_____ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ _____ СИММЕТРИЯ

УДК 548.713

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ГРУППАМ СИММЕТРИИ

© 2021 г. Н. В. Сомов^{1,*}, Е. В. Чупрунов¹

1 Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

**E-mail: somov@phys.unn.ru* Поступила в редакцию 20.02.2020 г. После доработки 07.04.2020 г. Принята к публикации 14.04.2020 г.

Представлены результаты анализа геометрических факторов, влияющих на частоту реализации пространственных групп симметрии в молекулярных кристаллах органических и элементоорганических соединений. На основе данных, приведенных в Кембриджском банке структурных данных на 2019 г., проанализированы структурные особенности кристаллов, описываемых редкими группами симметрии. Предложено классифицировать группы симметрии по объему элементарной ячейки V_c , рассчитанному для заданного удельного запрещенного объема. Показано, что наиболее распространенные группы симметрии характеризуются малым удельным запрещенным объемом по сравнению с редкими группами симметрии ($V_c < 10^3 \text{ Å}^3$). При упаковке асимметричных молекул высокая доля запрещенного объема в кристаллическом пространстве позволяет реализовываться только кристаллам с большими (в среднем $V > 16 \times 10^3 \text{ Å}^3$) объемами элементарных ячеек.

DOI: 10.31857/S0023476121030255

введение

Как известно, распределение кристаллических структур по пространственным группам симметрии неравномерно. Исследование этого факта, а также объяснение списка групп, которые очень редко реализуются в виде кристаллических структур, по сей день остается до конца не решенной актуальной задачей геометрической кристаллографии и теории кристаллографических групп симметрии.

Основой для анализа распространенности тех и или иных пространственных групп молекулярных кристаллов являются представления о наиболее плотной упаковке симметричных или асимметричных молекул, которые были сформулированы А.И. Китайгородским в [1], где, в частности, описаны наиболее часто встречающиеся группы симметрии. Несмотря на значительный прогресс в области рентгеноструктурного анализа молекулярных кристаллов, список наиболее часто встречающихся групп симметрии остается неизменным [2]. Так, шесть пространственных групп (*P*1, *P*2₁, *P*2₁/*c*, *C*2/*c*, *P*2₁2₁2₁ и *Pbca*) описывают симметрию более 83% кристаллических структур, приведенных в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) [3] на 2019 г. Эти группы являются группами симметрии упаковок молекул с низкой собственной симметрией или

асимметричных молекул в кристаллическом пространстве [4]. Особый интерес представляют группы, крайне редко реализующиеся в виде атомных структур. В соответствии с [5] будем называть эти группы редкими, а группы симметрии, часто реализующиеся в виде кристаллов, — распространенными (табл. 1). Следует отметить, что для органических, биологических и неорганических кристаллов списки редких и распространенных групп в целом не совпадают [1, 6, 7].

Расположение атомов в кристаллическом пространстве отвечает, как известно, минимуму потенциальной энергии взаимодействия всех атомов кристаллической структуры [8, 9]. Принцип минимума потенциальной энергии может быть реализован в виде приближенного геометрического способа описания расположения атомов в кристаллах – принципа плотнейшей упаковки для кристаллов неорганических соединений с ненаправленными связями и принципа наиболее плотной упаковки молекул для молекулярных кристаллов [1, 5]. Если рассматривать атомы как геометрические объекты, имеющие конечный объем, сопоставимый с объемом элементарной ячейки кристалла, то необходимо учитывать геометрические ограничения на взаимное расположение атомов в кристаллическом пространстве. Эти ограничения обусловлены тем, что расстоя-

СОМОВ, ЧУПРУНОВ

20171.									
Редкие группы					Распространенные группы				
Группа	Пр. гр.	$N/N_{1}/N_{2}$	V_c , Å ³	$V_1, Å^3$	Группа	Пр. гр. (%)	V_c , Å ³	$V_1, Å^3$	V_2 , Å ³
16	P222	37/3/1	176	824-25468	1	<i>P</i> 1 (1.1%)	1	76-40031	76-40031
93	<i>P</i> 4 ₂ 22	9/2/0	340	1060-12186	7	Pc (0.5%)	3	126-26202	126-16157
184	P6cc	12/2/0	345	1371-11809	4	$P2_1$ (5.4%)	6	114-47951	134-21659
89	P422	12/1/0	364	992-11699	19	$P2_{1}2_{1}2_{1}$ (7.4%)	8	130-135790	130-33525
195	P23	18/2/0	435	642-79649	9	<i>Cc</i> (1.1%)	8	238-109744	238-40452
177	P622	11/1/0	877	1842-94177	33	<i>Pna</i> 2 ₁ (1.4%)	9	74-54915	193-54915
83	<i>P</i> 4/ <i>m</i>	45/3/0	891	360-34721	29	$P2_1ca~(0.8\%)$	9	317-47 587	317-27277
208	<i>P</i> 4 ₂ 32	6/0/0	993	4036-20883	14	$P2_1/c$ (36.2%)	19	124-156483	168-156483
100	P4bm	6/1/0	1662	495-3242	2	$P\overline{1}$ (26.2%)	19	85-59506	122-59506
214	<i>I</i> 4 ₁ 32	30/3/0	2001	3264-131662	61	Pbca (3.5%)	19	277-92048	416-41456
111	$P\overline{4}2m$	6/1/0	2159	232-2499	5	<i>C</i> 2 (0.9%)	49	109-70252	508-43208
105	$P4_2mc$	2/1/0	3312	9321-9321	18	$P2_122_1 (0.4\%)$	50	116—96467	376-45363
25	Pmm2	12/0/0	3388	187-645	148	<i>R</i> 3 (0.7%)	54	134-174973	391-143673
115	$P\overline{4}m2$	4/2/0	4097	122-3660	60	Pcnb (0.9%)	76	282-67658	618-60122
209	F432	49/2/0	4720	860-398472	13	<i>P</i> 2/ <i>c</i> (0.7%)	76	191-54769	397-18809
47	Pmmm	36/0/0	10317	331-6214	56	<i>Pccn</i> (0.4%)	77	543-98969	812-22808
156	P3m1	8/3/0	11 2 8 4	398-2411	15	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (8.8%)	101	220-111444	508-53132
200	Pm3	37/3/0	12157	315-45959	43	Fdd2 (0.4%)	140	672-167392	672-48459
99	P4mm	6/2/0	15791	242-567	11	$P2_1/m~(0.5\%)$	565	108-30253	5389-5389
183	P6mm	4/1/0	54635	376-3964	62	Pnma (1.1%)	572	88-41830	1328-3477

Таблица 1. Структуры, кристаллизующиеся в редких и распространенных группах симметрии по данным ССDС 2019 г.

Примечание. N – число кристаллов в CCDC, для которых приведены координаты атомов и параметры элементарной ячейки. N_1 – число кристаллов из выборки N без разупорядоченных и расшепленных позиций. N_2 – число кристаллов из выборки N без разупорядоченных и расшепленных позиций. N_2 – число кристаллов из выборки N_1 , молекулы которых асимметричны и заселяют только общие положения. V_c – минимальный объем элементарной ячейки, при котором удельный запрещенный объем для упаковки шаров с боровскими радиусами равен относительной величине объема пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров. V_1 и V_2 – минимальные и максимальные объемы элементарных ячеек, найденные по выборкам N_1 и N_2 соответственно.

ние между двумя атомами не может быть меньше суммы их кристаллохимических радиусов. Следовательно, при анализе распространенности пространственных групп симметрии необходимо учитывать геометрические особенности возможных правильных систем точек, в которых могут располагаться атомы в кристаллическом пространстве с заданной пространственной группой симметрии [6, 10].

Для каждой из 230 пространственных групп симметрии характерны свои ограничения на расположение атомов в кристаллическом пространстве, которые определяются набором элементов симметрии пространственной группы, а также размерами элементарной ячейки. Это означает, что некоторые правильные системы точек таких групп не могут реализовываться в природе вследствие чисто геометрических причин. Множество точек элементарной ячейки, правильные системы которых являются запрещенными для атомов заданного кристаллохимического радиуса R, образует запрещенную область. На существование таких областей в кристаллическом пространстве указывали еще Г.Б. Бокий и М.А. Порай-Кошиц [11].

Предмет настоящего исследования — геометрические и симметрийные особенности кристаллических структур органических и металлоорганических соединений, которые описываются редкими пространственными группами симметрии.

ЗАПРЕЩЕННЫЕ ОБЛАСТИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Ранее было предложено считать позицию в кристаллическом пространстве запрещенной, если минимальное расстояние между элементами ее орбиты меньше 2R, где R — линейный размер элемента упаковки [6, 10]. Области пространства,

состоящие из запрещенных позиций, получили название "запрещенные области", а их объем — "запрещенный объем". Симметрийный анализ запрещенных областей для всех 230 пространственных групп симметрии кристаллов проведен в [10]. Очевидно, что геометрия и величина запрещенного объема V_f определяются параметрами элементарной ячейки кристалла, пространственной группой симметрии и линейным размером элемента упаковки, для которого он был построен [6, 10]. В качестве минимально возможного радиуса элемента примем боровский радиус, который выражается через фундаментальные константы

как $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ и который приблизительно равен $a_0 \approx 0.529$ Å.

Для трехслойной плотнейшей упаковки шаров радиусом a_0 объем элементарной ячейки составит приблизительно 3.353 Å³, или в величинах боровских радиусов 22.627 a_0^3 Å³. На элементарную ячейку такой упаковки приходится четыре шара, поэтому объем пространства, приходящийся на один шар, приблизительно равен 0.838 Å³, или 5.657 a_0^3 Å³. Объем элементарной ячейки в случае двухслойной плотнейшей упаковки будет приближенно равен 1.667 Å³, или 11.314 a_0^3 Å³.

Отметим важную особенность устройства запрещенных областей в кристаллическом пространстве. Пусть, например, пространственная группа симметрии кристаллического пространства содержит циклическую подгруппу, отвечающую зеркальной плоскости симметрии. Очевидно, что с обеих сторон плоскости находится запрещенная область, в которой не могут располагаться атомы, однако точки кристаллического пространства, располагающиеся непосредственно на плоскости, не являются запрещенными и могут быть заселены атомами. Также упаковка атомов или молекул в кристалл с определенной пространственной симметрией возможна только при параметрах элементарной ячейки, превосходящих некоторые характерные значения, определяемые группой симметрии и геометрическими характеристиками упаковываемых атомов или молекул.

Для количественного анализа запрещенного объема кристаллов удобно использовать удельный запрещенный объем [10]:

$$v_f = \frac{V_f}{V},\tag{1}$$

где V — объем элементарной ячейки, V_f — объем запрещенных областей в элементарной ячейке. Эта величина зависит от объема элементарной ячейки, и эта зависимость является некоторой ха-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021



Рис. 1. Зависимости удельного запрещенного объема от объема элементарной ячейки для пр. гр. $P2_1/c$ (1) и *P4mm* (2).

рактеристикой пространственной группы симметрии.

В качестве примера сравним зависимости удельного запрещенного объема от объема элементарной ячейки для двух групп симметрии - $P2_1/c$, которая характерна для 36% кристаллов ССDС, и P4mm, которая является редкой группой (табл. 1, рис. 1). Зависимости были получены численным интегрированием методом Монте-Карло по 5 \times 10⁵ точкам с использованием программного комплекса PseudoSymmetry [12], погрешность вычисления запрещенного объема не превышает 1% от объема элементарной ячейки. Из рисунка видно, что удельный запрещенный объем, рассчитанный для пр. гр. $P2_1/c$, принимает практически нулевое значение при объеме элементарной ячейки выше $10^3 Å^3$. В то же время в случае пр. гр. Р4тт он составляет заметную величину даже для кристаллов с объемом элементарной ячейки порядка 10⁵ Å³.

Для количественного сравнения графиков удельных запрещенных объемов в разных пространственных группах симметрии удобно также ввести величину V_c , численно равную объему элементарной ячейки кристалла, при котором удельный запрещенный объем v_f , рассчитанный для упаковки твердых шаров с боровским радиусом, равен относительному объему пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров [13]: $v_f = 1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.26$. Величине V_c можно придать геометрический смысл – рассматривать ее в качестве минимального объема элементарной ячейки

стве минимального объема элементарной ячейки кристаллов для данной пространственной группы, при котором в принципе возможна упаковка атомов или молекул. Другими словами, это мини-



Рис. 2. Распределение числа кристаллов $N_1(V)$ и $N_2(V)$ по объемам элементарных ячеек. Данные ССDС на 2019 г.

мально возможный объем элементарной ячейки, при котором возможна реализация данной пространственной группы симметрии кристалла.

Для пр. гр. $P2_1/c V_c$ составляет примерно 19 Å³, а для группы P4mm - 15852 Å³, что почти на три порядка превышает соответствующий объем для распространенной группы $P2_1/c$ (рис. 1). Приведенный пример показывает различие зависимостей V_c для редкой и распространенной групп симметрии.

В приведенных выше рассуждениях не учтена возможность расположения атомов (молекул) в частных положениях. Эти возможности справедливы для упаковки как симметричных, так и асимметричных молекул, заселяющих общие правильные системы точек.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ССОС ПО ГРУППАМ СИММЕТРИИ

База структурных данных ССDС [3, 14] на 2019 г. содержит примерно 994439 записей, содержащих информацию об атомных структурах органических, элементоорганических и неорганических кристаллов. Все кристаллы разделены на несколько выборок. К самой многочисленной выборке N отнесены органические и элементоорганические кристаллы, для которых в ССDС приведена информация об элементарной ячейке и координатах атомов. В выборку N_1 входят кристаллы из выборки N без разупорядоченных и расщепленных позиций.

Отдельно выделено множество кристаллов, структура которых представляет собой упаковку асимметричных молекул. Параметры элементарных ячеек кристаллов, состоящих исключительно из асимметричных молекул, будут иметь ограничения, связанные с симметрией кристаллического пространства и геометрическими параметрами упаковываемых молекул. Следует ожидать, что объемы элементарных ячеек кристаллов, описываемых группами симметрии с высоким V_c , в среднем будут превосходить объемы элементарных ячеек кристаллов, группы симметрии которых характеризуются низкой долей запрещенных областей.

Ввести в автоматическом режиме отбора однозначный критерий для таких кристаллов довольно сложно. Однако можно сформулировать список требований, которые позволят отобрать такие кристаллы с достаточно высокой вероятностью. Для значительной части кристаллов асимметричность составляющих их молекул означает, что все атомы располагаются в общих правильных системах точек. Необходимо также потребовать, чтобы число формульных единиц кристалла было кратно кратности общей правильной системы точек для его группы симметрии. Кристаллы из выборки N_1 , в которых атомы не располагаются в частных позициях и число формульных единиц удовлетворяет указанному выше условию, были отнесены к выборке N_2 .

Проанализируем разброс значений объемов элементарных ячеек кристаллов, приведенных в ССDС. На рис. 2 приведены распределения числа кристаллов по объемам их элементарных ячеек для всех кристаллов из выборки N₁ и для кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул (выборка N₂). Согласно приведенным данным по выборке *N* менее 4% кристаллов характеризуются объемом элементарной ячейки больше 10⁴ Å³. Мелианный объем элементарных ячеек кристаллов в выборке *N* составляет 2172 Å³, что примерно на 30% ниже среднего объема. Объем элементарной ячейки выше 17857 Å³ имеет 1% кристаллов из N₁, для выборки N₂ аналогичный объем элементарной ячейки на 43% ниже. Это обусловлено тем, что в выборку N₂ не вошли кристаллы с разупорядоченными позициями, что довольно часто встречается в кристаллах со сложной структурой.

Из данных, приведенных в ССDС, следует, что 37 пространственных групп симметрии, в каждой из которых кристаллизуется не менее чем 1000 атомных структур, характеризуются $V_c < 1192 \text{ Å}^3$. Оказалось, что всего для 109 пространственных групп симметрии можно сделать не пустую выборку N_2 . Для каждой такой группы был определен минимальный объем элементарной ячейки V_{min} среди кристаллов в N_2 . На рис. 3 представлена зависимость минимальных объемов V_{min} от величины V_c . Легко заметить, что минимальный объем элементарной ячейки реального кристалла V_{min} всегда существенно выше минимального объема ячейки V_c , построенного на базе упаковки твердых шаров боровского радиуса по общим правильным системам точек.

Отбор 20 редких и распространенных групп симметрии, приведенных в табл. 1, проведен на основе выборки N_1 . Величина V_c для распространенных групп симметрии не превышает 572 Å³. Прямой зависимости величины V_c и количества структур, описываемых данной пространственной группой симметрии, не наблюдается. Процент структур от общего их числа в ССОС для распространенной группы приведен в круглых скобках за ее символом (табл. 1). Так, группа Р1 с минимальным значением V_c и группа Pnma с максимальным V описывают приблизительно равное количество кристаллов (~10000). Среди распространенных групп симметрии особо выделяется группа $P2_1/m$ (№ 11), в которой кристаллизуется примерно 4700 соединений, из которых только одно — UTASAK ($C_{50}H_{48}N_2O_4Ru_2|S_2^{2+}$, 2(CF₃O₃S⁻)) [15] попало в выборку N_2 . Анализ кристаллов, описываемых этой группой симметрии, показал, что их подавляющее большинство представляет собой упаковку симметричных молекул. Кристалл UTASAK попал в выборку N_2 только благодаря трифлат-иону, занявшему общее положение в структуре, молекула основного комплекса в этой структуре инварианта относительно отражения в плоскости и занимает соответствующее частное положение.

Выборка N_2 для редких групп практически пустая, исключение составляет группа P222 (№ 16), характеризуемая самым низким значением V_c . Согласно данным из ССDС этой группой симметрии описывается всего 37 кристаллов, из которых три принадлежат выборке N_1 и один кристалл ZAQZEW (C₆H₇MoO₆P) [16] выборке N_2 . Следует заметить, что данный кристалл является полимером, асимметричные формульные единицы которого образуют бесконечные симметричные цепочки вдоль направления [100], и поэтому не входит в выборку рассматриваемых в настоящей работе кристаллов.

Согласно данным табл. 1 кристаллы, принадлежащие редким группам, в среднем характеризуются более высокими значениями V_c по сравнению с кристаллами, симметрия которых отписывается распространенными группами. Проведем краткий обзор атомных структур соединений, которые кристаллизуются в редких группах симметрии. Рассмотрим "самую редкую" группу $P4_2mc$ (№ 105). В базе ССDС обнаружено всего два кристалла с симметрией $P4_2mc$, информация об одном из которых не содержит координат атомов [17] ($V = 658 \text{ Å}^3$). Упаковка другого кристалла, для



Рис. 3. Распределение минимальных объемов элементарных ячеек V_{\min} кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул (N_2) по объему V_c . Данные ССDС на 2019 г.

которого приведена вся структурная информация [18], содержит молекулы фуллерена C_{70} , заселяющие частные позиции ($V = 9321 \text{ Å}^3$).

В пр. гр. $P\overline{4}m^2$ (№ 115) кристаллизуются четыре соединения. Для всех кристаллов в ССDС приведены координаты атомов [19–22]. Только атомные структуры двух кристаллов не содержат разупорядоченных фрагментов: GUBHAO (CB₂²⁺, 2Li⁺), ZZZWEQ14 (CD₄). Объемы элементарных ячеек V_1 лежат ниже V_c , из чего следует, что данные кристаллы преимущественно состоят из атомов, заселяющих частные правильные системы точек (табл. 1). Аналогично все молекулы находятся в частных положениях в единственном кристалле без разупорядочения, описываемом пр. гр. *Р4bm* (№ 100) [23]. Максимальный объем элементарной ячейки кристалла [24], описываемого данной группой симметрии, примерно в 1.95 раза превосходит V_c .

В ССDС содержится информация о четырех атомных структурах, описываемых группой симметрии *P6mm* (\mathbb{N} 183), две записи не содержат информации о координатах атомов: DUJWUA ($C_8H_{20}N^+$, ReS_4^-) и SEYHUZ (CH_6N^+ , Na^+ , O_4S^{2-} , 6H₂O). Структура DUJWUA10 ($C_8H_{20}N^+$, ReS_4^-) содержит две симметричные молекулы в элементарной ячейке, одна из которых частично разупорядочена [25]. Элементарная ячейка кристалла YUTYOC ($C_{72}H_{36}B_6O_{12}$) содержит симметричный фрагмент плоской полимерной молекулы [26] и характеризуется большим разбросом параметров: a = b = 36.028(27), c = 3.526(12) Å. В данной группе симметрии также отсутствуют кристаллы, содер-



Рис. 4. Зависимость полного числа кристаллов N от объема V_c . Данные ССDС на 2019 г.

жащие асимметричные молекулы в общих положениях.

Из 109 пространственных групп симметрии с ненулевой выборкой N_2 всего 38 групп характеризуются $N_2 > 100$. Объем V_c для кристаллов, описываемых этими 38 группами, лежит в диапазоне от 1 до 149 Å³, средняя величина составляет 59 Å³. Нулевым значением N_2 характеризуется 121 группа симметрии. Значения V_c для кристаллов, описываемых этими группами симметрии, изменяются от 156 до 472470 Å³, среднее значение составляет 16252 Å³. Таким образом, можно провести условную границу ($V_c \approx 149-156$ Å³), разделяющую редкие и распространенные группы симметрии, реализующиеся при упаковке асимметричных молекул.

На рис. 4 показано распределение всех кристаллов CCDC по группам симметрии в зависимости от V_c . Точки на диаграмме, соответствующие наиболее распространенным группам симметрии, подписаны символами групп, две самые распространенные группы $P\overline{1}$ и $P2_1/c$ характеризуются значениями N, выходящими за пределы построения (на графике отмечены стрелкой вверх). Согласно приведенному графику условная граница между редкими и распространенными группами симметрии лежит в области $V_c \approx 10^3 \text{ Å}^3$, что практически на порядок превышает значение, полученное для распределения кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул. Разное положение границы между редкими и распространенными группами симметрии для выборок N и N₂ объясняется наличием в кристаллах N симметричных молекул, заселяющих частные положения, а также разупорядоченных фрагментов атомных структур. Перечисленное

позволяет реализовать более компактную упаковку кристалла, соответствующую меньшим параметрам ячейки, по сравнению с упаковкой асимметричных молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние симметрии кристаллического пространства на возможность упаковки низкосимметричных (в частности, асимметричных) структурных единиц. Предложено классифицировать пространственные группы симметрии по объему элементарной ячейки, при котором удельный запрещенный объем, рассчитанный для упаковки твердых шаров с боровским радиусом, равен относительной величине объема пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров.

Установлено, что наиболее распространенные группы симметрии среди кристаллов, содержащихся в базе CCDC, характеризуются малым удельным запрещенным объемом по сравнению с редкими группами симметрии ($V_c < 10^3 \text{ Å}^3$). Высокая доля запрещенного объема в кристаллическом пространстве позволяет в общем случае реализовываться только кристаллам с большими элементарными ячейками (в среднем $V > 16 \times 10^3 \text{ Å}^3$). Реализация упаковок с меньшей элементарной ячейкой возможна в случае, если симметрия структурной единицы включает в себя класс симметрии кристаллического пространства. Другими словами, образование кристалла с элементарной ячейкой, меньшей, чем V_c, возможно в случае упаковки симметричных молекул, заселяющих частные правильные системы точек.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 0729-2020-0058.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
- 2. *Motherwell W.D.S.* // Acta Cryst. B. 1997. V. 53. № 4. P. 726.
- Groom C., Bruno I., Lightfoot M. et al. // Acta Cryst. B. 2016. V. 72. P. 171.
- 4. *Bond A.D.* // Cryst. Eng. Commun. 2010. V. 12. № 8. P. 2492.
- 5. *Урусов В.С., Надежина Т.Н. //* Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. 26.
- Kitaev Y., Panfilov A., Smirnov V. et al. // Phys. Rev. 2003. V. 67. № 1. P. 8.
- Chirikjian G., Sajjadi S., Toptygin D. et al. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 186.
- Motherwell W.D.S. // Cryst. Eng. Commun. 2010. V. 12. № 11. P. 3554.
- 9. *Pidcock E., Motherwell W.D.S.* // Cryst. Growth Des. 2004. V. 4. № 3. P. 611.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

- 10. *Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.//* Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 353.
- 11. *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.Л.* Рентгеноструктурный анализ. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 496 с.
- 12. Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 151.
- 13. *Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А.* Основы кристаллографии. М.: Физматлит, 2003. 500 с.
- 14. Allen F.H. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. № 3. P. 380.
- 15. *Jia A., Han Y., Lin Y. et al.* // Organometallics. 2010. V. 29. № 1. P. 232.
- 16. *Poojary D., Zhang Y., Zhang B. et al.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 5. P. 822.
- 17. Gritsenko V., D'yachenko O., Konarev D. et al. // Russ. Chem. Bull. 1990. V. 49. № 1. P. 102.
- Huber W., Irmen W., Lex J. et al. // Tetrahedron Lett. Pergamon. 1982. V. 23. № 38. P. 3889.

- 19. Van der Velden J., Bour J., Steggerda J. et al. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 12. P. 4321.
- 20. *Pavlyuk V., Milashys V., Dmytriv G. et al.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. № 1. P. 39.
- Lin J., Long X., Lin P. et al. // Cryst. Growth Des. 2010.
 V. 10. № 1. P. 146.
- Prokhvatilov A.I., Isakina A.P. // Acta Cryst. B. 1980.
 V. 36. № 7. P. 1576.
- 23. *Chen X., Yuan F., Gu Q. et al.* // Dalt. Trans. 2013. V. 42. № 40. P. 14365.
- 24. Barbour L.J., Atwood J.L. // Chem. Commun. 1998. № 17. P. 1901.
- 25. *Muller A., Krickemeyer E., Bugge H.* // Z. Anorg. Allg. Chemie. 1987. V. 554. № 11. P. 61.
- 26. *Côté A., El-Kaderi H., Furukawa H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 43. P. 12914.