

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19

А.В. Лузанов, В.В. Иванов

ОСТОВНЫЕ C_{15} ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ *SHAKE UP* СПЕКТРЫ
ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} , C_{70} , C_{80} В ТАММ-ДАНКОВСКОЙ π -МОДЕЛИ

Сателлитные линии, наблюдаемые в фотоэлектронных спектрах остовой ионизации, дают прямую информацию о возбужденных уровнях *shake up* встряски молекулярной системы после удаления внутреннего $1s$ -электрона [1, 2]. Для простейшего фуллерена (молекулы футболена C_{60}) такие спектры были получены и проинтерпретированы в [3 — 4]. Строго говоря, вместо $1s$ -АО следует говорить о самой глубокой, внутренней МО всей молекулы. Однако анализ спектров значительно упрощается с привлечением идеи о полной локализации дырки на $1s$ -уровне одного атома. Дальнейшее упрощение, которое делается в полуэмпирических расчетах, состоит в приближении эквивалентного остова [6]. В нем принимается, что появление дырки на $1s$ -АО избранного атома А вполне моделируется модификацией остова по схеме

$$Z_A \rightarrow Z_A + 1, \quad (1)$$

где Z_A — заряд атома А в исходной молекуле. При этом количество электронов в валентной оболочке сохраняется прежним, но вся молекулярная система принимает дополнительный заряд +1. Такая крайне простая схема систематически исследовалась рядом авторов как в π -электронном, так и валентном приближениях [8 — 11]. Для C_{60} расчеты INDO даны в [4, 5], однако другие фуллерены, по видимому, не были изучены.

Цель данного сообщения, продолжающего предыдущие исследования [12, 13], — выяснить характер спектра *shake up* футболена и старших фуллеренов C_{70} , C_{80} в рамках стандартного π -приближения.

Энергии π -возбуждений находились в тамм-данковской модели, т.е. на основе суперпозиции однократно возбужденных конфигураций. Использовалась обычная спектроскопическая система π -параметров: двухэлектронные двухцентровые интегралы — по формуле Матага с одноцентровым интегралом 11,13 эВ; резонансный интеграл углеродной связи — 2,4 эВ и такое же значение для связи $C=N^+$; одноцентровый двухэлектронный интеграл для азота взят равным 13,0 эВ, а изменение электроотрицательности N^+ по отношению к С равно 8,84 эВ.

Две проблемы усложняют данную задачу. Первая связана с необходимостью учета максимально возможного числа конфигураций, что является принципиальным для столь больших π -систем. К сожалению, методы прямого КВ (конfigurационного взаимодействия) здесь не проходят, поскольку задача *shake up* требует получения буквально сотен уровней, крайне плотно распределенных в узком спектральном диапазоне (в среднем одно собственное число на 0,02 эВ!). Поэтому неизбежна полная диагонализация матрицы КВ максимально большой размерности. В наших расчетах на персональном компьютере брались матрицы КВ размером 900×900, что полностью реализовало π -модель Тамма — Данкова для футболена.

Оценки показали, что для нижних собственных чисел $\lambda_i < 8$ эВ ошибки должны быть незначительны. Ограничение спектра значением 8 эВ связано с тем, что большие энергии возбуждения не столь надежны в π -схеме, которой мы следуем.

Вторая проблема связана с процедурой вычисления интенсивностей спутников и выделения пиков. В теории спектров *shake up* обычно принимается приближение внезапного возмущения [1], дающее так называемое монополюсное правило отбора. Применительно к модели эквивалентного остова оно означает, что интенсивность I_j для j -го спутника пропорциональна квадрату интеграла перекрывания волновой функции основного состояния первичной валентной оболочки и волновой функции j -го возбужденного состояния валентной оболочки, модифицированной по (1). При вычислениях мы пользовались матричной техникой работ с неортогональными детерминантами, развитой в [14]. Из-за большой плотности линий в рассчитанных спектрах выделялись главные пики на основе упрощенной кластеризации всего спектра (отбрасывание всех линий с $I_j < 0,1$ %). Ширина каждого пика не превосходила 0,3 эВ, что меньше типичной ширины пиков, выделенных из экспериментальных спектров. Для выбранного кластера (пика) вычислялось среднее значение $\bar{\lambda}$ исходя из λ_j и интенсивностей I_j всех компонент, входящих в заданный кластер. Всему пику приписывалась интенсивность, равная сумме I_j всех компонент кластера. Кроме того, рассчитывались интегральные характеристики в виде моментов, напоминающих моменты сил осцилляторов из [15]:

$$S_\alpha = \sum_j \lambda_j^\alpha I_j / \sum_j I_j \quad (2)$$

и связанные с ними величины. Из-за $\lambda_j > 0$ моменты (2) положительны при любых α , и в силу неравенства Коши — Буняковского выполняется неравенство

$$S_\alpha S_\beta S_{(\alpha+\beta)/2}^{-2} \geq 1. \quad (3)$$

Отношение

$$\lambda_{(\alpha)} = S_{\alpha+1} S_\alpha^{-1} \quad (4)$$

есть средняя энергия возбуждения, характеризующая α -е моментное распределение, причем в силу (3)

$$\lambda_{(\alpha+1)} \geq \lambda_{(\alpha)}. \quad (5)$$

Устойчивость средних значений (4) для различных α говорит об однородности распределения интенсивностей. Той же цели служат и величины

$$L_\alpha = S_\alpha S_{-\alpha}, \quad (6)$$

благодаря (3) превосходящие или равные 1.

Прежде чем обсуждать результаты расчетов, отметим, что принятая система π -параметров удовлетворительно описывает спутники остовой ионизации бензола. Расчет последнего дал следующее положение трех интенсивных линий: 5,95; 7,05; 8,93 эВ, тогда как на опыте получено 5,8; 7,0; 8,4 эВ соответственно [10]. Как обычно, интенсивность описывается существенно хуже, а именно (в % к основной линии 1s-ионизации): 10, 3, 2 против опытных значений 3, 5, 4. Впрочем и другие квантовохимические схемы дают наилучшую точность [8, 10]. К тому же

сама обработка экспериментального спектра — далеко не однозначная процедура выделения пиков в спектральной области с большой плотностью переходов.

В табл. 1 представлены наиболее интенсивные сателлиты молекул фуллеренов. В случае C_{70} и C_{80} имеется пять неэквивалентных положений локализации $1s$ -дырки. Но мы учли лишь два из них, отвечающих "экваториальным" и "полярным" точкам. При этом тип I соответствует месту сочленения пятиугольника и двух шестиугольников, а тип II — месту сочленения трех шестиугольников.

В скобках приведены экспериментальные значения λ и I , известные только для футболена. Видно, что для последнего сателлиты описываются в основном удовлетворительно. Лишь третий теоретический пик не находит явного экспериментального подтверждения, хотя в области этого пика интенсивность наблюдаемого спектра *shake up* вполне ощутима [3]. В целом наш расчет не хуже результатов более сложных вычислений молекулы C_{60} в валентном приближении [4, 5].

Сравнивая футболен с остальными структурами, нетрудно заметить определенную общность рассчитанных спектров со спектром бензола, данным выше. Основные отличия касаются первого пика, лежащего вблизи 2 эВ и склонного к батохромному сдвигу при переходе к высшим фуллеренам. Что касается положений пиков бензольного типа, то они характеризуются явным гипсохромным и гипсохромным сдвигами.

Интегральные спектральные величины (5) и (6) приведены в табл. 2, где наряду с фуллеренами представлены данные и для молекулы линейного *транс*-полиена

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные энергии λ (эВ) и интенсивности I (% от основной линии) сателлитных пиков основной ионизации фуллеренов

C_{60}		C_{70} (I)		C_{70} (II)		C_{80} (I)		C_{80} (II)	
λ	I	λ	I	λ	I	λ	I	λ	I
2,2 (1,9)	0,1 (6,1)	2,0	1,0	2,2	0,7	1,5	0,1	2,0	0,6
2,6	1,4	3,5	1,5	2,6	0,1	2,0	0,2	2,4	0,3
3,2 (2,9)	1,2	4,0	1,5	3,4	0,3	2,5	0,4	3,1	0,3
4,2 (3,8)	2,0 (6,5)	5,0	1,3	4,0	0,7	3,6	1,5	3,4	0,3
5,1 (5,1)	1,5 (5,0)	5,8	0,2	4,8	0,9	4,4	1,8	4,5	0,1
6,3 (6,1)	3,1 (5,6)	6,1	0,3	5,3	0,4	5,9	0,2	5,1	0,4
7,1 (7,2)	2,0 (1,9)	6,4	0,3	5,7	0,3	6,3	1,1	6,2	0,4
		6,7	0,1	6,2	0,5	7,3	0,6	7,1	0,1
		7,3	0,3	6,8	0,7	7,5	0,1	7,6	0,3
				7,3	0,3				

Т а б л и ц а 2

Интегральные характеристики спектров по формулам (4) и (6)

	Полиен C ₆₀ H ₆₂ (I)	Полиен C ₆₀ H ₆₂ (II)	C ₆₀	C ₇₀ (I)	C ₇₀ (II)	C ₈₀ (I)	C ₈₀ (II)
$\bar{\lambda}_0$	2,91	3,62	5,54	5,95	5,40	5,26	5,75
$\bar{\lambda}_1$	4,05	4,92	6,17	6,55	6,12	5,83	6,43
$\bar{\lambda}_2$	5,28	6,18	6,48	6,98	6,67	6,30	6,92
L ₁	1,33	1,36	1,12	1,16	1,19	1,14	1,19
L ₂	2,98	3,18	1,58	1,84	1,95	1,71	1,21

C₆₀H₆₂, *изо*- π -электронного футболону, но существенно иной структурно-химической природы. Отличие $\bar{\lambda}_0$ от остальных средних энергий возбуждения свидетельствует о значительно большей неравномерности спектрального распределения в полиене, чем в компактных фуллереновых системах. Последние, как видно из таблицы, имеют в целом сходные интегральные характеристики спектра *shake up*.

Коротко остановимся на характеристике самих возбужденных состояний в терминах введенных ранее (см. обзор [16]) чисел коллективности χ и индексов возбуждения. Оказывается, что для интенсивных сателлитов бензольного типа типичное значение $\chi = 9$, тогда как для первых пиков *shake up* самого бензола $\chi \approx 2$. В частности, для C₈₀ (II) имеется пик, характеризующийся величиной $\chi = 12$. Это свидетельствует о существенно коллективном (квазиплазмонном) характере высокоэнергетических возбужденных состояний встряски, что характерно для больших π -систем, в том числе и для длинных полиенов.

Анализ атомных индексов тех же возбуждений показывает, что в целом π^* -возбуждения делокализованы, несмотря на сильную локализацию дырки в основном состоянии остовно ионизированных молекул. Однако существуют и переходы с повышенной локализацией на том углеродном атоме, где локализована дырка, и трех примыкающих к нему атомов. Например, для указанного фрагмента атомов футболена π -электронные возбуждения, относящиеся к 4-му пику, характеризуются числами локализации, равными 20 % (вместо 7 % при равномерной локализации).

В целом можно констатировать, что данное простое описание, которое дает классическое π -электронное приближение ППП, является полезным квантовохимическим инструментом в интерпретации сателлитов остовой ионизации больших квазисопряженных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. – М.: Наука, 1987. – 347 с.
2. Кондратенко А.В., Нейман К.М. Квантовая химия и спектроскопия высоковозбужденных состояний. – Новосибирск: Наука, 1990. – 243 с.
3. Krummacher S., Biermann M. et al. // Phys. Rev. B. – 1993. – **48**, N 11. – P. 8424 – 8429.
4. Enkvist C., Lunell S., Sjögren B. et al. // Ibid. – 1993. – **48**, N 19. – P. 14629 – 14637.
5. Enkvist C., Lunell S., Sjögren B. et al. // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**, N 15. – P. 6339 – 6341.
6. Lunell S., Svensson S., Malmqvist P.A. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1978. – **54**, N 3. – P. 420 – 424.
7. Kosugi N., Kuroda H. // Chem. Phys. – 1981. – **61**. – P. 431 – 442.

8. Bigelow R.W., Freund H.-J. // J. Chem. Phys. – 1982. – 77, N 11. – P. 5552 – 5561.
9. Keane M.P., de Brito A.N., Correia N. et al. // Phys. Rev. B. – 1992. – 45, N 12. – P. 8424 – 8429.
10. Sjögren B. // J. Chem. Phys. – 1992. – 96, N 11. – P. 8338 – 8344.
11. Enkvist C., Lunell S., Svenssjn S. // Chem. Phys. – 1997. – 214. – P. 123 – 130.
12. Luzanov A.V., Ivanov V.V., Boichenko I.V. // Functional Materials. – 1998. – 5, N 1. – P. 18 – 21.
13. Лузанов А.В., Иванов В.В., Климко Г.Т., Местечкин М.М. // Журн. структур. химии. – 1998. – 39, № 2. – С. 338 – 342.
14. Лузанов А.В. // Теорет. и эксперим. химия. – 1986. – 22, № 6. – С. 513 – 525.
15. Фано У., Купер Дж. Спектральное распределение сил осцилляторов. – М.: Наука, 1972. – 200 с.
16. Лузанов А.В. // Усп. химии. – 1980. – 49, № 11. – С. 2086 – 2117.

Харьковский государственный университет
E-mail: livanov@covar.univer.charkov.ua

Статья поступила
25 мая 1998 г.

УДК 548.736+541.19

Л.А. Глинская, С.М. Земскова, Р.Ф. Клевцова

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ДИИЗОБУТИЛДИТИОКАРБАМАТА КАДМИЯ(II) $\{Cd[(i-C_4H_9)_2NCS_2]_2\}_2$

Диэтилдитиокарбаматы Zn(II) и Cd(II) (ML_2) являются перспективным классом летучих хелатов металлов, имеющих практическое применение [1]. Известно, что хелаты ML_2 в твердой фазе являются димерами, в которых дитиокарбаматионы выполняют как бидентатно-циклическую, так и тридентатную мостиково-циклическую функцию. В настоящей статье описаны синтез, молекулярная и кристаллическая структура комплекса $[Cd(i-Bu_2NCS_2)_2]_2$. Данное исследование было предпринято для изучения влияния алкильного заместителя на характер кристаллической упаковки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. СИНТЕЗ

17 мл (0,1 моля) $i-Bu_2NH$ смешали с 17 мл MeOH, поместили в колбу, охлаждаемую смесью NaCl со льдом, и добавили 6,0 мл (0,1 моля) CS_2 при интенсивном перемешивании. Затем в реакционную смесь по каплям при охлаждении и перемешивании добавили раствор 4,0 г (0,1 моля) NaOH в 100 мл MeOH. Полученный прозрачный раствор слегка желтоватого цвета порциями приливали к раствору 11,4 г (0,05 моля) $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ при перемешивании и охлаждении. Из реакционной смеси обильно выпадал белый осадок, который отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе до сыпучего состояния. Для очистки вещество перекристаллизовывали из смеси $CHCl_3:EtOH = 1:1$ по объему. Выход продукта составил 24,4 г (94 %), $T_{пл} = 172$ °С. Содержание металла, определенное трилометрическим титрованием, составило 21,6 % (вычислено 21,6 %).

Монокристаллы комплекса $[Cd(i-Bu_2NCS_2)_2]_2$ были выращены при медленном охлаждении горячего насыщенного раствора в толуоле и последующем испарении при комнатной температуре. Для рентгеноструктурного анализа были отобраны

прозрачные кристаллы светло-желтого цвета. Один из монокристаллов размером $0,1 \times 0,2 \times 0,2$ мм использовали для получения экспериментального массива рентгеновских отражений, который включал 5226 рефлексов. Их интенсивности измеряли на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 по стандартной методике (λ MoK $_{\alpha}$ -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью, графитовый монохроматор, максимальный угол $2\theta = 50^\circ$). Поглощение учтено экспериментально по кривой азимутального сканирования, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 11,87 \text{ см}^{-1}$. Кристаллы отнесены к моноклинной сингонии, имеют следующие размеры элементарной ячейки: $a = 50,087(11)$, $b = 9,613(2)$; $c = 23,708(8) \text{ \AA}$, $\beta = 116,51(2)^\circ$; $V = 10215 \text{ \AA}^3$, $Z = 18$; $d_{\text{выч}} = 1,355 \text{ г/см}^3$. Пространственная группа $C2/c$ установлена из анализа погасаний в массиве F_{hkl} и подтверждена последующими расчетами. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-86 [2] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-93 [3]. Все атомы водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательное значение фактора расходимости R (с учетом атомов H) по независимым 5156 F_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$ равно 0,0466 (при 495 уточняемых параметрах). Соответствующие ему значения позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов приведены в табл. 1, а основные межатомные расстояния и углы — в табл. 2. Таблицы координат атомов водорода и анизотропных тепловых параметров, а также таблица структурных факторов могут быть получены у авторов.

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов ($\times 10^{-4}$) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) в структуре $\{\text{Cd}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{NCS}_2)_2\}_2$

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cd(1)	134(1)	867(1)	4522(1)	50(1)	C(42)	536(5)	-498(17)	2683(6)	208(11)
Cd(2)	2231(1)	1522(1)	4266(1)	77(1)	C(52)	1104(2)	414(11)	4238(4)	59(3)
S(1)	212(1)	1305(2)	5746(1)	46(1)	C(62)	1323(3)	1231(15)	4786(6)	79(4)
S(2)	-235(1)	2686(3)	4587(1)	52(1)	C(72)	1378(3)	2647(17)	4612(7)	11(5)
S(3)	262(1)	1753(3)	3638(1)	58(1)	C(82)	1612(3)	482(19)	5141(7)	12(5)
S(4)	665(1)	85(3)	4747(1)	64(1)	C(3)	2697(2)	-23(11)	5451(5)	55(3)
S(5)	2828(1)	1286(3)	5137(1)	74(1)	N(3)	2872(2)	-699(9)	5975(4)	52(2)
S(6)	2327(1)	-482(4)	5037(2)	97(1)	C(13)	3181(2)	-306(16)	6346(6)	81(4)
S(7)	1695(1)	747(4)	3399(1)	81(1)	C(23)	3405(3)	-1284(20)	6316(7)	136(7)
S(8)	2176(1)	2021(3)	3167(1)	79(1)	C(33)	3712(3)	-803(22)	6724(7)	187(8)
C(1)	-56(2)	2586(9)	5386(4)	41(2)	C(43)	3362(4)	-1812(19)	5708(9)	173(8)
N(1)	-117(2)	3497(8)	5737(3)	40(2)	C(53)	2770(3)	-1859(14)	6222(5)	80(4)
C(11)	-324(2)	4652(10)	5452(4)	50(3)	C(63)	2709(5)	-1612(19)	6746(10)	138(7)
C(21)	-652(2)	4307(12)	5212(5)	55(3)	C(73)	2489(5)	-551(20)	6689(8)	169(7)
C(31)	-831(2)	5557(14)	4859(6)	87(4)	C(83)	2622(4)	-2928(16)	6995(7)	143(6)
C(41)	-739(3)	3860(16)	5722(6)	90(4)	C(4)	1822(2)	1340(10)	2883(5)	57(3)
C(51)	39(2)	3524(11)	6437(4)	47(3)	N(4)	1652(2)	1250(9)	2257(4)	59(2)
C(61)	287(2)	4599(11)	6725(4)	52(3)	C(14)	1734(3)	1905(13)	1801(4)	77(4)
C(71)	392(3)	4640(16)	7430(5)	89(4)	C(24)	1615(5)	3334(22)	1590(12)	192(10)
C(81)	539(2)	4377(12)	6568(5)	60(3)	C(34)	1403(6)	4007(18)	1741(9)	212(11)
C(2)	604(2)	962(9)	4061(4)	41(2)	C(44)	1706(4)	3868(18)	1106(8)	182(8)
N(2)	816(2)	1025(8)	3874(3)	42(2)	C(54)	1369(2)	559(13)	2000(5)	80(4)
C(12)	767(2)	1659(11)	3282(4)	53(3)	C(64)	1370(4)	-923(20)	1801(13)	198(11)
C(22)	705(4)	720(14)	2736(5)	95(4)	C(74)	1063(4)	-1551(20)	1595(10)	226(11)
C(32)	637(4)	1512(15)	2134(5)	88(4)	C(84)	1581(4)	-1622(17)	1681(9)	167(7)

Т а б л и ц а 2

Основные межзатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град) в структуре
 $\{\text{Cd}[i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2]_2\}$

Связь	d/ω	Связь	d/ω
1	2	3	4
Cd(1)—S(4)	2,579(3)	C(61)—C(71)	1,51(1)
Cd(1)—S(2)	2,597(3)	C(2)—N(2)	1,32(1)
Cd(1)—S(3)	2,594(3)	N(2)—C(52)	1,44(1)
Cd(1)—S(1)	2,604(3)	N(2)—C(12)	1,45(1)
Cd(1)—S(1)	2,781(3)	C(12)—C(22)	1,49(1)
Cd(2)—S(8)	2,542(3)	C(22)—C(42)	1,42(1)
Cd(2)—S(6)	2,549(3)	C(22)—C(32)	1,52(1)
Cd(2)—S(5)	2,628(3)	C(52)—C(62)	1,50(1)
Cd(2)—S(7)	2,656(3)	C(62)—C(72)	1,48(2)
Cd(2)—S(5)	2,784(3)	C(62)—C(82)	1,50(1)
S(1)—C(1)	1,738(9)	C(3)—N(3)	1,33(1)
S(1)—Cd(1)	2,604(3)	N(3)—C(13)	1,45(1)
S(2)—C(1)	1,700(9)	N(3)—C(53)	1,45(1)
S(3)—C(2)	1,729(9)	C(13)—C(23)	1,49(2)
S(4)—C(2)	1,734(9)	C(23)—C(43)	1,45(1)
S(5)—C(3)	1,74(1)	C(23)—C(33)	1,48(2)
S(5)—Cd(2)	2,628(3)	C(53)—C(63)	1,43(2)
S(6)—C(3)	1,722(9)	C(63)—C(73)	1,46(2)
S(7)—C(4)	1,71(1)	C(63)—C(83)	1,54(2)
S(8)—C(4)	1,72(1)	C(4)—N(4)	1,34(1)
C(1)—N(1)	1,34(1)	N(4)—C(54)	1,43(1)
N(1)—C(11)	1,46(1)	N(4)—C(14)	1,46(1)
N(1)—C(51)	1,49(1)	C(14)—C(24)	1,49(2)
C(11)—C(21)	1,52(1)	C(24)—C(34)	1,42(2)
C(21)—C(31)	1,51(1)	C(24)—C(44)	1,50(2)
C(21)—C(41)	1,52(1)	C(54)—C(64)	1,50(2)
C(51)—C(61)	1,52(1)	C(64)—C(84)	1,39(1)
C(61)—C(81)	1,48(1)	C(64)—C(74)	1,52(2)
S(4)—Cd(1)—S(2)	151,47(9)	C(81)—C(61)—C(51)	113,9(8)
S(4)—Cd(1)—S(3)	70,08(8)	C(71)—C(61)—C(51)	109,0(9)
S(2)—Cd(1)—S(3)	105,35(9)	N(2)—C(2)—S(4)	120,4(7)
S(4)—Cd(1)—S(1)	109,19(9)	N(2)—C(2)—S(3)	121,4(7)
S(2)—Cd(1)—S(1)	98,12(8)	S(4)—C(2)—S(3)	118,1(5)
S(3)—Cd(1)—S(1)	116,31(9)	C(2)—N(2)—C(52)	121,5(8)
S(4)—Cd(1)—S(1)	100,23(9)	C(2)—N(2)—C(12)	122,1(8)
S(2)—Cd(1)—S(1)	66,96(7)	C(52)—N(2)—C(12)	116,4(8)
S(3)—Cd(1)—S(1)	145,42(9)	N(2)—C(12)—C(22)	117,8(9)
S(1)—Cd(1)—S(1)	98,26(7)	C(42)—C(22)—C(12)	117(1)
S(8)—Cd(2)—S(6)	141,0(1)	C(42)—C(22)—C(32)	117(1)
S(8)—Cd(2)—S(5)	114,5(1)	C(12)—C(22)—C(32)	112(1)
S(6)—Cd(2)—S(5)	104,5(1)	N(2)—C(52)—C(62)	117,2(9)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4
S(8)—Cd(2)—S(7)	69,49(9)	C(72)—C(62)—C(82)	110(1)
S(6)—Cd(2)—S(7)	98,4(1)	C(72)—C(62)—C(52)	113(1)
S(5)—Cd(2)—S(7)	108,9(1)	C(82)—C(62)—C(52)	112(1)
S(8)—Cd(2)—S(5)	111,4(1)	N(3)—C(3)—S(6)	120,0(8)
S(8)—Cd(2)—S(5)	67,07(9)	N(3)—C(3)—S(5)	122,6(7)
S(5)—Cd(2)—S(5)	90,44(9)	S(6)—C(3)—S(5)	117,4(6)
S(7)—Cd(2)—S(5)	158,6(1)	C(3)—N(3)—C(13)	121(1)
C(1)—S(1)—Cd(1)	99,5(3)	C(3)—N(3)—C(53)	123,4(9)
C(1)—S(1)—Cd(1)	83,0(3)	C(13)—N(3)—C(53)	115(1)
Cd(1)—S(1)—Cd(1)	81,74(7)	N(3)—C(13)—C(23)	115(1)
C(1)—S(2)—Cd(1)	89,6(3)	C(43)—C(23)—C(13)	119(1)
C(2)—S(3)—Cd(1)	85,7(3)	C(43)—C(23)—C(33)	114(1)
C(2)—S(4)—Cd(1)	86,1(3)	C(13)—C(23)—C(33)	111(2)
C(3)—S(5)—Cd(2)	101,3(3)	C(63)—C(53)—N(3)	118(1)
C(3)—S(5)—Cd(2)	83,6(3)	C(53)—C(63)—C(73)	119(2)
Cd(2)—S(5)—Cd(2)	89,56(9)	C(53)—C(63)—C(83)	114(2)
C(3)—S(6)—Cd(2)	91,5(4)	C(73)—C(63)—C(83)	106(1)
C(4)—S(7)—Cd(2)	83,7(3)	N(4)—C(4)—S(7)	120,9(7)
C(4)—S(8)—Cd(2)	87,1(4)	N(4)—C(4)—S(8)	119,4(8)
N(1)—C(1)—S(2)	120,4(7)	S(7)—C(4)—S(8)	119,7(6)
N(1)—C(1)—S(1)	120,1(7)	C(4)—N(4)—C(54)	121,4(9)
S(2)—C(1)—S(1)	119,5(5)	C(4)—N(4)—C(14)	122,8(9)
C(1)—N(1)—C(11)	121,5(7)	C(54)—N(4)—C(14)	115,8(9)
C(1)—N(1)—C(51)	123,6(8)	N(4)—C(14)—C(24)	116(1)
C(11)—N(1)—C(51)	114,5(8)	C(34)—C(24)—C(14)	124(1)
N(1)—C(11)—C(21)	115,6(8)	C(34)—C(24)—C(44)	124(2)
C(31)—C(21)—C(11)	108,0(9)	C(14)—C(24)—C(44)	111(1)
C(31)—C(21)—C(41)	111(1)	N(4)—C(54)—C(64)	115(1)
C(11)—C(21)—C(41)	114,2(9)	C(84)—C(64)—C(54)	129(1)
N(1)—C(51)—C(61)	115,5(7)	C(84)—C(64)—C(74)	120(1)
C(81)—C(61)—C(71)	111,3(9)	C(54)—C(64)—C(74)	109(1)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура построена из кристаллографически независимых симметричных димеров двух типов, в которых центральные атомы Cd(1) и Cd(2) имеют КЧ=5 (рис. 1). Для Cd(1) координационный полиэдр — тетрагональная пирамида из атомов S(1), S(2), S(3), S(4) бидентатно-циклических групп в ее основании и атома S'(1) тридентатного мостиково-циклического лиганда в аксиальной позиции. Максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости основания пирамиды наблюдается у атома S(1) и равно 0,104 Å, атом Cd(1) отстоит от этой плоскости на 0,717 Å. При анализе координационного окружения Cd(2) были рассмотрены два варианта полиэдров: тетрагональная пирамида из атомов S(5), S(6), S(7), S(8) в основании пирамиды с апикальным атомом S'(5) в первом варианте и тригональная бипирамида из атомов Cd(2), S'(5), S(6), S(8) в экваториальной плос-

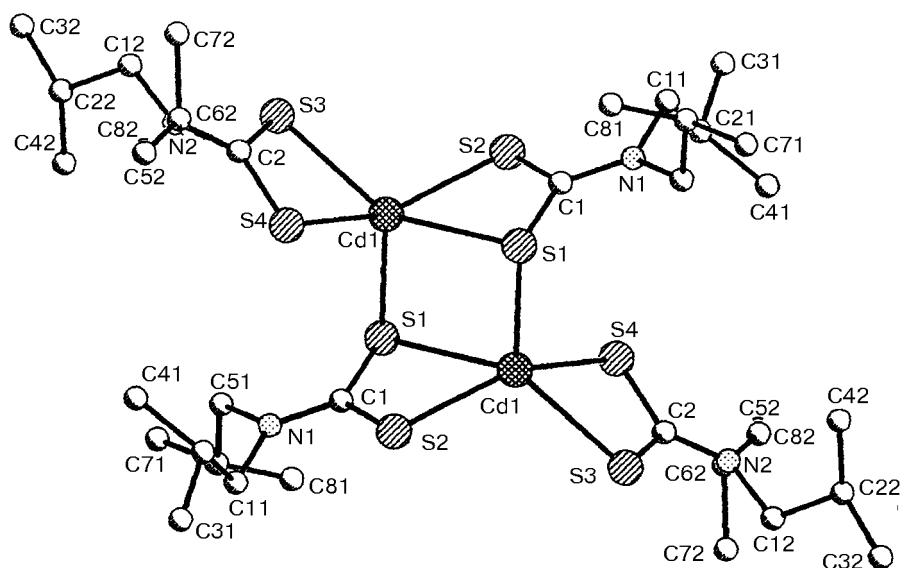


Рис. 1. Строение димера $[\text{Cd}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_2]_2$.

Нумерация атомов приведена в соответствии с табличными, атомы водорода не приведены

кости и атомами S(5) и S(7) в аксиальных позициях во втором. При расчетах первого варианта были получены значительные отклонения от средневквдратичной плоскости основания пирамиды, а именно для атомов S(8) 0,296 Å и S(5) 0,527 Å. Поэтому более корректно рассматривать форму полиэдра как тригональную бипирамиду. В этом случае максимальное отклонение от средневквдратичной плоскости, проведенной через атомы Cd(2)S'(5)S(6)S(8), составляет 0,003 Å для Cd(2), остальные атомы S(6), S(8) отклонены на 0,001 Å, а S'(5) на 0,007 Å. Атомы S(7) и S(5) удалены от экваториальной плоскости бипирамиды на 2,431 и 2,550 Å соответственно. Таким образом, координационный полиэдр в димере Cd(2) предпочтительно считать тригональной бипирамидой. Расстояния Cd(1)—Cd'(1) 3,526(1) Å, Cd(2)—Cd'(2) 3,813(1) Å.

Во всех четырех хелатных металлоциклах CdS_2C были рассчитаны двугранные углы между плоскостями S—Cd—S и S—C—S, при этом в металлоциклах Cd(1) эти углы равны 10,8 и 1,6°, а при Cd(2) эти углы составляют 8,0 и 0,2°. Таким образом, один из металлоциклов каждой молекулы практически плоский, в то время как другой заметно изогнут по линии S—S.

Внутри каждого димера (как наглядно видно на рис. 1) образуется восьмичленное кольцо из двух атомов Cd, четырех атомов S и двух атомов C; кольцо имеет конформацию "кресла". Аналогичная конформация была отмечена для димера Hg в структуре комплекса [4].

Расстояния Cd—S в хелатных циклах неравноценны: так, Cd(1)—S(1) и Cd(1)—S(2) равны 2,781(3) и 2,597(3) Å, в то время как Cd(1)—S(3) и Cd(1)—S(4) приблизительно одинаковы — 2,594(3) и 2,579(3) Å; во втором димере расстояния Cd(2)—S также различаются (2,551—2,783 Å), но средние их значения практически одинаковы: 2,631 Å в первом и 2,632 Å во втором димере. Аналогичные расстояния Cd—S наблюдались в комплексе $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$ [5].

В целом строение комплекса $[\text{Cd}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_2]_2$ подобно таковым в известных в литературе комплексах [4—8]. Однако в исследуемом соединении имеются существенные отличия в способе упаковки молекул димеров. Так, в настоящем

комплексе димеры располагаются параллельно плоскости (100) при $x = 1/4 \cdot n$ ($n = 1, 2, 3$), причем наблюдается чередование слоев, содержащих димеры Cd(1), со слоями Cd(2)-димеров, что хорошо видно на рис. 2. Все расстояния между димерами находятся на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий, причем внутри одного слоя минимальные контакты C(41)—C(71) 4,00(2) Å, C(42)—C(71) 4,04(1) Å, в то время как между соседними — минимальные контакты составляют C(62)—C(64) 3,881(1) Å.

Сравнение термических свойств $[\text{Cd}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_2]_2$ и $[\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]_2$ показывает, что введение более разветвленного заместителя (*i*-Bu) вызывает резкое снижение температуры плавления хелата (172 и 250°C соответственно). В связи с этим области количественной потери массы по данным термогравиметрии в вакууме хотя и близки по температурам (140 — 200 и 120 — 220°C соответственно), но характеризуют различные процессы: тв—газ для $[\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2]_2$ тв—ж—газ для $[\text{Cd}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_2]_2$. Существенным отличием обоих соединений является также их различная термическая устойчивость в жидком состоянии: температуры начала разложения на воздухе составляют 260 и 300°C, т.е. температурный интервал устойчивости для $\text{Cd}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_2$ в жидком состоянии составляет ~90°, а для $\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$ — только 50°. Полученные данные показывают, что поиск взаимосвязи строения комплексных соединений и их термических свойств требует накопления большой экспериментальной базы, содержащей ряды соединений как по органическим заместителям, так и по подгруппам металлов.

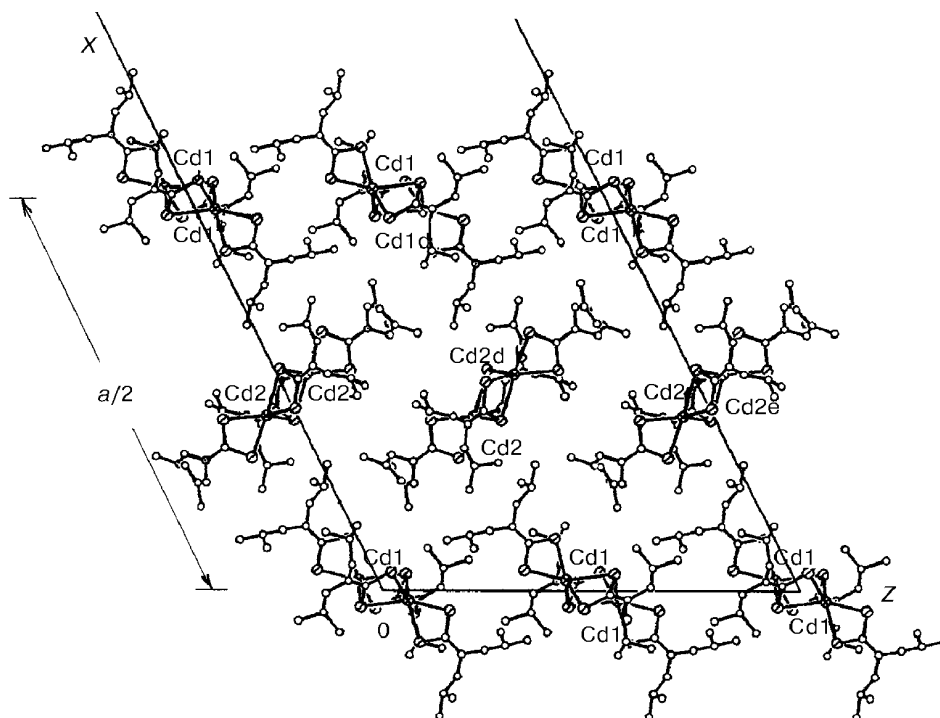


Рис. 2. Проекция половины ячейки структуры комплекса $[\text{Cd}(i\text{-Bu}_2\text{NCS}_2)_2]_2$ вдоль оси b . Димеры Cd(1) располагаются в слоях при $x = 0$ и 0,5, а димеры Cd(2) — при $x = 0,25$ и 0,75

Авторы выражают искреннюю благодарность С.В. Ларионову за постоянный интерес к работе и ценные замечания в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Друзь Б.Л., Евтухов Ю.Н., Рахлин М.Я. // *Металлоорганическая химия*. 5. – 1988. – **1**, № 3. – С. 645 – 651.
2. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 1990. – **A46**. – P. 467.
3. *Sheldrick G.M.* // *Ibid.* – 1993. – **A49**. (Suppl). – P. 53.
4. *Hitoshi I.* // *Ibid.* – 1973. – **B29**. – P. 2115 – 2124.
5. *Шугам Е.А., Агре В.М.* // *Кристаллография*. – 1968. – **13**, № 2. – С. 253 – 257.
6. *Bonamico M., Dessy G., Mariani C. et al.* // *Acta Crystallogr.* – 1965. – **19**, N 4. – P. 619 – 626.
7. *Bonamico M., Dessy G., Mugnoli A. et al.* // *Ibid.* – N 6. – P. 886 – 897.
8. *Bonamico M., Mazzone G., Vaciago A., Zambonelli L.* // *Ibid.* – P. 898 – 909.

Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3
Новосибирск 630090

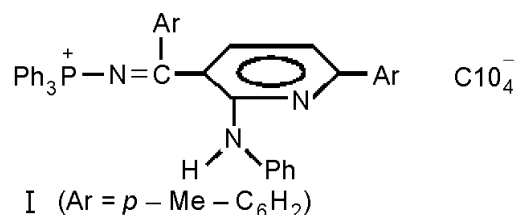
Статья поступила
19 июня 1998 г.

УДК 548.737

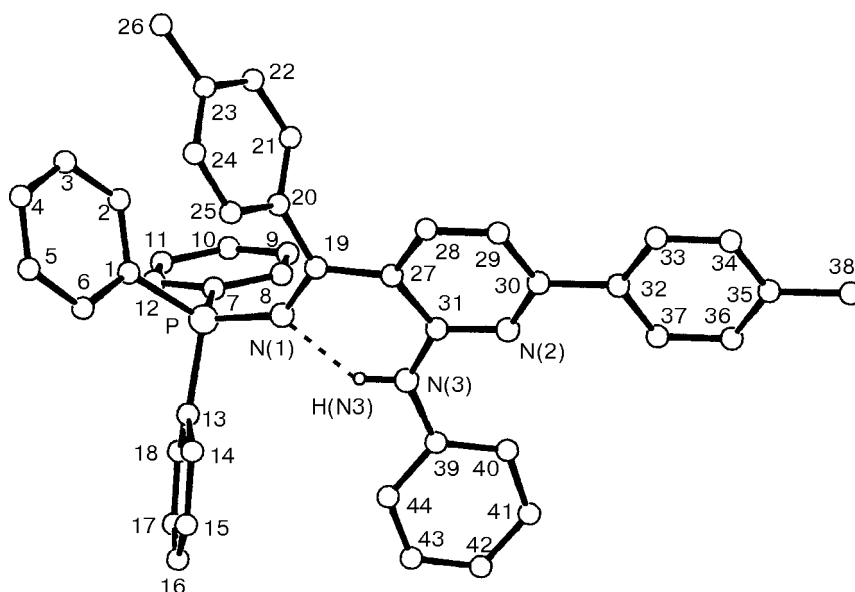
А.Н. Чернега

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРХЛОРАТА
N-ТРИФЕНИЛФОСФОНИЙМИНА (4-МЕТИЛФЕНИЛ)-3-[2-(N-ФЕНИЛАМИНО)-6-(4-
МЕТИЛФЕНИЛ)]ПИРИДИЛКЕТОНА

Как часть проводимых нами систематических исследований особенностей строения ациклических фосфониевых солей [1—8] выполнено рентгеноструктурное исследование недавно синтезированного [9] перхлората N-трифенилфосфониймина (4-метилфенил)-3-[2-(N-фениламино)-6-(4-метилфенил)]пиридилкетона (I). Отметим, что в отличие от катионов типа $\text{Ar}_3\text{P}^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Ar}, \text{Alk}, \text{Hlg}$), строение которых достаточно хорошо изучено, данные о пространственной структуре катионов $\text{Ar}_3\text{P}^+\text{N}=\text{CR}_2$ крайне ограничены [10].



Общий вид катиона I и его основные геометрические параметры приведены на рисунке. Конфигурация связей атома P — заметно искаженный тетраэдр (валентные углы при этом атоме варьируют в широком интервале значений 101,5 — 120,1(4)°). Следует отметить, что в отличие от аминфосфониевых катио-



Общий вид молекулы I с нумерацией атомов.

Основные геометрические параметры: P—N(1) 1,634(3), P—C(1) 1,795(3), P—C(7) 1,787(3), P—C(13) 1,797(3), N(1)—C(19) 1,307(4), N(2)—C(30) 1,332(4), N(2)—C(31) 1,336(4), C(19)—C(20) 1,495(4), C(19)—C(27) 1,447(4), C(30)—C(32) 1,483(4) Å, N(1)PC(1) 120,1(1), N(1)PC(7) 107,2(1), N(1)PC(13) 101,5(1), C(1)PC(7) 108,1(2), C(1)PC(13) 110,6(2), C(7)PC(13) 108,8(2), PN(1)C(19) 135,4(2), C(31)N(3)C(39) 131,3(3)°

нов $(R_2N)_3P^+X^-$ [7, 11 — 13], в которых наблюдается существенное укорочение связей P—N по сравнению с электронейтральными молекулами $(R_2N)_3P=X$, в катионе I связи P—C имеют практически ту же длину, что и в иминофосфоранах $Ph_3P=NR$ [14]. Система связей N(1)C(19)C(27)—37)N(2) в катионе I приблизительно плоская (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости не превышают 0,151(4) Å. Атомы P и N(3) выходят из этой плоскости на 0,398(1) и – 0,194(4) Å соответственно (торсионные углы PN(1)C(19)C(20) и N(3)C(31)C(27)C(19) составляют 12,4(7) и –7,2(7)°. Бензольные кольца C(20 — 25) и C(39 — 44) образуют с этой плоскостью двугранные углы 71,4(1) и 25,3(3)°. Атом N(3) имеет плоскотригональную конфигурацию связей (сумма валентных углов составляет 358(4)°). Группировка N(3)C(31)C(39) образует с плоскостями N(2)C(27 — 31) и C(39 — 44) двугранные углы 9,5 и 25,7°. Такая молекулярная конформация благоприятна для сопряжения между неподеленной электронной парой атома N(3) и π -системами соседних с этим атомом ароматических циклов. Действительно, связи N(3)—C(31) 1,354(4) Å и N(3)—C(39) 1,413(5) Å существенно укорочены по сравнению со значением 1,45 Å, характерным для "чисто одинарных" связей типа $N(sp^2)—C(sp^2)$ [15]. Особенностью строения катиона I является наличие внутримолекулярной водородной связи N(3)—H(N)...N(1), замыкающей 6-членный цикл. Геометрические параметры этой H-связи следующие: N(1)...N(3) 2,660(4), N(3)—H(N) 0,89(4), N(1)...H(N) 1,91(4) Å, N(3)—H(N)...N(1) 141(3)°. Следует отметить, что расстояние N(1)...N(3) заметно короче среднестатистического для связей типа N—H...N значения 2,98 Å [16], что, по-видимому, указывает на прочность H-связи в катионе I.

Основные кристаллографические данные: $C_{44}H_{38}ClN_3O_4P$, $M = 739,2$, монокл., $a = 11,660(9)$, $b = 20,388(7)$, $c = 16,161(6)$ Å, $\beta = 100,95(5)^\circ$, $V = 3771,9$ Å³, $Z = 4$, $d_c = 1,30$ г/см³, пр.гр. $P2_1/c$, $\mu = 16,8$ см⁻¹, $F(000) = 1548$. Рентгенодифракционный

эксперимент проведен при 18 °С на автоматическом дифрактометре CAD-4 ENRAF-NONIUS ($\lambda\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор, отношение скоростей сканирования $\omega/2\theta = 1,2$, $\theta_{\text{max}} = 58^\circ$, 5405 отражений, из них 5240 независимых). По методу азимутального сканирования [17] была введена поправка на поглощение в кристалле. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропном полноматричном приближении. Все атомы Н выявлены объективно из разностных карт электронной плотности и включены в расчет с фиксированными позиционными и тепловыми параметрами. Лишь атом Н(N3), участвующий в образовании водородной связи, был уточнен изотропно. В структурных расчетах использовано 4060 отражений с $I \geq 3\sigma(I)$ (единичная весовая схема, 482 уточняемых параметра, число отражений на параметр 8,4). Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,064$ и $R_w = 0,067$. Все расчеты выполнены на ЭВМ PDP-11/23+ с использованием комплекса программ SDP-PLUS [18]. Координаты атомов приведены в таблице.

Автор выражает благодарность профессору В.Д. Романенко (Университет Поля Сабатье, Тулуза, Франция) за предоставление кристаллов соединения I для рентгеноструктурного исследования.

Координаты атомов

Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
1	2	3	4	5	6	7	8
C1	0,3164(2)	0,23396(7)	0,44629(9)	C(19)	0,1166(4)	0,0588(2)	0,1650(3)
P	0,0464(1)	0,02665(6)	0,31115(7)	C(20)	0,0318(4)	0,1134(2)	0,1391(3)
O(1)	0,2618(5)	0,2154(2)	0,3634(3)	C(21)	-0,0657(4)	0,1026(2)	0,0771(3)
O(2)	0,2764(6)	0,2021(4)	0,5083(3)	C(22)	-0,1482(4)	0,1513(3)	0,0564(3)
O(3)	0,3494(9)	0,2965(3)	0,4505(5)	C(23)	-0,1342(4)	0,2118(3)	0,0949(3)
O(4)	0,4335(7)	0,2029(5)	0,4551(5)	C(24)	-0,0350(5)	0,2230(2)	0,1548(4)
N(1)	0,1247(3)	0,0290(2)	0,2374(2)	C(25)	0,0485(4)	0,1744(2)	0,1778(3)
N(2)	0,3235(3)	-0,0379(2)	0,0584(2)	C(26)	-0,2292(6)	0,2635(3)	0,0750(5)
N(3)	0,2806(3)	-0,0515(2)	0,1911(2)	C(27)	0,1901(4)	0,0385(2)	0,1068(3)
C(1)	-0,0387(4)	0,0967(2)	0,3296(3)	C(28)	0,1908(4)	0,0759(2)	0,0333(3)
C(2)	-0,1492(4)	0,1060(3)	0,2786(3)	C(29)	0,2546(4)	0,0562(2)	-0,0248(3)
C(3)	-0,2120(4)	0,1621(3)	0,2875(4)	C(30)	0,3184(4)	-0,0025(2)	-0,0114(3)
C(4)	-0,1661(5)	0,2085(3)	0,3467(4)	C(31)	0,2658(4)	-0,0177(2)	0,1177(3)
C(5)	-0,0566(5)	0,2001(3)	0,3980(4)	C(32)	0,3815(4)	-0,0290(2)	-0,0756(3)
C(6)	0,0074(4)	0,1435(3)	0,3902(3)	C(33)	0,3797(4)	0,0034(3)	-0,1521(3)
C(7)	-0,0496(4)	-0,0421(2)	0,2894(3)	C(34)	0,4388(4)	-0,0225(3)	-0,2114(3)
C(8)	-0,0391(4)	-0,0864(3)	0,2256(3)	C(35)	0,5013(4)	-0,0807(3)	-0,1968(3)
C(9)	-0,1117(5)	-0,1412(3)	0,2129(4)	C(36)	0,5040(4)	-0,1125(3)	-0,1209(3)
C(10)	-0,1918(5)	-0,1524(3)	0,2631(4)	C(37)	0,4450(4)	-0,0874(3)	-0,0607(3)
C(11)	-0,2024(5)	-0,1094(3)	0,3272(4)	C(38)	0,5651(5)	-0,1087(3)	-0,2628(3)
C(12)	-0,1322(5)	-0,0533(3)	0,3396(3)	C(39)	0,3575(4)	-0,1032(2)	0,2224(3)
C(13)	0,1556(4)	0,0087(2)	0,4027(3)	C(40)	0,4048(5)	-0,1474(3)	0,1727(3)
C(14)	0,2521(4)	0,0499(3)	0,4214(3)	C(41)	0,4803(5)	-0,1960(3)	0,2119(4)
C(15)	0,3433(4)	0,0345(3)	0,4881(3)	C(42)	0,5076(5)	-0,2007(3)	0,2994(4)
C(16)	0,3379(5)	-0,0219(3)	0,5337(3)	C(43)	0,4597(5)	-0,1574(3)	0,3473(3)
C(17)	0,2419(5)	-0,0626(3)	0,5154(3)	C(44)	0,3845(5)	-0,1086(3)	0,3096(3)
C(18)	0,1505(4)	-0,0478(3)	0,4499(3)	H(N3)	0,245(4)	-0,032(2)	0,229(3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казанкова М.А., Родионов И.Л., Луценко И.Ф. и др. // Журн. общей химии. – 1987. – **57**, № 11. – С. 2482 – 2490.
2. Чернега А.Н., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. и др. // Там же. – 1988. – **58**, № 2. – С. 284 – 291.
3. Чернега А.Н., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т. и др. // Там же. – № 10. – С. 2219 – 2226.
4. Маковецкий Ю.П., Феценко Н.Г., Чернега А.Н. и др. // Там же. – 1991. – **61**, № 5. – С. 1075 – 1079.
5. Феценко Н.Г., Мирошниченко В.В., Чернега А.Н., Юрченко Р.И. // Там же. – 1994. – **64**, № 2. – С. 225 – 238.
6. Броварец В.С., Выджек Р.Н., Чернега А.Н., Драч Б.С. // Там же. – 1995. – **65**, № 6. – С. 955 – 960.
7. Chernega A.N., Kolomeitsev A.A., Yagupolskij Yu.L. et al. // J. Fluor. Chem. – 1995. – **70**, N 3. – P. 281 – 286.
8. Tolmachev A.A., Konovets A.I., Kostyuk A.N. et al. // Heteroatom. Chem. – 1998. – **9**, N 1. – P. 41 – 49.
9. Mazierez M.-R., Fialon M.-P., Payrastra C. et al. // Phosph., Sulfur and Siliccon. – 1996. – **109**, N 1/4. – P. 621 – 624.
10. Reck R., Zsolnai L., Huttner G. et al. // Chem. Ber. – 1982. – **115**, N 9. – S. 2981 – 2996.
11. Schmidbauer H., Pichl R., Muller G. // Z. Naturforsch., sec. B. – 1986. – **41**, N 3. – S. 395 – 397.
12. Romming C., Songstad J. // Acta Chem. Scand., sec. A. – 1980. – **34**, N 9. – P. 631 – 637.
13. Schwesinger R., Willaredt J., Schlemper H. et al. // Chem. Ber. – 1994. – **127**, N 12. – S. 2435 – 2454.
14. Наумов В.А., Вилков Л.В. Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. – М.: Наука, 1986. – С. 122 – 126.
15. Burke-Laing M., Laing M. // Acta Crystallogr., sec. B. – 1976. – **32**, N 12. – P. 3216 – 3224.
16. Kuleshova L.N., Zorky P.M. // Ibid. – 1981. – **37**, N 7. – P. 1363 – 1366.
17. North A.C.T., Philips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr., sec. A. – 1968. – **24**, N 3. – P. 351 – 359.
18. Frenz B.A. Computing in crystallography/ Ed. H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, G.C. Bassi. – Delft: Delft Univ. Press, 1978. – P. 64 – 71.

Институт органической химии
Национальной АН Украины
Киев
E-mail: iochkiev@sovam.com

Статья поступила
7 июля 1998 г.