

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АТОМНЫХ СТРУКТУР
В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ****С.В. Борисов, Н.В. Первухина, С.А. Магарилл***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

Статья поступила 29 ноября 2016 г.

Механико-волновая концепция кристаллического состояния и кристаллографический анализ установили универсальные закономерности образования кристаллических структур: псевдотрансляционную упорядоченность атомов в рамках элементарных ячеек; сепаратное упорядочение разных групп атомов с согласованием параметров их подрешеток; принцип когерентной сборки структур из стабильных строительных блоков с распространением локальной геометрии и симметрии блоков на образующуюся структуру и т.д. Механизм кристаллизации проиллюстрирован на конкретных структурах.

DOI: 10.15372/JSC20170512

Ключевые слова: кристаллографический анализ, катионные подрешетки, механико-волновая концепция кристаллического состояния, когерентная сборка, механизм кристаллизации.

ВВЕДЕНИЕ

Строение материи на атомном уровне в окружающей нас среде, свойства этих атомных структур представляют поле деятельности всех естественных наук от химии до биологии. Осмыслить информацию по сотням тысяч изученных объектов с очевидной целью разумно получать новые и совершенствовать имеющиеся — задача научного сообщества. В области кристаллографии обилие экспериментального материала привлекло внимание профессионалов разного профиля, в результате чего имеем детально разработанные методы интерпретации кристаллических структур с позиции геометрии и топологии [1—3], с позиций кристаллохимии [4—6], с позиций квантово-механического моделирования [7] и т.д.

При сопоставлении с другими научными областями возникает вопрос: почему энергетический фактор — главный распорядитель в природе — не фигурирует в этих представлениях на подобающем ему месте. Ответом стала заявленная в 1992 г. механико-волновая концепция кристаллического состояния [8—10], которая опирается на принцип минимализации энергии системы материальных частиц за счет упорядочения их позиций — кристаллизации — в процессе "охлаждения" системы. В этой концепции кристалл представляет собой ансамбль материальных частиц, находящихся в упругих механических колебаниях — плоских стоячих гармонических волнах разных направлений. Каждая такая волна — это система параллельных равноудаленных плоскостей, концентрирующих на себе центры масс частиц — узловых плоскостей стоячих упругих волн. А они не что иное, как семейства кристаллографических плоскостей (*hkl*). Чем в большей степени сконцентрированы на этих плоскостях центры масс частиц, тем выше роль этого семейства плоскостей в процессе кристаллизации (и тем больше при этом амплитуда рассеяния (F_{hkl}) рентгеновского излучения данным семейством).

Кажущийся парадокс кристаллизации: наведение порядка в аморфном хаосе (иногда даже со значительным увеличением занимаемого объема, как при замерзании воды, например) не требует энергии, а излучает ее — объясняется тем, что, фиксируясь в узловой плоскости упругой волны, каждая частица теряет самостоятельную степень свободы (выход из плоскости), а следовательно, теряет приходящуюся на эту степень свободы энергию, дающую вклад в теплоту кристаллизации.

Для практического применения механико-волновой концепции был разработан метод кристаллографического анализа атомных структур, опирающийся на три теоремы "решеточной кристаллографии" (по Н.В. Белову [11]). Они (1) определяют понятие кристаллографической плоскости (hkl) , (2) постулируют соотношение между плоскостями: $1/d_{hkl} = h_1/d_{100} + k_1/d_{010} + l_1/d_{001}$ и (3) привлекают из аналитической геометрии уравнение, устанавливающее число n точек пересечений трех некопланарных семейств параллельных плоскостей в объеме элементарной ячейки как детерминант из индексов этих плоскостей: $n = \det\{h_1k_1l_1/h_2k_2l_2/h_3k_3l_3\}$. Последнее означает, что три семейства плоскостей создают в элементарной ячейке подрешетку узлов с объемом подъячейки, уменьшенным в n раз, подъячейку, соразмерную с исходной, т.е. включающую ее узлы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Четвертьвековые исследования разнообразных структур методом кристаллографического анализа установили ряд оригинальных и фундаментальных особенностей их организации [9, 10, 12]. Во-первых, это наличие дополнительной псевдопериодичности расположения атомов в объеме истинных трансляционных ячеек. Любые три семейства некопланарных кристаллографических плоскостей с высокой плотностью заполнения атомами образуют подрешетку узлов, к которым приближены позиции атомов структуры. Это своеобразный атомный "скелет" в объеме элементарной ячейки, он может включать атомы разных сортов, может иметь "пустые" узлы и т.п. Во-вторых, обнаружилось, что разные группы атомов структуры, объединившиеся либо по химическим характеристикам (катионы, анионы), либо по размерам или по массе могут быть упорядочены в структурах разными наборами кристаллографических плоскостей. После обнаружения таких ситуаций была придумана и методика простого выявления их. Надо рассчитать по координатам только этих атомов значения структурных амплитуд F_{hkl} и взять максимальные для расчета подрешеток. Естественно разные атомные подрешетки должны сопрягаться друг с другом в рамках истинной трансляционной решетки данной структуры. Выяснилось, что упорядочение у тяжелых атомов в большинстве случаев оказывается более регулярным, чем у легких, что и должно быть в соответствии с механико-волновой концепцией.

И, наконец, для значительного числа структур с крупными "строительными" блоками — атомными группировками с жесткими связями и регулярной структурой внутри группировки — был установлен закон когерентной сборки. Суть его в том, что конфигурация атомных позиций внутри блоков с их локальной симметрией и зачатками плотноупакованных атомных плоскостей определяет упаковку этих блоков — ориентацию и контакты — при образовании дальнего порядка. При этом локальные плотноупакованные плоскости блоков объединяются в единые кристаллографические плоскости структуры, иногда с большим количеством пустых узлов соответствующих подрешеток, поскольку в структурах кроме этих блоков может присутствовать и "неорганизованная" составляющая, разбавляющая упаковку блоков [13, 14].

Принятый подход к механизму упорядочения выделил особую роль зеркальных плоскостей симметрии в организации кристаллических структур. При сравнительно небольших трансляциях перпендикулярные к ним зеркальные плоскости симметрии фиксируют все или многие центры атомов на самих плоскостях (или посередине между соседними). Популярность таких структур, например, у сульфидов с трансляцией ~ 4 или $\sim 8 \text{ \AA}$ (дистанция между соседними зеркальными плоскостями соответственно ~ 2 и $\sim 4 \text{ \AA}$) — еще одно подтверждение предложенного механизма кристаллизации, как, собственно, и сам феномен когерентной сборки.

Роль симметрии как фактора, сокращающего число степеней свободы кристаллических структур и тем самым повышающего их стабильность, дала ключ к объяснению еще одной за-

гадки. Известно, что среди расшифрованных структур преобладают моноклинные и ромбические. Так, у минералов >30 % структур моноклинные, ≈20 % — ромбические, а на остальные сингонии приходится по 7—9 % [15]. Причем в первых двух преобладают федоровские группы симметрии с "открытыми" элементами симметрии — плоскостями скользящего отражения и винтовыми осями. В ромбических структурах вне конкуренции, например, группа *Pnma* [15]. Плоскости скользящего отражения, как и зеркальные, связывают правые и левые конфигурации атомов. Если учесть, что на первых стадиях кристаллизации вероятность образования начальных "строительных" блоков будущей структуры как правых, так и левых конфигураций одинакова, то плоскости скользящего отражения и есть тот самый элемент симметрии, который упорядочит ориентацию этих фрагментов и организует их плотную упаковку с таким же сокращением числа степеней свободы, как и при симметрии с зеркальными плоскостями. При сопоставлении аналогичных групп симметрии с зеркальными и со скользящими плоскостями видно, что у первых присутствуют частные позиции с высокой точечной симметрией, которых нет у вторых (кроме центра инверсии!). И понятно, что организовать атомную конфигурацию с высокой точечной симметрией можно только для простых атомных составов или для определенных их пропорций. Таких ограничений нет для симметрии со скользящими плоскостями, чем и объясняется их преимущество.

Многочисленные примеры конкретных структур, демонстрирующих установленные закономерности, опубликованы нами в обзорных и иных статьях [8—10, 12, 16]. Ниже будут представлены результаты кристаллографического анализа ряда характерных в своем роде соединений.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Ведущую роль тяжелых атомов в организации кристаллической структуры можно видеть на примере недавно расшифрованного микропористого формиата марганца: $\gamma\text{-Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 1/3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ($P2_1/n$, $Z = 12$, $a = 11,720$, $b = 10,207$, $c = 14,956$ Å, $\beta = 91,44^\circ$ [17]). На рис. 1, *a* показана проекция всех атомов (кроме водорода) вдоль моноклинной оси *b*, представляющая типичную шахматную доску с чередованием заполненных и пустых клеток. Очевидные дефекты упаковки должны компенсироваться высоким упорядочением и симметрией, для чего имеет смысл рассмотреть конфигурацию позиций катиона Mn как существенно превосходящего по массе. В табл. 1 представлены расчетные значения "сильных" структурных амплитуд для всех атомов структуры (F_Σ) и только для атомов Mn (F_K) в интервале $4 \text{ \AA} \geq d_{hkl} \geq 1,8 \text{ \AA}$, где можно ожидать "скелетные" плотноупакованные атомные плоскости. Из анализа табл. 1 ясно, что интен-

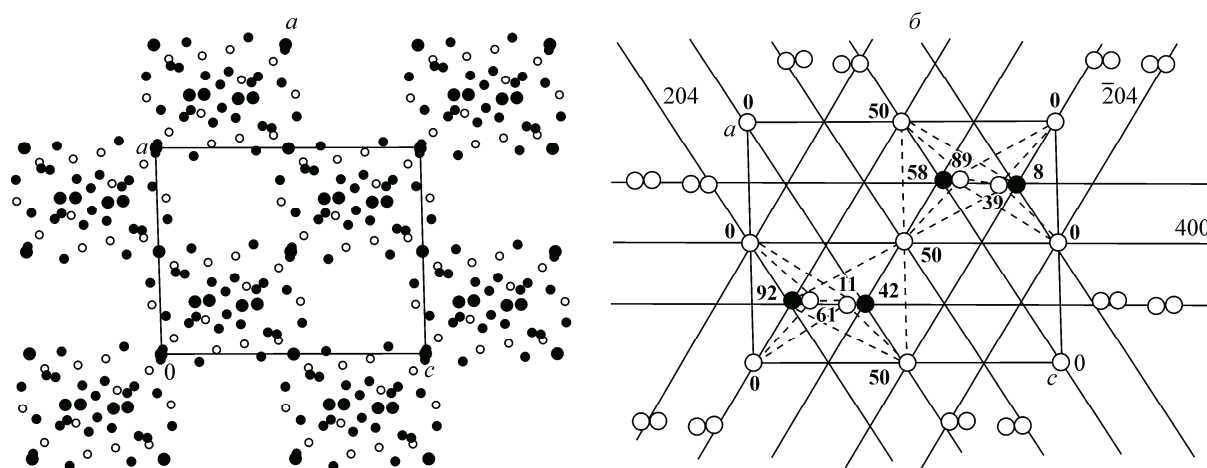


Рис. 1. $\gamma\text{-Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 1/3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: проекция позиций атомов Mn, O и C на плоскость *xz* (*a*); *xz*-проекция позиций атомов Mn и ее сечение плоскостями (204), $(\bar{2}04)$, (400); штриховыми линиями показаны ребра Mn-тетраэдра, центрированного атомом Mn1 (черные кружки); цифры означают *y*-координаты в сотых долях *b* (*b*)

Т а б л и ц а 1

γ -Mn(HCOO)₂·1/3C₄H₈O₂. Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры (F_{Σ}), по координатам только катионов Mn (F_k), $(hkl)_F$ -индексы плоскостей F -подрешетки для атомов Mn

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_k	$(hkl)_F$	hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_k	$(hkl)_F$	hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_k	$(hkl)_F$
301	3,76	—	153		$\bar{4}\bar{1}1$	2,78	145	—		141	2,46	175	—	
$\bar{2}04$	3,19	133	175	022	$\bar{2}\bar{3}2$	2,75	113	135	$\bar{2}02$	$\bar{3}05$	2,40	214	—	
204	3,12	117	151	202	232	2,73	168	121		240	2,34	185	171	
032	3,10	—	133	220	133	2,72	163	127		501	2,31	—	137	
223	3,02	145	—		$\bar{2}15$	2,60	203	171		333	2,27	203	—	
400	2,93	195	236	$2\bar{2}0$	215	2,55	—	167		026	2,24	143	118	
124	2,91	146	—		420	2,54	144	134		$\bar{4}32$	2,14	113	127	040
105	2,88	137	—		006	2,49	159	148						

сивности сильных отражений в основном определяются вкладом Mn, как и общее упорядочение в структуре. На рис. 1, б проекция позиций катионов Mn демонстрирует эффект упорядочения их системами плоскостей ($\bar{2}04$), (204) и "производной" от них (400), дающих псевдогексагональную сетку узлов-пересечений. Кроме псевдогексагональности можно усмотреть и псевдозеркальную плоскость, перпендикулярную a -трансляции на уровнях $x = 1/4, 3/4$, которая частично выполняется и для других атомов (см. рис. 1, а).

Механизм кристаллизации соединения γ -Mn(HCOO)₂·1/3C₄H₈O₂ выглядит следующим образом: в предкристаллизационной фазе за счет оптимизации локальных химических взаимодействий образуется "строительный блок" в виде атомной группировки с одним из катионов Mn (в структуре это только Mn1) в тетраэдрическом окружении также катионами Mn (конечно с их кислородными полиэдрами). Вершины Mn-тетраэдра становятся вершинами соседних заселенных марганцем Mn1 тетраэдров, и вся эта трехмерная вязь упорядочивается в пространстве с активным участием локальной (тетраэдрической) симметрии этих блоков. В конечном итоге и псевдозеркальные плоскости, и псевдогексагональность сетки узлов (позиций Mn) — результат этого участия. Можно предполагать, что стабильность начальной атомной группировки достигается не только за счет оптимизации химических взаимодействий, но и с участием выигрыша от локальной точечной симметрии этой атомной конфигурации. Прецизионные эксперименты процессов кристаллизации могли бы разрешить эту проблему.

В заключение отметим, что катионы Mn в структуре упорядочены семействами плотноупакованных плоскостей ($\bar{2}04$), (204), (032) — координатными плоскостями примитивной подъячейки с параметрами $a_k = 3,63$, $b_k = 3,54$, $c_k = 3,40$ Å, $\alpha_k = 103,9$, $\beta_k = 103,6$, $\gamma_k = 109,9^\circ$ [18]. Эта подъячейка близка по форме к примитивной для кубической объемноцентрированной ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 109,5^\circ$). В работе [17] отмечалось, что конфигурация катионов Mn в кристаллической структуре напоминает структуру алмаза, имеющего, как известно, гранцентрированную кубическую ячейку, в которой четыре из восьми кубических подъячеек с половинными параметрами центрированы по объему атомами углерода. Если от ромбоэдрической подъячейки $\{a_k, b_k, c_k\}$ перейти к соответствующей ей псевдокубической гранцентрированной (условно алмазной), получим $a_F = 8,56$, $b_F = 8,68$, $c_F = 8,22$ Å, $\alpha_F = 80,57$, $\beta_F = 82,20$, $\gamma_F = 85,61^\circ$. На эту искаженную F -кубическую подъячейку приходится всего 4 катиона Mn (для структуры типа алмаза нужно 8). Таким образом, в основе ("скелете") структуры γ -Mn(HCOO)₂·1/3C₄H₈O₂ действительно лежит несколько искаженная высокосимметричная конфигурация тяжелых атомов со значительным количеством вакансий по сравнению с идеалом (50%), но сохранившая тем не менее стабильность. Переход от начальных параметров структуры к этой подъячейке делается по матрице $\{1/2\ 1/2\ 1/4// -1/2\ 1/2\ 1/4// 0\ -1/3\ 1/2\}$, индексы сильных ее отражений можно видеть в табл. 1.

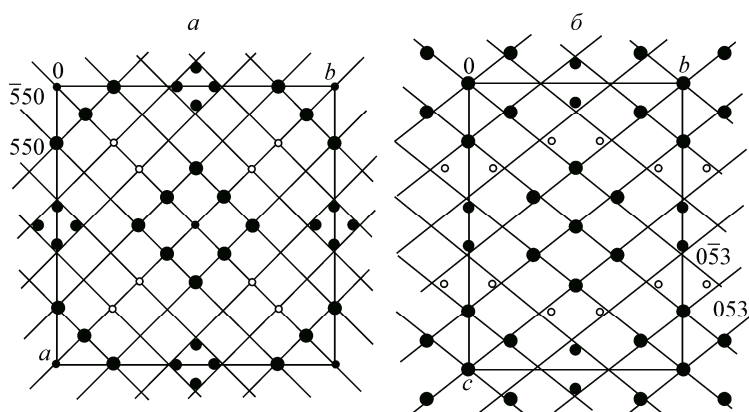


Рис. 2. $\text{Li}_3[(\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4)_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$: проекция позиций атомов W, Rh, P и Li на плоскость xy и сечение проекции плоскостями (550) , $(\bar{5}50)$ (а); проекция yz этих позиций и ее сечение плоскостями (053) , $(0\bar{5}3)$ (б)

В кристаллической структуре $\text{Li}_3[(\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4)_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$ ($I4/mmm$, $Z = 2$, $a = 17,254$, $c = 12,866$ Å [19]) определяющую роль в упаковке атомных группировок безусловно играет полиоксоанион типа Кеггина с его симметричной конфигурацией тяжелых катионов W, представляющих фрагмент кубической структуры со всем набором элементов симметрии группы $Fm\bar{3}m$ [13]. В табл. 2 приведены расчетные величины F_{hkl} для всех атомов структуры (F_{Σ}) и только для ее катионов (F_{κ}), для наиболее плотно упакованных атомных плоскостей (hkl) в интервале $4 \geq d_{hkl} \geq 1,6$ Å. Как и в предыдущем случае, катионы определяют организацию структуры, что демонстрируют обе ее проекции на рис. 2, а, б. К узлам катионной подрешетки, образованной пересечениями семейств кристаллографических плоскостей (550) , $(\bar{5}50)$, (053) , максимально приближены позиции как тяжелых W и Rh, так и легких Li. Отметим, что не включенная в жесткую геометрию полиоксоанионов Кеггина атомная группировка $(\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4)$ в процессе кристаллизации встраивается своими тяжелыми катионами в симметричную конструкцию, обеспечивая стабильность структуры. Принцип когерентной сборки означает, что дис-

Т а б л и ц а 2

$\text{Li}_3[(\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4)_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$.
Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры (F_{Σ}), по координатам только катионов (F_{κ}), $(hkl)_F$ -индексы наиболее плотноупакованных плоскостей

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{κ}	$(hkl)_{\kappa}$
042	3,58	1255	1243	
004	3,22	696	1058	
053	2,69	1680	1632	111
015	2,55	878	1161	
550	2,44	1002	1688	100
006	2,14	992	1187	112
455	1,86	1223	1172	
0 10 0	1,73	1785	1450	110
556	1,61	1123	961	212

Т а б л и ц а 3

$\text{K}_7[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{62}][\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}] \cdot 11,1\text{H}_2\text{O}$.
Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд F_{hkl} , вычисленных по координатам всех атомов структуры (F_{Σ}) и по координатам только катионов вольфрама (F_{κ})

$hk0$	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{κ}
400	3,79	8466	7410
0 0 14	3,42	5854	4510
066	3,26	4938	
357	2,95	4965	4694
600	2,53	4755	2518
0 0 24	1,99	4853	
800	1,90	5766	3235
0 6 22	1,86	5467	
0 12 0	1,78	8372	7913
0 6 24	1,74	5593	4757

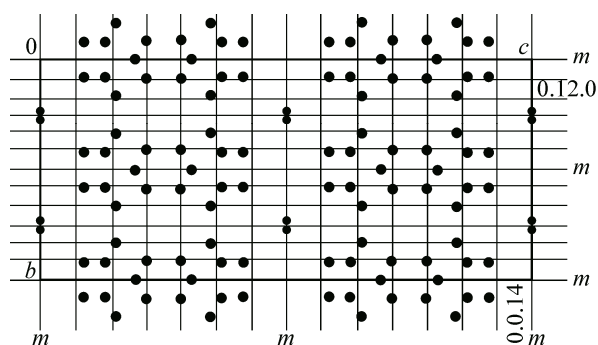


Рис. 3. $K_7[P_2W_{12}O_{62}][Rh_2(CH_3COO)_4Cl] \cdot 11,1H_2O$: проекция позиций атомов W и Rh (малые кружки) на плоскость yz и ее сечение плоскостями $(0\ 12\ 0)$ и $(0\ 0\ 14)$

танции между соседними строительными блоками должны быть кратны целому числу межплоскостных расстояний "скелетных" плоскостей [13, 14]. В зависимости от количества вошедших в структуру "наполнителей" — в том

числе и нейтральной воды — они могут варьировать.

Рассчитанные по [18] параметры катионной подрешетки на плоскостях (550) , $(\bar{5}50)$, (053) с матрицей перехода $\{1/10\ 1/10\ 1/6// -1/10\ 1/10\ 1/6// 0\ 1/3\}$, $\det = 150$: $a_k = b_k = 3,25$, $c_k = 4,29$ Å, $\alpha_k = \beta_k = 48,69$, $\gamma_k = 64,17^\circ$. Индексы плоскостей этой подрешетки отмечены в табл. 2.

Структурой, где собственная симметрия строительных блоков не довлеет над получившейся общей симметрией, может быть строение соединения $K_7[P_2W_{12}O_{62}][Rh_2(CH_3COO)_4Cl] \cdot 11,1H_2O$ ($Fmmm$, $Z = 8$, $a = 15,1634$, $b = 21,4136$, $c = 47,8116$ Å [19]). В табл. 3 даны наиболее плотноупакованные атомные плоскости (hkl) для всех атомов и только для наиболее тяжелых катионов W. Сравнительно низкая собственная симметрия полиоксоаниона $[P_2W_{12}O_{62}]$ привела в его совместной упаковке с другими фрагментами к структуре с максимальной для ромбических соединений симметрией в пространственной группе $Fmmm$. На yz -проекции позиций катионов W можно видеть определяющую роль зеркальных плоскостей симметрии — особенно перпендикулярных b -трансляции — в архитектуре этого сложного соединения (рис. 3). В качестве "скелетной" выступает подрешетка атомов W на координатных плоскостях (400) , $(0\ 12\ 0)$, $(0\ 0\ 14)$ с параметрами $a_k = 3,79$, $b_k = 1,78$, $c_k = 3,42$ Å, $\alpha_k = \beta_k = \gamma_k = 90^\circ$ ($\det = 672$). Катионы Rh, лежащие в зеркальных плоскостях, перпендикулярных c -оси, также встраиваются в эту подрешетку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди разносторонних подходов к пониманию законов организации кристаллических структур кристаллографический анализ, как это можно видеть по полученным результатам [9—13], один из перспективных. В каждой конкретной структуре он показывает достигнутый баланс сил, определяющих ближний порядок в окружении атомов (химические взаимодействия), и сил, создающих кристаллическое состояние — баланс, обеспечивающий, в частности, технические характеристики вещества как материала. На пройденном этапе была прослежена роль основных вкладчиков в этот баланс — чаще всего это тяжелые катионные "скелеты". В дизайне кристаллических материалов необходимо также учитывать стабилизирующую роль симметрии, гарантирующую значительную изоморфную емкость определенных катионных позиций в этих скелетах. Достоинство кристаллографического анализа и в том, что он при некоторых разумных допущениях помогает восстановить последовательность стадий упорядочения атомов, т.е. саму динамику процесса кристаллизации [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al. // J. Sol. St. Chem. — 2005. — **178**. — P. 2533 — 2554.
2. Baburin I.A., Blatov V.A., Carlucci L. et al. // J. Sol. St. Chem. — 2005. — **178**. — P. 2452 — 2474.
3. Plyushin G.D. // Struct. Chem. — 2012. — **23**. — P. 997 — 1043.
4. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry (5-th ed.). — Oxford: Clarendon Press, 1986.
5. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of Modular Materials. — Oxford: University Press, 2008.
6. Makovicky E., Topa D. // Can. Miner. — 2009. — **47**. — P. 3 — 24.
7. Bader R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. — New York: Clarendon, 1990.
8. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. — 1992. — **33**, № 6. — С. 123 — 129.

9. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012.
10. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Russ. Chem. Rev. – 2015. – **84**. – P. 393 – 421.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
12. Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Struct. Chem. – 2016. – **27**. – P. 1673 – 1683.
13. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 470 – 474.
14. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 2. – С. 297 – 303.
15. Николаев С.М. Статистика современной минералогической информации. – Новосибирск: Изд-во СО РАН "ГЕО", 2009.
16. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 2. – С. 411 – 418.
17. Dybtsev D.N., Chun H., Yoon S.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – **126**. – P. 32 – 33.
18. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С. 1013 – 1018.
19. Sokolov M.N., Adonin S.A., Peresypkina E.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – **394**. – P. 656 – 662.