

УДК 548.736:546.17

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ  
ТИОМОЧЕВИНА—ГЕКСАХЛОРЕТАН (1:3) ПРИ 295 К**

© 2007 С.Ф. Солодовников\*, Г.Н. Чехова, Г.В. Романенко, Н.В. Подберезская,  
З.А. Солодовникова, Д.В. Пинаков, А.Р. Семенов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

*Статья поступила 3 марта 2006 г.*

Определена кристаллическая структура соединения включения тиомочевина — гексахлорэтан (1:3) при 295 К. Параметры ромбоэдрической ячейки Бравэ (пр. гр.  $R\bar{3}c$ )  $a = 16,097(2)$ ,  $c = 12,450(3)$  Å,  $V = 2793,6(8)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}} = 1,659$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{\text{экср}} = 1,661 \pm 0,005$  г/см<sup>3</sup>,  $Z = 6$  для состава C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. В параллельных оси  $c$  каналах клатратного каркаса, построенного за счет водородных связей N—H...S между молекулами тиомочевины, располагаются разупорядоченные молекулы гостей. Взаимное положение атомов углерода и хлора таково, что они определяют четыре ориентации связи С—С относительно канала каркаса-хозяина с конформациями гексахлорэтана, близкими к заслоненной: одну вдоль тройной оси (оси канала) и три равновероятных — под углом 74(2)° к оси, причем для соосной ориентации проявляются две разные конфигурации гостя с незначительно различающейся геометрией. По заселенностям позиций атомов гостя оценены относительные вклады каждой из пяти ориентаций: 26,18 (соосные ориентации) и 3×19 %. Проведено сравнение полученной структурной модели с литературными данными по разупорядочению гостя в структуре аддукта такого же состава, определенной при 233 К, а также с другими аналогичными структурами.

**Ключевые слова:** соединения включения, клатраты, структура, разупорядочение.

**ВВЕДЕНИЕ**

Первые структурные данные по ромбоэдрическим соединениям включения (СВ) тиомочевины, полученные для клатрата с циклогексаном в соотношении хозяин—гость 3:1 (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $a = 15,8$ ,  $c = 12,5$  Å,  $Z = 6$ ) [ 1 — 3 ], вошли практически во все монографии по химии клатратов 60—80-х годов прошлого столетия как зарубежных [ 4 — 6 ], так и отечественных [ 7 — 9 ] авторов. На протяжении почти 30 лет эти данные служили основой для термодинамических [ 10, 11 ] и теоретических [ 12 ] расчетов, а также моделирования, в частности, молекулярной динамики гостевой подсистемы [ 13 — 15 ] и способа укладки молекул гостя [ 16 — 20 ]. Более поздние работы показали, что включение таких молекул как ферроцен [ 21, 22 ] и адамантан [ 23 ] сопровождается заметным увеличением параметра  $a$  решетки клатрата. Это свойство хост-матрицы проявляется при некоторых условиях и для молекул-гостей одного вида [ 24 ].

Изучение с помощью спектроскопических методов и РСА аномалий, вначале обнаруженных методами ДТА и адиабатической калориметрии для СВ с циклогексаном [ 10, 13 ] (позднее и для СВ с другими молекулами-гостями, отличающимися как природой, так и собственной симметрией и размерами [ 24 — 30 ]), выявило, что с понижением температуры в организацию общей клатратной системы все больший вклад вносит относительно слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие гость—гость. При этом ромбоэдрический каркас хозяина под влиянием изме-

\* E-mail: solod@che.nsk.su

нений ориентации включенных молекул относительно окружения претерпевает те или иные искажения вплоть до понижения симметрии кристалла (как правило, моноклинной [ 6, 24, 31 — 36 ]). В этой связи определенный интерес представляет поведение каркаса самого хозяина, построенного, как известно, за счет водородных связей N—H...S [ 1 — 3 ]. Температурная эволюция размера элементарной ячейки (а значит, и размера полости), обусловленная меняющимися длинами водородных связей, по-видимому, определенным образом влияет на поведение молекул в гостевой подсистеме, способствуя либо свободному вращению включенных молекул в высокотемпературной области, либо более или менее заторможенному состоянию. Иными словами, в терминах макропараметров низкотемпературные фазовые переходы могут быть следствием различия коэффициентов термического расширения (сжатия) гостевой и хозяйской подсистем, так как в их построении задействованы взаимодействия разной природы.

В изученных на сегодняшний день высокотемпературных (ромбоэдрических) СВ молекулы-гости в той или иной степени разупорядочены [ 3, 22, 23, 34 — 38 ]. Ряд структурных работ посвящен разработке описательной классификации типов разупорядочения и поиску упорядоченного варианта ориентации молекул-гостей относительно оси канала [ 6, 35, 38 ].

Цель настоящей работы состояла в рентгеноструктурном исследовании монокристалла клатрата тиомочевина—гексахлорэтан (3:1) при  $T = 295$  К и сравнении полученных данных с результатами РСА того же соединения, изученного при более низкой температуре ( $T = 233$  К) [ 39 ]. Представлялось интересным по возможности проследить температурные изменения в каркасе хозяина, в геометрии гостевой подсистемы и во взаимодействии обеих подсистем между собой.

Выбору в качестве компонента-гостя гексахлорэтана (ГХЭ) способствовали его размеры (ван-дер-ваальсова длина молекулы ГХЭ в направлении связи С—С составляет  $6,23 \text{ \AA}$  [ 4 ] и близка к полупериоду повторяемости вдоль оси канала, поскольку параметр  $c$  для изученных ромбоэдрических СВ меняется в пределах  $12,41—12,65 \text{ \AA}$  [ 22, 40 ]) и собственная симметрия (наличие, как и в каркасе хозяина, оси третьего порядка). Перечисленные факторы, в значительной мере способствуя комплементарности молекул-гостей и полостей, образованных молекулами хозяина (коэффициент упаковки  $k = 0,73$ ), сказываются на физико-химических свойствах общей клатратной системы. Соединения включения тиомочевины с ГХЭ отличаются повышенной термической ( $T_{\text{разл}} = 464$  К) и термодинамической устойчивостью (конгруэнтная растворимость по данным изученных ранее изотерм растворимости тройных систем [ 19 ]), что позволяло надеяться на получение качественных рентгеноструктурных данных при обычных температурах. Кроме того, обнаруженный при  $95,6$  К фазовый переход [ 29, 30 ] свидетельствует о том, что СВ тиомочевины с ГХЭ при понижении температуры проявляет свойства, аналогичные свойствам СВ с другими молекулами-гостями. И, наконец, простота строения молекулы ГХЭ и наличие в ней относительно тяжелых атомов хлора позволяли рассчитывать на получение более достоверной информации о расположении гостя, нежели для СВ с другими молекулами [ 3, 23, 24 ], в том числе и с  $\text{CCl}_4$  [ 34, 35 ].

### СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Монокристаллы клатрата тиомочевина—ГХЭ получены в изотермических условиях при  $20 \pm 1$  °С с использованием данных фазовой диаграммы тиомочевина—ГХЭ—уксусная кислота [ 19 ]. Маточник после фильтрования осадка, выпавшего при смешивании равных объемов растворов эвтонических составов, отделяющих область существования СВ от областей кристаллизации тиомочевины и ГХЭ, выдерживали в эксикаторе над гранулированным КОН до появления твердой фазы.

Набор экспериментальных данных для монокристалла размерами  $0,82 \times 0,61 \times 0,61$  мм получен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS P4 в стандартных условиях при комнатной температуре (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью  $V_{\text{мин}} = 3$  град./мин в области  $2,53 < \theta < 24,95^\circ$ ). Всего измерено 578 рефлексов, из которых 552 независимых ( $R_{\text{инт}} = 0,0142$ ). Поглощение ( $\mu = 1,256 \text{ мм}^{-1}$ ) учтено экспериментально по кривым азимутального сканирования. Изменения контрольных отражений от монокристалла

в ходе эксперимента не превышали 3 % от их средних значений. Параметры тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ) элементарной ячейки равны  $a = 16,097(2)$ ,  $c = 12,450(3)$  Å,  $V = 2793,6(8)$  Å<sup>3</sup>;  $d_{\text{выч}} = 1,659$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{\text{экср}} = 1,661 \pm 0,005$  г/см<sup>3</sup> (флотация),  $Z = 6$  для состава  $3 \text{SC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{Cl}_6$ . Структура решена прямым методом по программе SHELXS-97 [41] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (положения атомов Н определены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно) с помощью программы SHELXL-97 [41].

Процесс уточнения позиций атомов хозяйской молекулы тиомочевинины  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  проходил устойчиво и не сопровождался аномалиями в тепловых факторах и внутримолекулярной геометрии. Иная картина наблюдалась в случае гостя, для которого первоначально приняли упорядоченное расположение с ориентацией ГХЭ вдоль тройной оси (точечная симметрия молекулы  $D_3$ ): при уточнении происходило "стягивание" расстояния  $\text{C}(1)\text{—C}(1)$  в молекуле  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  примерно до  $1,2$  Å, что вызывало необходимость его фиксирования на уровне стандартного  $1,54(2)$  Å. Попытка снижения симметрии до пр. гр.  $R\bar{3}c$  приводила к тому же результату. Такая модель структуры в пр. гр.  $R\bar{3}c$  дала  $R_1 = 0,0645$ ,  $wR_2 = 0,1720$  для  $I_{hkl} > 2\sigma_I$  и  $R_1 = 0,0712$ ,  $wR_2 = 0,1764$  для всех  $I_{hkl}$ , добротность подгонки  $S = 1,177$ , а максимальное и минимальное значения остаточных пиков электронной плотности составили соответственно  $0,756$  и  $-0,537$  е/Å<sup>3</sup>.

Неудовлетворительность полученной модели заставила обратиться к поиску альтернативных разупорядоченных ориентаций гостя в структуре. Основанием для этого послужили 3 пика разностной электронной плотности высотой  $0,76$ ,  $0,60$  и  $0,45$  е/Å<sup>3</sup>, находившиеся вблизи гостя и заметно превышавшие остальные максимумы (не более  $0,19$  е/Å<sup>3</sup>). Отказавшись от ограничений на длины связей и задав эти пики как атомы С при варьировании их заселенности, получили  $R = 0,039$ . Геометрия гостя значительно улучшилась, но расстояние  $\text{C}(1)\text{—C}(1')$  в молекуле ГХЭ стало равным  $1,62$  Å. Два из трех найденных новых "атомов", судя по их расстояниям до атомов углерода гостя, явно относились к разупорядоченным позициям атомов Cl, составившим две новые ориентации молекулы ГХЭ, повернутые относительно исходной конфигурации на угол  $\sim 30^\circ$ . Принимая два первых выявленных атома как Cl(2) и Cl(3), а третий атом — за атом C(2), получили  $R = 0,0461$ , но на  $\Delta\rho(xyz)$  проявился пик высотой  $0,64$  е/Å<sup>3</sup>. Задав этот пик как Cl(4) и уточняя его заселенность, достигли  $R = 0,0368$ ; при этом получили  $\text{C}(1)\text{—C}(1')$   $1,51(4)$  Å, но настораживали слишком короткие расстояния  $\text{C}(1)\text{—C}(2)$   $0,92(2)$  и  $1,21(2)$  Å, хотя присутствовало  $\text{C}(2)\text{—C}(2')$   $1,52(4)$  Å. Анизотропия всех атомов Cl для этой модели дала  $R = 0,0268$  и расстояние  $\text{C}(1)\text{—C}(1')$   $1,54(4)$  Å. Заселенности составили для Cl(1), Cl(2), Cl(3) и Cl(4)  $0,795(4)$ ,  $0,095(4)$ ,  $0,095(4)$  и  $0,036(7)$  соответственно. Однако получившаяся геометрия расположения выявленных "атомов хлора" не поддавалась разумной интерпретации, в частности позиции Cl(2) и Cl(3) давали неприемлемые расстояния С—Cl. Одно из наиболее вероятных объяснений получившегося артефакта связано как с возможным сложным разупорядочением гостя, так и повышенным тепловым движением (либрацией) атомов хлора в молекуле ГХЭ, которое неадекватно описывается даже в рамках анизотропной модели.

Для получения более подходящей модели структуры было принято решение остановиться на более простом варианте с наиболее разумно расположенными атомами Cl(1) и Cl(4), которые вместе с атомами C(1) примерно соответствовали заторможенной и заслоненной конформации ГХЭ соответственно. Кроме того, атомы C(2) давали еще три варианта расположения связи  $\text{C}(2)\text{—C}(2')$  относительно шестерки атомов Cl(1), составлявших почти правильный октаэдр. Задав этот вариант, получили  $R = 0,0336$ , при этом торсионный угол  $\text{Cl}(2)\text{—C}(1)\text{—C}(1')\text{—C}(2')$  увеличился, а расстояния составили:  $\text{C}(1)\text{—C}(1')$   $1,48(3)$ ,  $\text{C}(2)\text{—C}(2')$   $1,55(3)$ ,  $\text{C}(1)\text{—Cl}(1)$   $1,777(6)$ ,  $\text{C}(1)\text{—Cl}(2)$   $1,788(9)$ ,  $\text{C}(2)\text{—Cl}(1)$   $1,75\text{—}1,76$ ,  $\text{C}(2)\text{—Cl}(2)$   $1,75\text{—}1,77$  Å. Для получения более близких к нормальным значений длин связей С—С расстояния  $\text{C}(1)\text{—C}(1')$  и  $\text{C}(2)\text{—C}(2')$  фиксировали как  $1,54(2)$  Å, а расстояния  $\text{C}(2)\text{—Cl}(1)$  и  $\text{C}(2)\text{—Cl}(2)$  подгоняли к  $1,77$  Å, что дало при 62 уточняемых параметрах и трех ограничениях  $R_1 = 0,0317$ ,  $wR_2 = 0,0764$  для  $I_{hkl} > 2\sigma_I$  и  $R_1 = 0,0381$ ,  $wR_2 = 0,0801$  для всех рефлексов, добротность подгонки  $S = 1,082$ , коэффициент экстинкции  $0,0021(4)$ . Максимальное и минимальное значения остаточных пиков электронной

плотности составили 0,228 и  $-0,180 \text{ e}/\text{\AA}^3$  соответственно, что позволило считать получившуюся модель вполне приемлемой. Попытки провести дальнейшее уточнение с вкладом эффекта мерздрического двойникования показали, что им можно пренебречь. Окончательные значения позиционных и эквивалентных тепловых параметров неводородных атомов (изотропных для Н) приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы в молекулах хозяина и гостя даны в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Позиционные и эквивалентные изотропные тепловые параметры ( $\text{\AA}^2$ ) базисных атомов в структуре соединения включения тиомочевина—гексахлорэтан (1:3) при 295 К

Атом	Заселенность	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}^*, \text{\AA}^2$
S	1	0	0,30417(4)	0,25	0,0438(3)
N	1	-0,0116(2)	0,4459(2)	0,3402(2)	0,0572(6)
C	1	0	0,4108(2)	0,25	0,0411(7)
H(1)	1	-0,006(2)	0,497(2)	0,344(2)	0,050(7)
H(2)	1	-0,019(2)	0,416(2)	0,399(2)	0,062(8)
C(1)	0,438(4)	-1/3	1/3	0,0222(7)	0,059(3)
C(2)	0,187(1)	-0,3863(8)	0,3040(9)	0,067(2)	0,062(5)
Cl(1)	0,63(3)	-0,3858(7)	0,2103(4)	-0,0175(7)	0,127(2)
Cl(2)	0,37(3)	-0,4074(10)	0,2150(9)	-0,0209(10)	0,122(3)

$$* U_{\text{экв}} = 4(U_{11} + U_{22} + 0,75U_{33} - U_{12})/9.$$

Т а б л и ц а 2

Длины связей  $d$  ( $\text{\AA}$ ) и валентные углы  $\omega$  (град.) в структуре соединения включения тиомочевина—гексахлорэтан (1:3) при 295 К

Связь	$d$	Связь	$d$
S—C	1,716(3)	C(1)—Cl(2)	1,75(1) $\times$ 3
C—N	1,311(2)	C(1)—Cl(1)	1,790(5) $\times$ 3
N—H(1)	0,79(3)	<b>C(2)—Cl(2)</b>	<b>1,69(2)</b>
N—H(2)	0,85(3)	<b>C(2)—Cl(1)#3</b>	<b>1,77(2)</b>
N—H(1)...S#1	3,411(2)	C(2)—Cl(2)#3	1,77(3)
N—H(2)...S#2	3,466(3)	<b>C(2)—Cl(1)#5</b>	<b>1,81(2)</b>
C(1)—C(1)#3	1,52(2)	C(2)—Cl(1)	1,84(2)
C(2)—C(2)#4	1,53(2)		
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C—N—H(1)	123(2)	<b>C(2)#4—C(2)—Cl(1)#5</b>	<b>107(1)</b>
C—N—H(2)	120(2)	<b>C(2)#4—C(2)—Cl(1)#3</b>	<b>108(2)</b>
H(1)—N—H(2)	117(3)	<b>C(2)#4—C(2)—Cl(2)</b>	<b>110(2)</b>
N—C—N#6	119,7(3)	<b>Cl(2)—C(2)—Cl(1)#5</b>	<b>102(1)</b>
N—C—S	120,1(2)	<b>Cl(1)#3—C(2)—Cl(1)#5</b>	<b>108(1)</b>
C(1)#3—C(1)—Cl(2)	107,8(5) $\times$ 3	Cl(1)#5—C(2)—Cl(1)	109(1)
Cl(2)—C(1)—Cl(2)#5	111,0(5) $\times$ 3	Cl(2)#3—C(2)—Cl(1)	113,3(9)
C(1)#3—C(1)—Cl(1)	106,0(4) $\times$ 3	Cl(2)—C(2)—Cl(2)#3	112(1)
Cl(1)—C(1)—Cl(1)#5	112,7(3) $\times$ 3	Cl(2)#3—C(2)—Cl(1)#5	121(1)
C(2)#4—C(2)—Cl(1)	99(1)	<b>Cl(2)—C(2)—Cl(1)#3</b>	<b>121,1(8)</b>
C(2)#4—C(2)—Cl(2)#3	105(2)	Cl(1)#3—C(2)—Cl(1)	124,2(9)

П р и м е ч а н и е. Полужирным шрифтом выделены значения расстояний и углов, отвечающие наиболее вероятной конфигурации гостя с "наклонной" ориентацией связи C—C.

Операторы симметрии, использованные для размножения атомов:

#1  $x - y + 1/3, x + 2/3, -z + 2/3$ ; #2  $-x + y - 1/3, -x + 1/3, z + 1/3$ ; #3  $y - 2/3, x + 2/3, -z + 1/6$ ; #4  $-x - 2/3, -x + y - 1/3, -z + 1/6$ ; #5  $-x + y - 1, -x, z$ ; #6  $-x, -x + y, -z + 1/2$ .

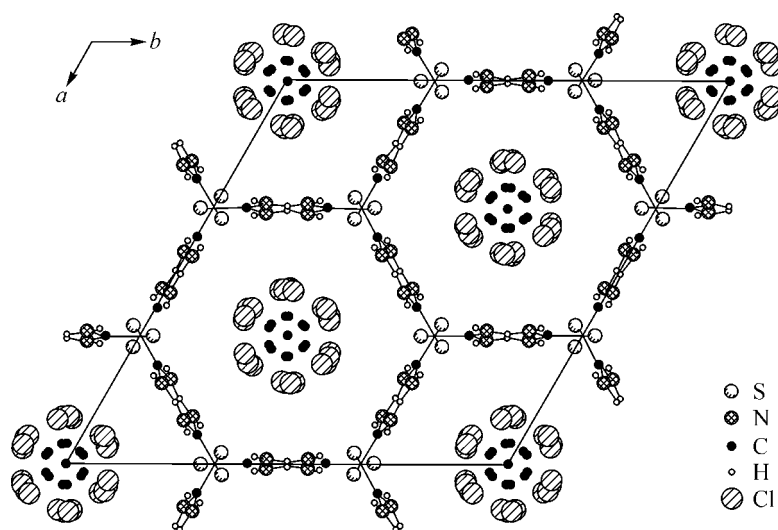


Рис. 1. Проекция структуры соединения включения тиомочевина—гексахлорэтан (1:3) на плоскость (001).

Водородные связи N—H...S для ясности опущены. Показано разупорядочение гостевых молекул ГХЭ в каналах каркаса хозяина

#### ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представление об изученной нами структуре канального клатрата тиомочевини и ГХЭ дает проекция вдоль тройной оси, параллельной осям каналов (рис. 1). Расположенные на двойных осях и практически плоские молекулы тиомочевини (отклонения от среднеквадратичной плоскости не превышают  $0,04 \text{ \AA}$ ) образуют стенки каналов каркаса, укрепленного системой продольных и поперечных водородных связей N—H...S длиной  $3,466(3)$  и  $3,411(2) \text{ \AA}$  соответственно, причем атомы серы образуют четыре Н-связи (рис. 2). Геометрия молекул хозяина (см. табл. 2) согласуется с известными стереохимическими данными по структурам кристаллической тиомочевини [42] и ее ромбоэдрических СВ [21—24, 31—39]. Наиболее короткие контакты между молекулами хозяина и гостя N...Cl(1)  $3,349(6)$ , N...Cl(2)  $3,47(1)$ , S...Cl(1)  $3,641(7)$ , S...Cl(2)  $3,95(2) \text{ \AA}$  не выходят за пределы нормальных ван-дер-ваальсовых [43].

В каналах клатратного каркаса располагаются молекулы гостей, статистически распределенные по нескольким положениям, задаваемым позициями разупорядоченных атомов C(1), C(2), Cl(1) и Cl(2). Взаимное расположение атомов углерода и хлора таково, что они определяют четыре ориентации связи C—C относительно канала каркаса-хозяина: одну вдоль тройной оси (оси канала) и три равновероятных — под углом  $74(2)^\circ$  к оси. С другой стороны, две различных позиции атомов хлора определяют для каждой из ориентаций связи C—C относительно канала варианты конформаций гостя и его расположения по отношению к каркасу-хозяину.

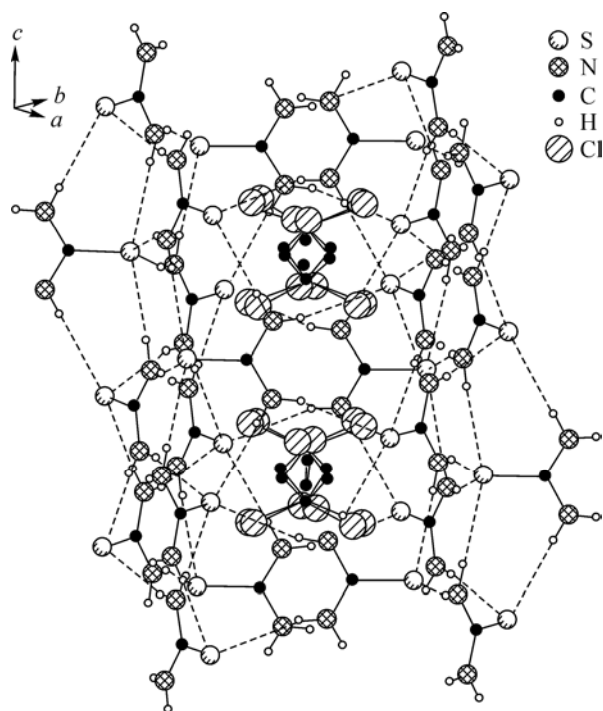


Рис. 2. Расположение разупорядоченных гостевых молекул ГХЭ вдоль оси канала каркаса. Водородные связи N—H...S, образующие стенки канала, показаны штриховыми линиями

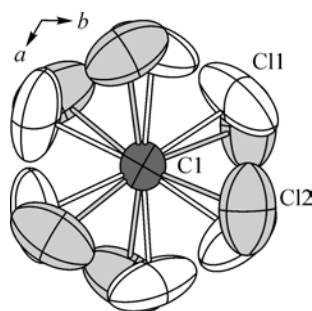


Рис. 3. Две конфигурации гостевой молекулы GXЭ для случая ориентации ее связи С—С (перпендикулярна плоскости рисунка) вдоль оси канала каркаса

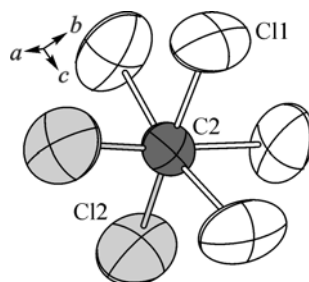


Рис. 4. Наиболее вероятная конфигурация гостевой молекулы GXЭ для случая "наклонной" ориентации ее связи С—С (перпендикулярна плоскости рисунка) относительно оси канала каркаса

Для соосной ориентации связи  $C(1)–C(1')$  длиной  $1,52(2) \text{ \AA}$  таким образом составляются две разных конфигурации гостя с незначительно различающейся геометрией и конформациями, близкими к заторможенной (рис. 3). Для варианта с атомами  $Cl(1)$  длина связи  $C(1)–Cl(1)$  составляет  $1,790(5) \text{ \AA}$ , углы  $C(1)–C(1')–Cl(1)$   $106,0(4)$  и  $Cl(1)–C(1)–Cl(1')$   $112,7(3)^\circ$ , торсионный угол  $Cl(1)–C(1)–C(1')–Cl(1')$   $50,3(7)^\circ$ . Для варианта с атомами  $Cl(2)$  длина связи  $C(1)–Cl(2)$   $1,75(1) \text{ \AA}$ , углы  $C(1)–C(1')–Cl(2)$   $107,8(5)$  и  $Cl(2)–C(1)–Cl(2')$   $111,0(5)^\circ$ , торсионный угол  $Cl(2)–C(1)–C(1')–Cl(2')$   $43(1)^\circ$ . В обоих случаях симметрия молекулы гостя  $D_3$ . Более труден анализ и выделение наиболее правдоподобной конфигурации GXЭ, определяемой положением связи  $C(2)–C(2')$  длиной  $1,53(2) \text{ \AA}$ . В интервале подходящих расстояний атома  $C(2)$  до разупорядоченных атомов хлора ( $1,69(2)–1,84(2) \text{ \AA}$ ) лежат пять возможных соседей, варианты сочетаний которых во всех случаях отвечают заторможенной конформации молекулы гостя, но не все из них удовлетворительны по своей геометрии. Наиболее близкая к нормальной геометрии молекулы GXЭ получается при ее составлении из четырех атомов  $Cl(1)$  и двух атомов  $Cl(2)$  (рис. 4, табл. 2), при этом получающиеся длины связей  $C(2)–Cl$  составляют  $1,69(2)–1,81(2) \text{ \AA}$  (см. табл. 2), углы  $C(2)–C(2')–Cl$   $107(1)–110(2)^\circ$ , а углы  $Cl(2)–C(2)–Cl(2')$  варьируют от  $102(1)$  до  $121,1(8)^\circ$ . Симметрия молекулы GXЭ в этом "наклонном" положении низшая —  $C_1$ . Заметное отклонение внутримолекулярной геометрии гостя от расстояний и углов в кристаллическом GXЭ ( $C–C$   $1,567$ ,  $C–Cl$   $1,769–1,774 \text{ \AA}$ , углы  $C–C–Cl$   $108,5–109,1$ ,  $Cl–C–Cl$   $109,7–110,2^\circ$  [43]) для второго случая можно объяснить как меньшей точностью определения положения  $C(2)$ , так и сложным молекулярным движением гостя, найденные позиции атомов которого могут соответствовать усредненным положениям молекул GXЭ, находящихся в нескольких пространственно близких ориентациях со значительным размахом тепловых колебаний.

Определить относительный вклад каждой ориентации молекул GXЭ в гостевой подсистеме можно из следующих соображений. Пусть вероятности нахождения молекулы GXЭ в соосных ориентациях для случаев с атомами  $Cl(1)$  и  $Cl(2)$  будут  $x$  и  $y$  соответственно, их сумма будет равна заселенности позиции  $C(1)$ :  $x + y = 0,438$ . Для наклонной ориентации такую вероятность обозначим  $z$ ; она равна заселенности позиции  $C(2)$ :  $z = 0,187$ . Заселенности позиций  $Cl(1)$  и  $Cl(2)$  связаны с  $x$ ,  $y$  и  $z$  соотношениями  $(6x + 3 \cdot 4 \cdot z)/6 = x + 2z = 0,63$  и  $(6y + 3 \cdot 2 \cdot z)/6 = y + z = 0,37$  соответственно. Отсюда легко получаем:  $x \approx 0,26$ ,  $y \approx 0,18$ . Таким образом, распределение молекул GXЭ по их ориентациям в клатрате близко к равномерному с небольшим предпочтением соосной ориентации с атомами  $Cl(1)$ .

Определенный интерес представляет сопоставление наших результатов с данными низкотемпературного исследования этого же клатрата [39]. При общем сходстве строения хозяйского каркаса и ожидаемых небольших отличиях, связанных с его температурным расширением (для сравнения при  $233 \text{ K}$  длины связей  $S–C$   $1,712(4)$ ,  $C–N$   $1,330(3)$ ,  $N–H \dots S$   $3,385$  и  $3,439 \text{ \AA}$  [39]), наибольшая разница между двумя структурами связана с интерпретацией разупорядочения гостя. Причины такого различия мы связываем с разными подходами к построению моде-

лей разупорядочения, использованными нами и авторами [39], на чем мы остановимся несколько подробнее.

При уточнении упорядоченной модели структуры в обоих случаях происходило "стягивание" связи С—С молекулы гексахлорэтана до расстояния около  $1,2 \text{ \AA}$ , поэтому и нами, и японскими авторами вначале на эту связь накладывалось ограничение до ее нормального значения ( $1,54 \text{ \AA}$ ). Характерно, что эта модель привела указанных авторов, как и нас, к примерно одинаковому значению фактора недостоверности ( $R = 0,061$ ). Как и в нашем случае, существенное снижение  $R$ -фактора и улучшение геометрии гостевой молекулы достигнуто в работе [39] для модели с ее разупорядочением. Авторы [39] пробовали уточнять две модели разупорядочения гостя, отличающиеся от нашей неучетом соосной ориентации молекулы ГХЭ. Наилучшие результаты ( $R = 0,048$ ) были получены для модели, где молекулы гостя трехкратно разупорядочены с расположением одного из его атомов углерода на скользящей плоскости  $c$  (фактор занятости позиции  $1/3$ ) и трех из шести атомов Cl в общей позиции. При этом точечная группа молекулы  $C_2$ , ее центр находится в точке с симметрией  $D_3$ , а связь С—С наклонена к оси  $c$  под углом  $10,4^\circ$ . В процессе уточнения такой модели авторы [39] вводили ограничения на вариацию длин связей в госте, а тепловые колебания его атома углерода приняли изотропными.

Следует отметить, что во многом сходные проблемы возникли и перед авторами [34] при уточнении разупорядоченной модели структуры соединения тиомочевина с четыреххлористым углеродом — гостем, близким по размеру и характеру межмолекулярного взаимодействия гость—хозяин и гость—гость, но другой собственной симметрии. Явные аномалии в полученных длинах связей С—Cl  $1,620$ — $1,830 \text{ \AA}$  и уширение области значений углов Cl—C—Cl могут указывать на несовершенство принятой в [34] модели разупорядочения гостя, в которой атом углерода молекулы  $CCl_4$  смещается относительно оси  $c$ . Другое возможное объяснение — вероятное занижение авторами [34] симметрии структуры, определенной ими в рамках пр. гр.  $R\bar{3}$ , хотя получившаяся межатомная геометрия в пределах  $0,02 \text{ \AA}$  удовлетворяет обычной для ромбоэдрических СВ тиомочевина пр. гр.  $R\bar{3}c$  [35].

При определенном сходстве нашей модели разупорядочения гостя с моделью, принятой при низкотемпературном исследовании [39] (наличие трех равновероятных "наклонных" ориентаций молекулы ГХЭ), есть и существенные отличия, связанные как с геометрией разупорядочения, так и с разными подходами к выбору самой модели. Существенно различаются, например, углы наклона связи С—С в молекуле ГХЭ ( $10,4^\circ$  — по японским данным и  $74^\circ$  — по нашим), что вряд ли может быть обусловлено только влиянием теплового расширения каркаса. Если авторы [39] использовали теоретически сконструированные (фактически умозрительные) модели разупорядочения гостя, затем проверяемые их уточнением, мы больше опирались на экспериментальные данные, исходя из которых последовательными приближениями по схеме "разностный синтез — уточнение" была получена наша модель. В результате последняя получилась хотя и более сложной (наличие дополнительной соосной ориентации гостя), но, на наш взгляд, она более обоснована по сравнению с японской. В пользу этого говорят устойчивое уточнение (без ввода стереохимических ограничений) нашей модели, удовлетворительная геометрия гостя и меньший фактор недостоверности ( $R = 0,032$  против  $R = 0,048$  в [39]). Кроме того, наличие в нашей модели соосной ориентации молекулы гостя в канале клатрата, не рассматривавшейся в [39], обусловлено расположением атомов хлора в заторможенной конформации молекулы ГХЭ по вершинам октаэдра. Это задает четыре возможные ориентации связи С—С, связывающие противоположные треугольные грани, что фактически и выявлено нами экспериментально. И, наконец, важнейшим аргументом в пользу нашей модели служит безуспешность попыток уточнения структуры по нашим экспериментальным данным на основе модели авторов [39].

В то же время следует отметить, что вопрос о модели разупорядочения гостя в ромбоэдрической фазе клатрата тиомочевина—ГХЭ пока еще не решен окончательно. Различие моделей структур, полученных нами и авторами [39], а также некоторое упрощение нашей модели на одном из этапов его выбора указывают на то, что в действительности молекулярное движение гостя в рассматриваемом клатрате может быть существенно более сложным, как это уже указы-

валось выше. С другой стороны, отсутствие фазовых переходов по данным [30, 39] на отрезке между температурами съемки для обеих структурных расшифровок (233 К и комнатная) обуславливает обязательную тождественность структурных моделей в обоих случаях, которые могут различаться лишь количественно. Лучшей их независимой проверкой может быть новое структурное исследование данного клатрата при тех же температурах, выполненное на одном монокристалле.

Следует ожидать, что при дальнейшем понижении температуры степень беспорядка в положении гостевой молекулы ГХЭ может уменьшиться. О такой возможности свидетельствуют малость тепловых эффектов, обратимость фазовых переходов первого (при 96,5 К) и второго рода (60—95 К) и отсутствие заметного гистерезиса при калориметрических измерениях зависимости теплоемкости от температуры [30, 39]. Можно полагать, что строение соответствующих низкотемпературных модификаций топологически близко к ромбоэдрической фазе и является результатом снижения степени беспорядка гостя, что подкрепляется кооперативными искажениями клатратного каркаса, как это хорошо известно для многих СВ тиомочевины такого строения [6, 24, 31—36, 44].

Из кристаллографических данных, полученных в настоящей работе, следует, что среднее расстояние между молекулами гексахлорэтана в СВ ( $L_k = 6,225 \text{ \AA}$ ) несколько меньше "длины", характерной для газообразного состояния ( $L_{ид} = 6,239 \text{ \AA}$  [45]) и заметно меньше, чем в твердом состоянии: в ромбической фазе чистого гексахлорэтана при 300 К период вдоль оси, по которой ориентирована связь С—С, составляет  $L_{тв} = 6,41 \text{ \AA}$  [45]. Продольное "сжатие" молекулы гексахлорэтана при незначительной ее деформации (связь С—С короче на  $\sim 0,02 \text{ \AA}$ , а углы С1—С—С1 больше на  $2\text{—}3^\circ$  по сравнению со "свободной" молекулой), обеспечивающее в монокристалле соразмерность гостевой и хозяйской подсистем, играет, по-видимому, определяющую роль в стабилизации общей супрамолекулярной системы, которая остается устойчивой до 468 К — температуры, превышающей температуры плавления чистой тиомочевины (454 К) и возгонки чистого ГХЭ (460 К) [46].

Ранее на полуколичественном уровне авторы [18, 19] пришли к подобному заключению в результате геометрического моделирования способа укладки молекул-гостей в канале тиомочевины: лабильный в отсутствии молекул-гостей ромбоэдрический каркас тиомочевины ( $k_{уп} = 0,37$ ,  $d_{выч} = 0,79 \text{ г/см}^3$ ) становится устойчивым в основном за счет межмолекулярного взаимодействия гость—хозяин, а взаимодействие гость—гость приводит к тому, что молекулы гексахлорэтана заполняют матричное пространство плотнейшим образом в соответствии с хорошо известным принципом плотнейшей упаковки, характерным для молекулярных кристаллов без направленных связей [47]. Выполненное позднее нами компьютерное моделирование [48] этого же СВ с использованием метода атом-атомных потенциалов было проведено на основе более сложной модели, согласующейся с данными ЯКР спектров  $^{35}\text{Cl}$  [49],  $^1\text{H}$  ЯМР спектров и времени спин-решеточной релаксации [50, 51] и предполагающей несоразмерность хозяйской и гостевой подсистем при исключительно соосной ориентации молекул ГХЭ. Результаты такого моделирования, показавшие возможное наличие в гостевой подсистеме цепочек из молекул-гостей (доменов), разделенных областями со смешанной ориентацией соседних молекул ГХЭ (доменными стенками), не противоречат обсуждаемой в данной работе модели с наличием пяти ориентаций молекул-гостей в каналах хозяина, так как последовательность локального распределения молекул одинаковой ориентации (микрофаз или единичных молекул) в одном канале, тем более в соседних каналах, остается статистически неопределенной. Можно предположить, что в реальной системе строение и соотношение сосуществующих в одном канале микрофаз в большой степени зависит от способа приготовления СВ, т.е. от предыстории образца и внешних условий (температура, давление), так как установление истинного равновесия посредством, например, массообмена в одномерной системе затруднено и, по-видимому, происходит в основном посредством перемещения доменных стенок. В то же время представляется целесообразным провести новый этап компьютерного моделирования данного СВ с учетом полученных экспериментальных структурных данных с целью уточнения модели разупорядочения гостей,



которая может сочетать как статические, так и динамические эффекты в изменении ориентации молекул ГХЭ.

Таким образом, обнаружение методом РСА в монокристалле соединения включения ромбоэдрической тиомочевины при комнатной температуре пяти ориентаций молекул гексахлорэтана относительно оси канала показало более сложную организацию общей супрамолекулярной системы гость—хозяин, нежели рассмотренные ранее модели строения гостевой подсистемы, основанные на априорном геометрическом и компьютерном моделировании и учитывавшие только соосную ориентацию молекул гостей относительно оси канала хозяина. Матрица хозяина выступает при этом в роли "высокоорганизованного растворителя", допуская значительную свободу выбора ориентации при включении молекул-гостей.

Авторы благодарны А.М. Паничу и Ю.Г. Кригеру за участие в обсуждении проблемы организации "гостевой" подсистемы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-03-33113-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlenk W.Jr. // *Liebigs Ann. Chem.* – 1951. – **B573**. – S. 142 – 162.
2. Hermann C., Lenne H.-U. // *Naturwiss.* – 1952. – **B39**. – S. 234 – 235.
3. Lenne H.-U. // *Acta Crystallogr.* – 1954. – **7**. – P. 1 – 15.
4. *Нестехиометрические соединения* / Под ред. Л. Манделькорна. – М.: Химия, 1971.
5. Gavalek G. *Einschlussverbindungen.* – Berlin.: DV Wissenschaften, 1969.
6. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах (в 2-х т.). – М.: Мир, 1982.
7. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. – Киев: Наукова думка, 1982.
8. Патриляк К.И. Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий. – Киев: Наукова думка, 1987.
9. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения. – Новосибирск: изд-во НГУ, 1988.
10. Cope A.F.G., Gannon D.J., Parsonage N.G. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1972. – **B4**. – P. 829 – 842.
11. Parsonage N.G. // *Disc. Faraday Soc.* – 1969. – N 48. – P. 215 – 217.
12. Cope A.F.G., Gannon D.J., Parsonage N.G. // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1972. – **B4**. – P. 843 – 848.
13. Clement R., Gourdjji M., Guibe L. // *Mol. Phys.* – 1971. – **21**. – P. 247 – 255.
14. Clement R., Gourdjji M., Guibe L. // *J. Magn. Reson.* – 1975. – **20**. – P. 345 – 350.
15. Meirovitch E. // *J. Phys. Chem.* – 1983. – **87**. – P. 3310 – 3319.
16. Laves F., Nicolides N., Peng K.S. // *Z. Kristallogr.* – 1965. – **121**. – S. 258 – 282.
17. Lenne H.-U., Mez H.-Ch., Schlenk W.Jr. // *Liebigs Ann. Chem.* – 1970. – **732**. – S. 70 – 96.
18. Чехова Г.Н. Дис. .... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИХХ СО АН СССР, 1978.
19. Чехова Г.Н., Дядин Ю.А., Родионова Т.В. // *Изв. СО АН СССР.* – 1979. – Вып. 5. – С. 78 – 88.
20. Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. – М.: Наука, 1983.
21. Clement R., Claude R., Mazieres Ch. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1974. – N 16. – P. 654 – 655.
22. Hough E.B., Nicholson D.G. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1978. – N 1. – P. 15 – 18.
23. Gopal R., Robertson B.E., Rutherford J.S. // *Acta Crystallogr.* – 1989. – **C45**. – P. 257 – 259.
24. Jones M.J., Shannon I.J., Harris K.D.M. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1996. – **92**. – P. 273 – 279.
25. Sorai M., Ogasahara K., Suga H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1981. – **73**. – P. 231 – 254.
26. Sekii M., Matsuo T., Suga H. // *J. Incl. Phenom.* – 1990. – **9**. – P. 243 – 251.
27. Sekii M., Matsuo T., Suga H. // *J. Thermal Analys.* – 1992. – **38**. – P. 1861 – 1872.
28. Чехова Г.Н., Семенов А.Р., Кригер Ю.Г. и др. // *Журн. физ. химии.* – 1998. – **72**. – С. 1581 – 1585.
29. Chekhova G.N., Goren S.D., Krieger Yu.H. et al. // *Z. Naturforsch.* – 2000. – **55A**. – S. 335 – 338.
30. Наумов В.Н., Фролова Г.И., Серяков А.В. и др. // *Журн. физ. химии.* – 2002. – **76**. – С. 1173 – 1178.
31. Clement R., Jegoudes J., Mazieres Ch. // *J. Solid State Chem.* – 1974. – **10**. – P. 46 – 50.
32. Clement R., Maxieres Ch. // *J. Chem. Phys.* – 1977. – **67**. – P. 5381 – 5385.
33. Kenichiro Y., Shigetada S., Hikaru T., Takasuke M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1997. – **66**. – P. 2737 – 2740.
34. Fait J.F., Fitzgerald A., Caughlan C.N., McCandless F.P. // *Acta Crystallogr.* – 1991. – **C47**. – P. 332 – 337.
35. Marsh R.E., Kapon M., Hu S., Herstein F.H. // *Ibid.* – 2002. – **B58**. – P. 62 – 77.
36. Yeo L., Harris K.D.M., Kariuki B.M. // *J. Solid State Chem.* – 2001. – **156**. – P. 16 – 25.
37. Yutronic N., Merchan J., Jara P. et al. // *J. Incl. Phenom. Macrocyc. Chem.* – 2003. – **45**. – P. 51 – 57.

38. *Harris K.D.M., Thomas J.M.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1990. – N 7. – P. 1095 – 1101.
39. *Mizutani Y., Tamura H., Matsuo T.* // Netsu Sokutei. – 2000. – **27**. – P. 118 – 127.
40. *Anderson A.G., Calabrese J.C., Tam W., Williams J.D.* // Chem. Phys. Lett. – 1987. – **134**. – P. 392 – 396.
41. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97 and SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structure. – Germany, University of Gottigen, 1997.
42. *Mullen D., Heger G., Treutmann W.* // Z. Kristallogr. – 1978. – **148**. – P. 95 – 100.
43. *Зефи́ров Ю.В.* // Кристаллография. – 1997. – **42**. – P. 936 – 958.
44. *Garneau L., Raymond S., Brisse F.* // Acta Crystallogr. – 1995. – **C51**. – P. 538 – 541.
45. *Hohlwein D., Nägele W., Prandl W.* // Ibid. – 1979. – **B35**. – P. 2975 – 2978.
46. *Чехова Г.Н., Подберезская Н.В., Шубин Ю.В. и др.* // Матер. IV Междунар. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальные структуры, применение". – Александров: ВНИИСИМС, 2003. – С. 133 – 136.
47. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. – М.: Изд-во АН СССР, 1955.
48. *Семенов А.Р., Чехова Г.Н., Кригер Ю.Г., Дядин Ю.А.* // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**. – С. 857 – 867.
49. *Panich A.M., Semenov A.R., Chekhova G.N. et al.* // Solid State Commun. – 1999. – **110**. – P. 363 – 367.
50. *Panich A.M., Krieger Ju.H., Semenov A.R. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – **12**. – P. 5765 – 5774.
51. *Panich A.M., Krieger Ju.H., Semenov A.R., Chekhova G.N.* // Z. Naturforsch. – 2002. – **57a**. – S. 395 – 398.