

УДК 548.31

Р.Ю. МУЙДИНОВ, П.М. ЗОРКИЙ

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
КАРБАМИДА И ТИОКАРБАМИДА**

На основе системы понятий и подходов, описанных в статьях П. М. Зоркого и сотрудников, проведен сравнительный кристаллохимический анализ структур карбамида и трех модификаций тиокарбамида (в том числе экзотической модулированной структуры, содержащей 36 молекул в ортогональной ячейке). Дано детализированное описание рассмотренных структур, позволяющее наметить способ интерпретации их характерных особенностей. Важной частью работы являются оригинальные рисунки, наглядно изображающие расположение молекул в кристаллах.

Как известно, кристаллохимия (наука о кристаллических структурах) содержит в себе два основных раздела: общая кристаллохимия, в которой обсуждаются важнейшие принципы строения кристаллов, универсальные закономерности, свойственные всем кристаллическим структурам, и систематическая кристаллохимия, в которой рассматривается строение отдельных классов химических веществ в кристаллическом состоянии.

В неорганической кристаллохимии второй из названных разделов уже давно получил широкое развитие; общеизвестны многочисленные монографии, посвященные строению металлов, интерметаллидов, оксидов, силикатов, координационных соединений и т.д. Общая сводка кристаллических данных, систематизированных по классам неорганических соединений, дана в известном трехтомнике Уэллса [1] (первое издание этого труда появилось около полувека назад).

В то же время *систематическая органическая кристаллохимия* все еще пребывает в начальной стадии развития. В основополагающих трудах Китайгородского [2, 3] были рассмотрены лишь начала *общей органической кристаллохимии*. Материал, относящийся к закономерностям строения отдельных классов органических веществ, систематизированных по химическому признаку, в этих трудах отсутствовал. В последующие годы время от времени появлялись обзоры и работы, относящиеся к некоторым избранным классам веществ (например, производные урацила [4]), но они отнюдь не были многочисленными и так и не сложились в цельную многомерную картину, более или менее сопоставимую с систематикой органических соединений, канонизированной многочисленными курсами органической химии.

Заметим, что мы говорим здесь не о закономерностях строения молекул, усугубляемых с помощью рентгеноструктурного анализа, а о кристаллических структурах, которые, как и молекулы, несут в себе черты, определяемые природой химических соединений. В настоящее время вопросы такого рода становятся особенно актуальными в связи с развитием супрамолекулярной химии [5, 6].

В систематической органической кристаллохимии, как и вообще в органической химии, важную роль играет вопрос об изменении свойств (в частности, кристаллической структуры, которую также можно рассматривать как своего рода свойство) при замещении того или иного атома или атомной группировки иным атомом или иной атомной группировкой. Однако в работах по органической кристаллохимии сколько-нибудь планомерно этот вопрос обычно не рассматривается. Имея целью провести ряд исследований такого рода, естественно, на основе Кембриджской базы структурных данных (CSD), мы избрали в качестве первого примера пару карбамид — тиокарбамид, т.е. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (табл. 1). Этот выбор основан на следующих соображениях.

1. Названные структуры достаточно просты и наглядны благодаря малому числу атомов в молекулах. Вместе с тем расположения этих молекул отнюдь не тривиальны и обнаруживают яркие примечательные особенности, причем кристаллическая структура карбамида совсем не похожа на структуру ни одной из трех кристаллических модификаций тиокарбамида. К рассматриваемой паре можно было бы добавить селенокарбамид, кристаллы которого имеют уникальное строение [7] (27 молекул в ячейке, занято 9 орбит); однако анализ этой сложнейшей структуры не удалось вписать в рамки настоящей работы.

2. Строение кристаллов карбамида и тиокарбамида очень хорошо изучено. Примечательно, что карбамид был вторым органическим веществом (после уротропина), строение которого установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [8]. Затем эта структура была неоднократно подтверждена и уточнена (важнейшими были работы [9, 10]). Тиокарбамид также неоднократно изучался, что привело к установлению строения α -модификации [8, 11, 12], β -модификации [12, 13] и модулированной структуры (М) [14]. α -Модификация, называемая также фазой I, существует при комнатной температуре. При низких температурах возникает β -модификация (фаза II), обладающая ферроэлектрическими свойствами. В узком температурном интервале (протяженностью около 2°) вблизи 170 К между областями существования фаз I и II наблюдается [14] модулированная М-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для рассматриваемых веществ

Название вещества	Источник	Сингония	Структурный класс	Параметры решетки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Карбамид	[10]	Тетрагон.	$P\bar{4}2_1m$ $Z=2(mm2)$	5,645	5,645	4,704
α -Тиокарбамид	[11]	Ортогон.	$Pnma$ $Z=4(m)$	7,657	8,588	5,485
β -Тиокарбамид, 120 К	[12, 13]	—"	$P2_1ma$ $Z=4(m^2)$	7,516	8,519	5,494
М-Тиокарбамид, 170 К	[14]	—"	$Pnma$ $Z=36(m, 1^4)$	7,545	76,867	5,467

П р и м е ч а н и я. 1. Для карбамида, α - и β -тиокарбамида использовались нейтронографические данные, для М-тиокарбамида — данные рентгенографии. 2. Принятый в работе [14] выбор осей координат изменен ($a \rightarrow c$, $b \rightarrow a$, $c \rightarrow b$) для удобства сравнения М-фазы с другими модификациями тиокарбамида.

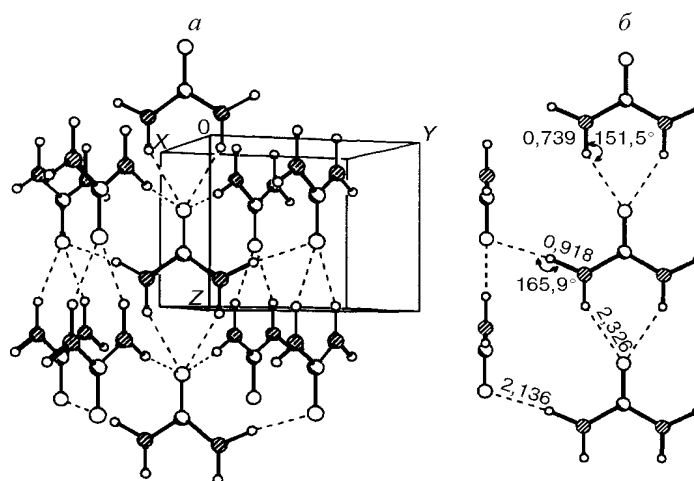


Рис. 1. Строение кристаллов карбамида:

a — общий вид структуры;

б — строение и агломерация цепей C(Z). Здесь и ниже расстояния в ангстремах, углы — в градусах

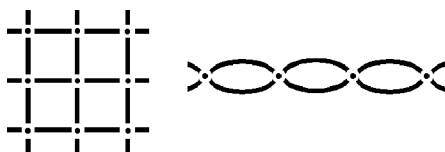
структура. В литературе упоминаются и другие формы тиокарбамида, но строение их изучено недостаточно точно.

3. Структуры карбамида и тиокарбамида обнаруживают присутствие разнообразных специфических межмолекулярных контактов (различные Н-связи, в том числе разветвленные). Согласно современным взглядам [15] именно специфические межмолекулярные контакты чаще всего являются главным структурообразующим фактором. Поэтому кристаллы карбамида и тиокарбамида особенно интересны и поучительны.

В проведенном кристаллохимическом анализе мы опирались на систему понятий и подходов, описанных в статьях [16, 17] и других работах, выполненных в лаборатории кристаллохимии химического факультета МГУ. Важнейшими из них являются понятия структурного класса (СК) и подкласса, систематика молекулярных агломератов, описание Н-ассоциатов с помощью аппарата графов.

Структура кристаллов карбамида представлена на рис. 1, *a*. Присутствующая здесь система Н-связей соответствует графу, обозначаемому символом $F_6^8(2,4,4)$. В этой символике, предложенной в работе [18], буква *F* означает "каркас" (framework), буква *L* соответствует слою (layer), буква *C* — цепи (chain), буква *I* означает островной ассоциат (island). Верхний индекс — это число Н-связей, образуемых одной молекулой, нижний индекс — число молекул, с которыми связана исходная молекула посредством Н-связей. Цифры в скобках характеризуют размер перекрывающихся циклов.

Приведенный символ, как и большинство символов такого рода, при описании сложных систем не обеспечивает однозначности. Этот недостаток можно устранить указанием подграфов, из которых складывается данный граф. В случае карбамида такими подграфами являются цепи $C_2^4(2)$ и слои $L_4^4(4)$:



Результирующий однозначный символ имеет вид: $F_6^8 (2,4,4)/C_2^4 (2) \times L_4^4 (4)$. В записи $F_6^8 (2,4,4)$ повторяющиеся цифры 4 соответствуют неэквивалентным четырехчленным циклам. (В настоящей работе уточненная однозначная символика графов Н-ассоциатов используется впервые.)

Строение цепи $C_2^4 (2)$ изображено на рис. 1, б; ее структурный класс $P_{c(z)}mm2$, $Z=1$ ($mm2$). В пределах этой цепи каждая молекула образует две связи $O...HN$ и две связи $NH...O$ (расстояние $O...H$ во всех четырех связях $2,326 \text{ \AA}$). На рисунке показан также способ соединения цепей посредством связей $NH...O$. Каждая молекула образует четыре таких связи с расстоянием $H...O$, равным $2,136 \text{ \AA}$ (две лежат в плоскости чертежа и две в перпендикулярной плоскости); с помощью этих связей молекулы объединяются в слои $L_4^4 (4)$. На рис. 1, б виден также четырехчленный цикл, не входящий ни в цепь $C_2^4 (2)$, ни в слой $L_4^4 (4)$; этот цикл образован двумя связями $NH...O$ с расстояниями $H...O$ $2,136 \text{ \AA}$ и двумя связями $NH...O$ с расстояниями $H...O$ $2,326 \text{ \AA}$.

В структуре α -тиокарбамида (рис. 2 и 3) присутствуют цепи (табл. 2), сходные

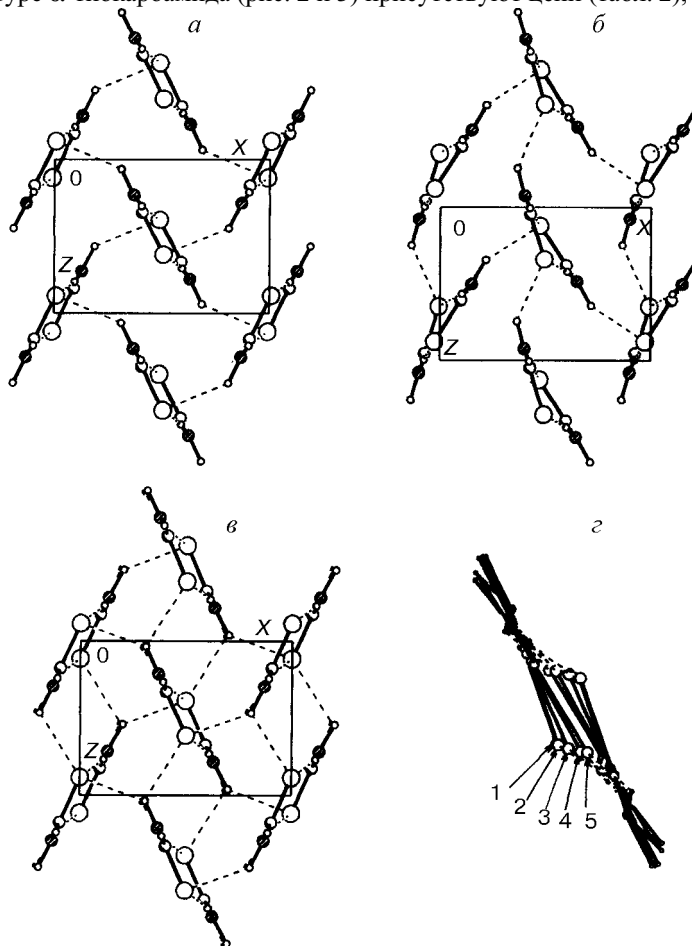


Рис. 2. Структуры α -тиокарбамида (а), β -тиокарбамида (б) и модулированного тиокарбамида (в и з).

Показаны проекции структур вдоль оси Y, т.е. в направлении вытянутости лент. В случае модулированной фазы на рисунке в изображены по две молекулы из каждой ленты; на рисунке з представлены все молекулы, входящие в ленту (см. также нумерацию молекул на рис. 9)

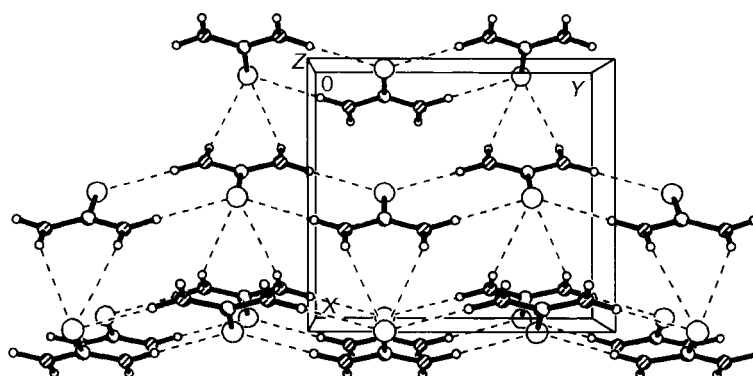


Рис. 3. Общий вид структуры α -тиокарбамида

с цепями, наблюдаемыми в карбамиде. Они вытянуты вдоль оси X и имеют тот же граф C_2^4 (2). Однако здесь цепи имеют существенно неплоское строение (рис. 4) и относятся к классу $Pc(Y)2_1/m, Z=2(m)$. В то же время молекулы объединены в цепи, вытянутые вдоль оси Y (рис. 5). Эти цепи имеют все тот же граф C_2^4 (2), но относятся к структурному классу $P_c(Y)2_1/m, Z=2(m)$. По форме такая цепь близка к ленте (рис. 5, *a*), но не является совершенно плоской: соседние молекулы лежат в параллельных плоскостях, отстоящих на $0,44 \text{ \AA}$ (рис. 5, *б*). Граф каркасного Н-ассоциата, присутствующего в этих кристаллах, имеет символ $F_4^8(2,2,6)$.

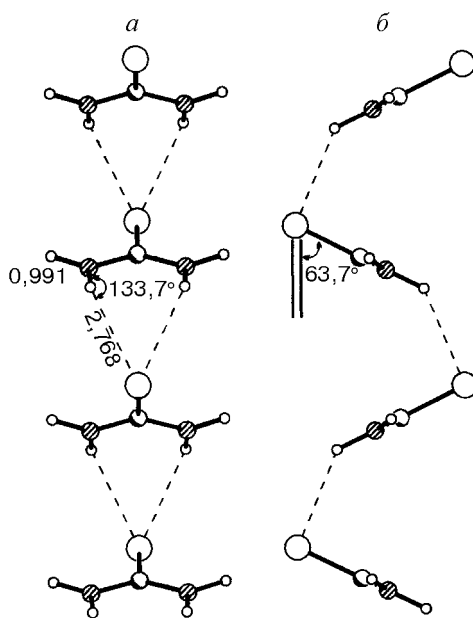


Рис. 4. Строение цепей $C(X)$ в структуре α -тиокарбамида:

a — проекция цепи $C(X)$ на плоскость XY ,
б — проекция цепи $C(X)$ на плоскость XZ

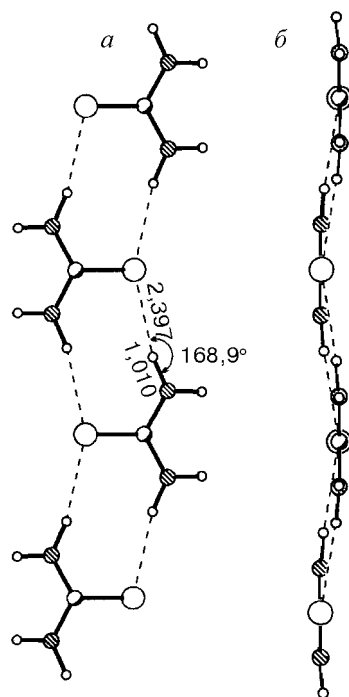
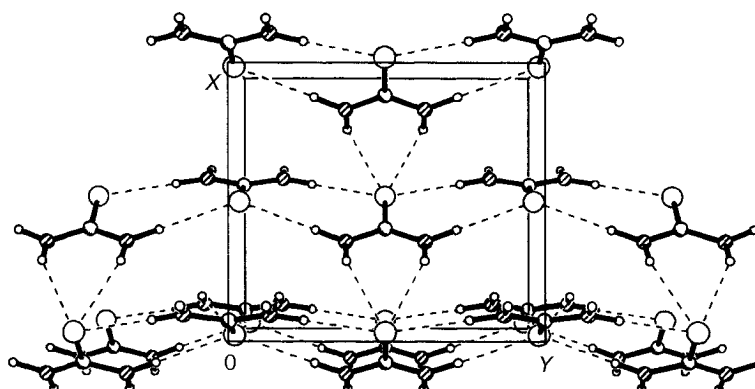


Рис. 5. Строение цепи (ленты) $C(Y)$ в α -тиокарбамиде:

a — проекция ленты на плоскость YZ ,
б — вид ленты в направлении связей $C-S$

Рис. 6. Общий вид структуры β -тиокарбамида

Чтобы отчетливо увидеть различие в способе формирования кристаллов карбамида и α -тиокарбамида, удобно заменить парные Н-связи в цепях C_2^4 (2) ординарными, т.е. перейти к цепям C_2^0 (0). Тогда получим упрощенное топологическое изображение Н-ассоциатов в карбамиде и α -тиокарбамиде. Символы этих упрощенных графов имеют вид F_6^6 (4) и F_4^4 (6); первый из них — это граф α -полония (атомы в узлах примитивной кубической решетки), второй граф совпадает с графом алмаза.

Структура β -тиокарбамида (рис. 6) близка к структуре α -модификации, однако в отличие от α -формы она лишена центра инверсии. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ можно представить следующим образом.* Молекулы, входящие в цепь $C(Y)$, оставаясь на плоскостях m , поворачиваются вокруг оси цепи; при этом угол φ_1 поворота молекул, лежащих на плоскостях m_1 , и угол φ_2 поворота молекул, занимающих систему плоскостей m_2 , сдвинутых на $b/2$, имеют разные абсолютные значения и противоположны по знаку, а именно: $\varphi_1 = 9,3^\circ$, $\varphi_2 = -6,4^\circ$; в итоге угол между плоскостью молекулы и плоскостью XY равен $73,0$ и $57,3^\circ$ соответственно (рис. 7). В результате в структуре появляются две системы симметрически эквивалентных молекул, т.е. кристаллы становятся бисистемными. Такое видоизменение структуры можно интерпретировать как модуляцию без увеличения периода. (Гораздо более сложная модуляция с девятикратным увеличением периода b реализуется в так называемой "модулированной" фазе тиокарбамида, рассмотренной ниже.)

Описанная структурная перестройка ($\alpha \rightarrow \beta$) приводит к тому, что в цепях $C(X)$, располагающихся на плоскостях m_2 , связи $NH...S$ укорачиваются (табл. 2), а связи, соединяющие молекулы, которые располагаются на плоскостях m_1 , исчезают (соответственно исчезают и цепи, лежащие в этих плоскостях) (см. рис. 7). При этом цепи $C(Y)$ становятся существенно неплоскими. Вместе с тем молекулы, потерявшие водородные связи, направленные вдоль оси X , образуют новые водородные связи, соединяясь в цепи $C(Z)$ с симметрией $P_{\alpha(Z)} m$, $Z = 1(m)$ (рис. 8). Соответственно граф Н-ассоциата в β -тиокарбамиде запишется как $F_{4,4}^{8,8}(2,2,2,6,6)$, что указывает на присутствие трех типов двучленных циклов и двух типов шестичлен-

* Как было сказано выше, при понижении температуры реализуются превращения $\alpha \rightarrow M \rightarrow \beta$ [14], однако при быстром охлаждении, по-видимому, происходит и превращение $\alpha \rightarrow \beta$.

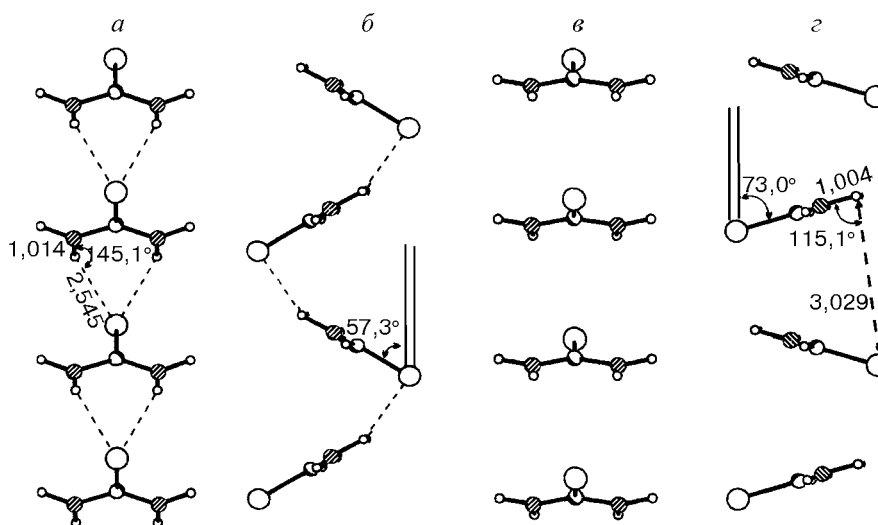


Рис. 7. Структура цепей и псевдоцепей $C(X)$ в структуре β -тиокарбамида:

- a* — проекция цепи $C(X)$ на плоскость XY ,
b — проекция цепи $C(X)$ на плоскость XZ ,
в — проекция псевдоцепи $C(X)$ на плоскость XY ,
г — проекция псевдоцепи $C(X)$ на плоскость XZ

Т а б л и ц а 2

Характеристики цепей в α - и β -тиокарбамиде

	$d_{н...с}, \text{Å}$	$r_{н-н}, \text{Å}$	Угол $NH...S$, град	Угол φ , град
α -Фаза				
$C(X)$	2,768	0,991	133,7	63,7
$C(Y)$	2,997	1,010	168,9	—
β -Фаза				
$C(X)$	2,545	1,014	145,1	57,3
$C(Y)$	2,417	1,016	170,2	—
	2,361	1,003	170,1	—
$C(Z)$	2,699	1,000	135,3	—

ных циклов. Удвоение верхних и нижних индексов при букве F соответствует наличию двух симметрически неэквивалентных молекул. Переход к упрощенному графу (по методике, описанной выше для карбамида и α -тиокарбамида) дает алмазоподобную систему связей, т.е. граф F_4^4 (6).

Еще более сложная перестройка осуществляется в "модулированной" фазе (М) тиокарбамида, где имеется 36 молекул в ячейке и молекулы занимают пять орбит. Иными словами, имеются пять независимых молекул, нумеруемых 1,2,3,4,5; молекула 1 располагается на плоскости m , остальные — в общей позиции (рис. 9). Переход $\alpha \rightarrow M$ (по аналогии с переходом $\alpha \rightarrow \beta$) можно описать следующим образом: молекулы, входящие в цепь $C(Y)$, поворачиваются вокруг оси цепи, причем пять последовательных одинаковым образом ориентированных молекул поворачиваются на пять разных углов; одновременно центры масс этих молекул сдвигаются перпендикулярно оси цепи (см. рис. 2, г). Описание этой сложной уникальной струк-

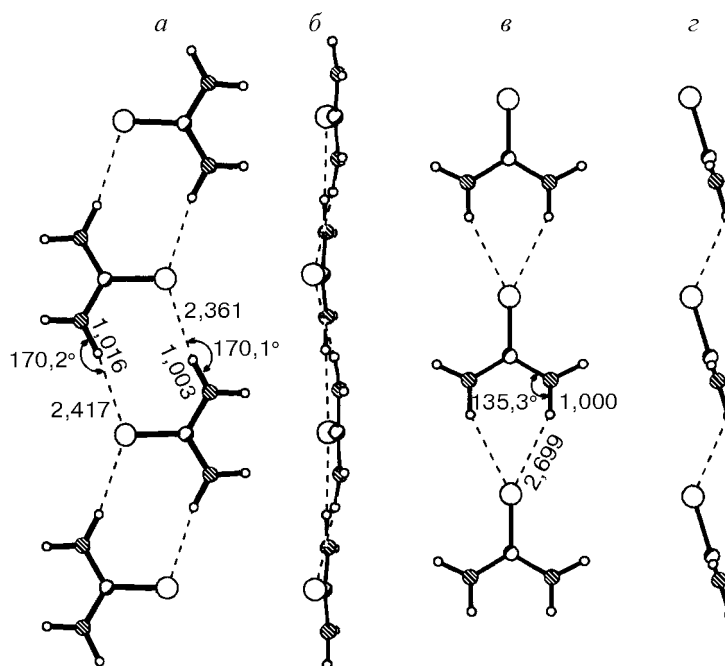


Рис. 8. Строение лент C(Y) и цепей C(Z) в структуре β -тиокарбамида:

a — проекция ленты C(Y) на плоскость YZ;

b — проекция ленты C(Y) вдоль среднего направления связей C—S;

v и *z* — проекции цепи C(Z) на плоскости XZ и YZ

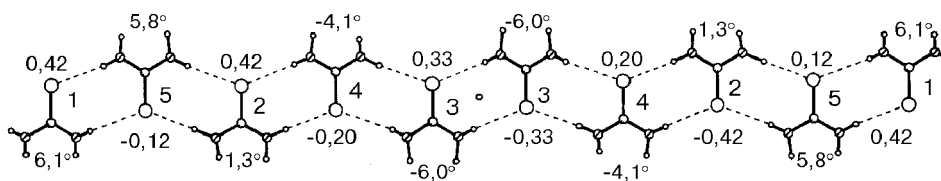


Рис. 9. Проекция ленты C(Y) на среднюю плоскость ленты в кристаллах модулированного тиокарбамида.

Показана нумерация молекул, отклонения атомов серы от средней плоскости цепи (Å) и углы между плоскостями молекул и средней плоскостью цепи. Крайние молекулы в представленном на рисунке фрагменте цепи располагаются на плоскостях симметрии, перпендикулярных оси ленты; центральная точка показанного фрагмента есть центр инверсии

туры удобно разделить на две части: 1) описание строения отдельной цепи (ленты) C(Y), 2) характеристика относительного расположения таких лент. Записать символ графа, описывающего этот Н-ассоциат, представляется затруднительным; к тому же в данном случае это вряд ли помогло бы более наглядно представить систему Н-связей, присутствующих в М-структуре.

Поскольку ленты C(Y) в М-фазе имеют строение, близкое к плоскому, можно говорить о средней плоскости ленты. Отклонения атомов серы от этой плоскости* и углы, образуемые плоскостями молекул с этой плоскостью, количественно представляют модуляцию (см. рис. 9). Последовательность значений отклонений и уг-

* Отклонения прочих атомов существенно меньше, чем отклонения атомов S; не имело смысла их анализировать ввиду невысокой точности определения этой сложной структуры.

лов выглядит весьма специфично (напомним, что в результате модуляции период цепи увеличивается в 9 раз).

При переходе $\alpha \rightarrow M$, как и при переходе $\alpha \rightarrow \beta$, некоторые связи NH...S в цепях C(X) укорачиваются, другие — удлиняются (табл. 3), но в отличие от перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при переходе $\alpha \rightarrow M$ разрыва связей NH...S не происходит. И в то же время в M-фазе (как и в β -фазе) появляются новые связи NH...S; их образуют, однако, не все молекулы, а лишь молекулы 2 и 3. Соответственно возникают вытянутые вдоль оси Z цепи; они видны на рис. 10.

Итак, общими фрагментами, в более или менее неизменном виде присутствующими во всех рассмотренных полиморфах тиокарбамида, являются ленты C(Y). Поэтому сравнение этих лент может служить удобной отправной точкой кристаллохимического анализа полиморфизма тиокарбамида. В структуре α -формы эти ленты практически плоские (плоскости всех входящих в ленту молекул параллельны и расстояние между плоскостями соседних молекул равно $\sim 0,44 \text{ \AA}$). Близким к плоскому является и строение ленты C(Y) в M-фазе (см. рис. 9), но в этом случае величины отклонения атомов от средней плоскости нельзя считать пренебрежимо малыми (отклонения атомов серы составляют $0,1 - 0,4 \text{ \AA}$).

В ленте C(Y), присутствующей в β -фазе, также наблюдаются весьма значительные отклонения атомов от средней плоскости (см. рис. 8); они составляют $0,5 - 0,8 \text{ \AA}$ для серы, $0,5 \text{ \AA}$ для азота и $0,3 \text{ \AA}$ для углерода. Фактически эта лента не является плоской; скорее она имеет скрученную форму. Существенно, что как в M-фазе, так и в β -модификации в пределах рассматриваемой ленты не обнаруживается стерических затруднений или иных факторов, которые могли бы стимулировать наблюдаемую деформацию.

Очевидно, причина различного строения лент C(Y) в α -, β - и M-фазах тиокарбамида заключается в отличии способа их сопряжения в кристаллах. Нарушение плоскостности лент, по-видимому, энергетически невыгодно и уменьшает энергию системы (по модулю). Напротив, образование дополнительных H-связей, а также оптимизация характеристик H-связей (уменьшение расстояния H...S, увеличение угла NH...S) дает выигрыш в энергии. Можно предположить, что α - и β -структуры близки по своей потенциальной энергии: искажение ленты C(Y) при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ компенсируется тем, что половина связей в цепях C(X) укорачивается, и эти связи становятся ближе к линейным, а вторая половина заменяется также более короткими связями в цепях C(Z) при практически неизменном угле NH...S (см. табл. 2).

При обсуждении относительной выгодности кристаллических структур следует принять во внимание и такую их особенность как сложность. По этому критерию, строго говоря, сравнимы лишь кристаллы, построенные из одинаковых молекул (полиморфы) или из очень близких молекул. В таком случае характеристикой сложности является число параметров, описывающих расположение жестких молекул: если молекула располагается в общей позиции, это — три координаты центра масс и три эйлеровых угла; для частной позиции число параметров уменьшается; если молекулы занимают более одной орбиты, нужно учесть число параметров, характеризующих положение каждой независимой молекулы; к числу параметров следует добавить и число параметров ячейки, свойственное данной кристаллографической системе. Соответственно, как это следует из данных табл. 1, для описания структуры карбамида требуется 3 параметра, для α -тиокарбамида — 5, для β -тиокарбамида — 7, для M-тиокарбамида — 29 параметров. Заметим, что, как правило, отсутствие центра инверсии усложняет структуру (α -тиокарбамид центро-

Т а б л и ц а 3

Характеристики цепей в модулированной структуре тиокарбамида

Параметры цепей	Цепи C(X)				
	1	2	3	4	5
$d_{\text{H...S}}, \text{Å}$	2,827	2,869	2,646	2,565	2,633
$r_{\text{N-H}}, \text{Å}$	0,819	2,828	2,633	2,756	2,488
		0,969	1,067	0,985	0,924
Угол NH...S°	149,8	0,874	1,104	0,780	1,036
		130,7	134,5	155,4	149,4
Угол ϕ , град	70,6	70,3	65,8	60,4	58,5
Параметры цепей	Цепи C(Y)				
	1'	2'	3'	4'	5'
$d_{\text{H...S}}, \text{Å}$	2,608	2,611	2,576	2,558	2,488
$r_{\text{N-H}}, \text{Å}$	0,780	2,469	2,702	2,358	2,681
		0,811	0,844	0,857	0,911
Угол NH...S°	169,4	0,920	0,739	1,031	0,713
		176,0	172,3	173,0	174,6
Угол ϕ , град	19,4	19,7	24,2	29,6	31,5
Параметры цепей	Цепи C(Z)				
	1''	2''	3''	4''	5''
$d_{\text{H...S}}, \text{Å}$	3,163	2,890	2,892	3,334	3,381
$r_{\text{N-H}}, \text{Å}$	0,819	2,934	2,981	3,331	3,304
		0,969	1,067	0,895	0,924
Угол NH...S°	107,1	0,874	1,104	0,780	1,036
		123,0	121,9	108,8	113,0
Угол ϕ , град	–	123,4	117,9	117,6	111,1
		–	–	–	–

симметричен, β -тиокарбамид нецентросимметричен), хотя сложное строение может возникнуть и при наличии центра инверсии (M-фаза). Очевидно, фаза с относительно высокой сложностью реализуется лишь при достаточно низкой температуре (если она имеет энергетические преимущества). Поэтому понятно, что именно α -тиокарбамид — высокотемпературная фаза, она создает более выгодные условия для теплового движения молекул, а β -тиокарбамид — низкотемпературная, сильные тепловые колебания ее разрушают.

Казалось бы, такой подход не позволяет объяснить возникновение M-фазы (в температурном интервале, заключенном между областями существования α - и β -модификаций). Действительно, ведь M-фаза по своему строению еще более сложна (притом существенно более сложна), чем β -модификация, и число параметров, необходимых для ее описания, увеличивается более чем в 4 раза. Из-за того, что 8/9 молекул оказывается в общей позиции, в веществе увеличивается локальный ангармонизм, возрастает асимметрия характеристических поверхностей теплового движения молекул; это особенно невыгодно при усилении теплового движения.

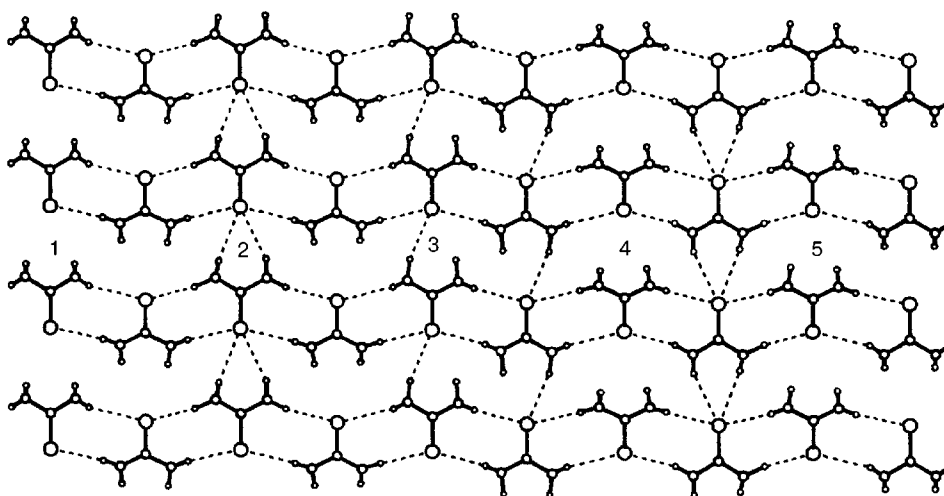


Рис. 10. Система Н-связей в цепях С(Y) и С(Z) в модулированном тиокарбамиде

Однако при переходе $\beta \rightarrow M$, происходящем при повышении температуры, число Н-связей увеличивается (на $\sim 17\%$), а характеристики связей, присутствующих в обеих фазах, хотя и ухудшаются, но незначительно. В результате потенциальная энергия структуры возрастает (по модулю) и у вещества появляется возможность при повышении температуры противостоять тепловому движению, сохраняя сложность и локальный ангармонизм, правда, лишь в весьма узком температурном интервале.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (грант № 96-03-32455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – М.: Мир, 1987. – 1–3.
2. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. – М.: Изд-во АН СССР, 1955.
3. Kitaigorodsky A.I. Molecular Crystals and Molecules. – N.Y.: Academic Press, 1973.
4. Масунов А.Э., Гриценко С.И., Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. – 1993. – 67, № 2. – С. 221–239.
5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия – масштабы и перспективы: (Нобелевская лекция) // Новое в жизни науки и техники. Сер. Химия. – М.: Знание, 1989. – № 1. – С. 3.
6. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. – VCH, Weinheim, 1995. – 262 p.
7. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. // Acta Crystallogr. – 1995. – A51. – P. 473.
8. Hendricks St.B. // J. Amer. Chem. Soc. – 1928. – 50. – P. 2455.
9. Mullen D., Hellner E. // Acta Crystallogr. – 1978. – B34. – P. 1624.
10. Guth H., Heger G., Klein S. et al. // Z. Kristallogr. – 1980. – 153. – P. 237.
11. Mullen D., Heger G., Treutmann W. // Ibid. – 1978. – 148. – P. 95.
12. Elcombe M.M., Taylor J.C. // Acta Crystallogr. – 1968. – A24. – P. 410.
13. Goldsmith G.J., White J.G. // J. Chem. Phys. – 1959. – 31. – P. 1175.
14. Tanisaki S., Mashiyama H., Hasebe K. // Acta Crystallogr. – 1988. – B44. – P. 441.
15. Зоркий П.М. // Журн. физ. химии. – 1994. – 68, № 6. – С. 966.
16. Zorky P.M. // J. Mol. Struct. – 1996. – 374. – P. 9.
17. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структур. химии. – 1998. – 39, № 1. – С. 126.
18. Kuleshova L.N., Zorky P.M. // Acta Crystallogr. – 1980. – B36. – P. 2113.

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

E-mail: zorkii@cryst.chem.msu.su

PMZorky@phys.chem.msu.ru

Статья поступила

21 октября 1998 г.