalkylation with Organosilicon Reagents // *Chem. Rev.* — American Chemical Society. 1997. — Vol. 97, № 3. — P. 757–786.
89. Olejniczak A., Katrusiak A., Vij A. High-pressure freezing, crystal structure studies and SiCF₃ bond polarizability of trimethyl(trifluoromethyl)silane // *Journal of Fluorine Chemistry*. — 2008. — Vol. 129, № 11. — P. 1090–1095.
90. Liu X., Xu C., Wang M., Liu Q. Trifluoromethyltrimethylsilane: Nucleophilic Trifluoromethylation and Beyond // *Chem. Rev.* — American Chemical Society. 2015. — Vol. 115, № 2. — P. 683–730.
91. Nemkevich A., Bürgi H.-B., Spackman M.A., Corry B. Molecular dynamics simulations of structure and dynamics of organic molecular crystals // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 12, № 45. — P. 14916.
92. Lane N.J., Vogel S.C., Hug G., Togo A., Chaput L., Hultman L., Barsoum M.W. Neutron diffraction measurements and first-principles study of thermal motion of atoms in select M_{n+1}A_{Xn} and binary M_X transition-metal carbide phases // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86, № 21. — P. 214301-1-214301–214309.
93. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 47, № 1. — P. 558–561.
94. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science*. — 1996. — Vol. 6, № 1. — P. 15–50.
95. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, № 16. — P. 11169–11186.
96. Alfè D. PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method // *Computer Physics Communications*. — 2009. — Vol. 180, № 12. — P. 2622–2633.
97. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Chem. Phys.* — American Institute of Physics. 1984. — Vol. 81, № 1. — P. 511–519.

98. Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Phys. Rev. A.* — American Physical Society. 1985. — Vol. 31, № 3. — P. 1695–1697.
99. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B.* — 1999. — Vol. 59, № 3. — P. 1758–1775.
100. Kresse G., Hafner J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1994. — Vol. 6, № 40. — P. 8245–8257.
101. Laio A., Rodriguez-Forteza A., Gervasio F.L., Ceccarelli M., Parrinello M. Assessing the Accuracy of Metadynamics // *J. Phys. Chem. B.* — American Chemical Society. 2005. — Vol. 109, № 14. — P. 6714–6721.
102. Barducci A., Bonomi M., Parrinello M. Metadynamics // *WIREs Computational Molecular Science.* — 2011. — Vol. 1, № 5. — P. 826–843.
103. Tiwary P., Parrinello M. From Metadynamics to Dynamics // *Phys. Rev. Lett.* — American Physical Society. 2013. — Vol. 111, № 23. — P. 230602.
104. Krishnamoorthy S., Prakash G. Silicon-Based Reagents for Difluoromethylation and Difluoromethylenation Reactions // *Synthesis.* — 2017. — Vol. 49, № 15. — P. 3394–3406.
105. Dilman A.D., Levin V.V. Synthesis of organofluorine compounds using α -fluorine-substituted silicon reagents // *Mendeleev Communications.* — 2015. — Vol. 25, № 4. — P. 239–244.
106. Li L., Wang F., Ni C., Hu J. Synthesis of *gem*-Difluorocyclopropa(e)nes and O-, S-, N-, and P-Difluoromethylated Compounds with TMSCF_2Br // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2013. — Vol. 52, № 47. — P. 12390–12394.
107. Wang F., Zhang W., Zhu J., Li H., Huang K.-W., Hu J. Chloride ion-catalyzed generation of difluorocarbene for efficient preparation of *gem*-difluorinated cyclopropenes and cyclopropanes // *Chem. Commun.* — The Royal Society of Chemistry. 2011. — Vol. 47, № 8. — P. 2411–2413.
108. Kosobokov M.D., Dilman A.D., Levin V.V., Struchkova M.I. Difluoro(trimethylsilyl)acetonitrile: Synthesis and Fluoroalkylation Reactions // *J. Org. Chem.* — 2012. — Vol. 77, № 13. — P. 5850–5855.

109. Tsymbal A.V., Kosobokov M.D., Levin V.V., Struchkova M.I., Dilman A.D. Nucleophilic Bromodifluoromethylation of Iminium Ions // *J. Org. Chem.* — American Chemical Society. 2014. — Vol. 79, № 17. — P. 7831–7835.
110. Jelsch C., Soudani S., Ben Nasr C. Likelihood of atom–atom contacts in crystal structures of halogenated organic compounds // *IUCrJ.* — 2015. — Vol. 2, № 3. — P. 327–340.
111. Hunter C.A. Arene—Arene Interactions: Electrostatic or Charge Transfer? // *Angewandte Chemie International Edition in English.* — 1993. — Vol. 32, № 11. — P. 1584–1586.
112. Salonen L.M., Ellermann M., Diederich F. Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition: Energetics and Structures // *Angewandte Chemie International Edition.* — 2011. — Vol. 50, № 21. — P. 4808–4842.
113. Sheldrick G.M. CELL NOW program for unit cell determination. // *Göttingen University.* — 2003.
114. Kabsch W. Evaluation of single-crystal X-ray diffraction data from a position-sensitive detector // *J Appl Crystallogr.* — 1988. — Vol. 21, № 6. — P. 916–924.
115. Pflugrath J.W. The finer things in X-ray diffraction data collection // *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr.* — 1999. — Vol. 55, № 10. — P. 1718–1725.
116. Bruker, SAINT. Data Reduction and Correction Program v.8.27B. — Madison, WI, USA: Bruker AXS. 2012.
117. Blessing R.H. An empirical correction for absorption anisotropy // *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography.* — 1995. — Vol. 51, № 1. — P. 33–38.
118. Blessing R.H. Outlier Treatment in Data Merging // *Journal of Applied Crystallography.* — 1997. — Vol. 30, № 4. — P. 421–426.
119. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *Journal of Computational Chemistry.* — 1982. — Vol. 3, № 2. — P. 214–218.
120. Schlegel B.H. Estimating the hessian for gradient-type geometry optimizations // *Theoret. Chim. Acta.* — 1984. — Vol. 66, № 5. — P. 333–340.

121. Li X., Frisch M.J. Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method // *J. Chem. Theory Comput.* — 2006. — Vol. 2, № 3. — P. 835–839.
122. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09 Revision C.01.* — Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2009.
123. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // *Chemical Reviews.* — 2005. — Vol. 105, № 8. — P. 2999–3094.
124. Dielectric Constant of Common solvents. — University of Washington.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 3. Результаты анализа строения кристалла по Хиршфельду и расчета энергий кристаллической решетки.

№	Энергия крист. реш. (ккал/моль)	Метод/Базис	T _{пл.} (К) если указана	Мол. объем (Å ³) / площадь поверхности (Å ²)
1-1	16.3	B3LYP/6-31G(d,p)	273	221.18/216.04
1-2	21.0	B3LYP/6-31G(d,p)	235	319.56/296.13
1-3	24.0	B3LYP/6-31G(d,p)	252	417.80/341.54
1-4	26.8	B3LYP/6-31G(d,p)	262	465.61/392.16
1-5	42.4	B3LYP/6-31G(d,p)	-	567.07/495.69
1-6	22.4	B3LYP/6-31G(d,p)	263.4	535.91/390.88
1-7	20.8	B3LYP/6-31G(d,p)	272.0	334.63/276.38
1-8	22.1	B3LYP/6-31G(d,p)	218.0	351.97/294.94
1-9	22.6	B3LYP/6-31G(d,p)	155.0	377.53/302.59
1-10	-	-	239.8	368.35/293.72
1-11	21.5	B3LYP/6-31G(d,p)	290.6	412.60/344.71
1-12	18.1	B3LYP/6-31G(d,p)	125	510.45/369.46
1-13	17.6	HF/3-21G	182	272.34/235.35
1-14	17.5	HF/3-21G	175	219.98/211.87
1-15	20.2	HF/3-21G	181	323.90/268.48
1-16	25.3	HF/3-21G	294	339.85/278.25
1-17	21.2	HF/3-21G	167	232.30/219.50
1-18	25.5	HF/3-21G	201	301.64/261.71
1-19	25.4	HF/3-21G	-	386.60/309.19
1-20	27.7	HF/3-21G	226	394.66/312.88
1-21	30.3	HF/3-21G	281	333.33/277.12
1-22	30.7	HF/3-21G	235	665.45/ 509.18
1-23	27.2	HF/3-21G	291	523.33/446.91

№	Энергия крист. реш. (ккал/моль)	Метод/Базис	T _{пл.} (К) если указана	Мол. объем (Å ³) / площадь поверхности (Å ²)
1-24	22.5	HF/3-21G	254	440.11/ 342.8
1-25	31.3	HF/3-21G	286	538.44/400.28
1-26	-	-	-	299.67/256.94
1-27	13.1	B3LYP/6-31G(d,p)	187	148.87/160.17
1-28	14.1	B3LYP/6-31G(d,p)	284	160.89/168.35
1-29	13.1	B3LYP/6-31G(d,p)	-	94.44/114.23
1-30	11.2	B3LYP/6-31G(d,p)	-	94.39/112.59
1-31	11.7	B3LYP/6-31G(d,p)	-	105.52/123.49
1-32	15.1	B3LYP/6-31G(d,p)	-	108.91/125.29
1-33	9.7	B3LYP/6-31G(d,p)	-	112.16/125.37
1-34	11.8	B3LYP/6-31G(d,p)	-	137.81/148.64
1-35	-	-	175	110.67/128.03
1-36	11.2	B3LYP/6-31G(d,p)	231	118.58/131.97
1-37	12.4	B3LYP/6-31G(d,p)	239	123.36/136.81
1-38	11.3	B3LYP/6-31G(d,p)	260	129.89/140.68
1-39	11.9	B3LYP/6-31G(d,p)	267.5	133.43/144.38
1-40	13.3	B3LYP/6-31G(d,p)	277	135.19/149.02
1-41	13.3	B3LYP/6-31G(d,p)	231	134.10/146.99
1-42a	12.5	HF/3-21G	304	148.93/160.48
1-42б	12.9	HF/3-21G	328	149.02/160.63
1-42в	13.9	HF/3-21G	273	148.28/160.47
1-43	11.8	HF/3-21G	256	154.65/161.69
1-44	11.4	HF/3-21G	248	156.40/165.16
1-45a	-	-	224	149.62/162.48
1-45б	13.7	HF/3-21G	224	147.90/160.16
1-46a	-	-	216	151.70/163.19

№	Энергия крист. реш. (ккал/моль)	Метод/Базис	T _{пл.} (К) если указана	Мол. объем (Å ³) / площадь поверхности (Å ²)
1-46б	13.5	HF/3-21G	216	149.01/161.78
1-47	15.0	HF/3-21G	301	148.82/162.13
1-48a	17.1	HF/3-21G	-	161.07/170.88
1-48б	15.8	HF/3-21G	-	164.03/173.07
1-49	19.0	HF/3-21G	-	164.72/174.13
1-50	12.2	HF/3-21G	-	138.97/149.11
1-51a	12.1	HF/3-21G	-	137.13/148.22
1-51б	-	-	-	-
1-52	-	-	-	138.60/151.00
1-53	11.7	HF/3-21G	-	145.37/154.36
1-54	-	-	-	143.32/154.06
1-55	-	-	-	146.16/156.65
1-56	11.0	HF/3-21G	-	156.98/163.23
1-57	-	-	-	154.07/162.64
1-58	14.6	HF/3-21G	-	155.25/162.35
1-59	11.0	HF/3-21G	228	139.23/149.29
1-60	14.1	HF/3-21G	-	134.79/148.45
1-61	13.9	HF/3-21G	-	144.15/154.48
1-62	14.5	HF/3-21G	-	164.56/166.49
1-63	17.1	HF/3-21G	-	167.84/169.20
1-64	11.1	B3LYP/6-31G(d,p)	146	127.28/138.28
2-1	24.5	B3LYP/6-31G(d,p)	287	506.97/417.57
2-2	21.4	B3LYP/6-31G(d,p)	267	379.63/310.00
2-3	-	-	277	495.27/380.94
2-4	23.7	B3LYP/6-31G(d,p)	242	277.04/261.74
2-5	18.0	B3LYP/6-31G(d,p)	182	273.52/256.46

№	Энергия крист. реш. (ккал/моль)	Метод/Базис	T _{пл.} (К) если указана	Мол. объем (Å ³) / площадь поверхности (Å ²)
2-6	21.0	B3LYP/6-31G(d,p)	206	277.69/264.57
2-7	22.0	B3LYP/6-31G(d,p)	196	259.03/249.27
2-8	19.8	B3LYP/6-31G(d,p)	167	268.33/256.43
2-9	-	-	185	-
2-10	25.1	B3LYP/6-31G(d,p)	224	305.35/288.77
2-11	13.2	HF/3-21G	190	202.99/ 193.21
2-12	15.1	HF/3-21G	209	264.4/236.91
2-13	20.2	HF/3-21G	225	257.95/238.93
2-14	-	-	302	-