

Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии

Ю.В.Зефиров, П.М.Зоркий

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
117907 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 954–1279*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 932–8846*

Обзор является продолжением исследований авторов, посвященных многообразным применениям ван-дер-ваальсовых радиусов (ВР) в разных областях химии, особенно в кристаллохимии и стереохимии. Анализ литературы показал, что чаще всего и наиболее эффективно системы ВР используются при обсуждении конформации молекул, хотя их источником в основном является анализ межмолекулярных контактов. В обзоре освещены как ставшие уже традиционными применения ВР, так и некоторые новые аспекты, в том числе геометрическое моделирование химических реакций и новые типы специфических межмолекулярных взаимодействий. Библиография — 149 ссылок.

Оглавление

I. Введение	446
II. Нормальные межмолекулярные контакты	448
III. Сокращенные межмолекулярные контакты	449
IV. Конформации молекул	451
V. Физико-химические свойства веществ	455
VI. Химические реакции	456

I. Введение

В первый обзор применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии, появившийся в 1989 г.,¹ вошли материалы, опубликованные с 1930-х годов до 1988 г. Однако по разным причинам некоторые интересные и важные работы, особенно вышедшие во второй половине 1987 г., когда обзор уже был написан, не нашли в нем отражения. В последние годы поток сведений об использовании ВР непрерывно расширялся, расширилась и область их применения. Аппарат ВР в силу его универсальности, простоты и наглядности целесообразно применять для быстрых качественных оценок, а часто и для окончательного решения многих практически важных вопросов, хотя тонкие особенности кристаллических структур и конформаций сложных молекул, как мы отмечали ранее, лучше выявляются и объясняются с помощью таких средств, как молекулярные орбитали, энергетические расчеты с использованием атом-атомных потенциалов и др.

Эти обстоятельства побудили нас продолжить критический анализ использования ВР в химии, что и привело к созданию настоящего обзора. И на этот раз мы не можем считать, что проделанная работа исчерпывает тему, хотя

собранная и изложенная нами информация весьма обширна. По сравнению с предыдущим (см.¹), тематика настоящего обзора во многом изменилась. Во-первых, намного расширен раздел «Конформации молекул», что соответствует значительно большему месту, отводимому в структурных работах описанию строения молекул (по сравнению с описанием их укладки в кристаллах) и для анализа влияния строения молекул на реакционную способность соединений. Во-вторых, в настоящем обзоре приведены новые способы применения ВР, а также отмечены многие не обсуждавшиеся ранее ситуации, показывающие, в частности, как стерические эффекты не только растягивают валентные связи, но и иницируют укорочение последних, и как эти эффекты в одних частях молекулы приводят к принудительному сближению валентно не связанных атомов в других частях той же молекулы, что способствует при благоприятных условиях возникновению валентной связи. В-третьих, более полно освещены некоторые ставшие уже традиционными способы применения ВР и результаты исследований, не нашедшие достаточно полного отражения в обзоре¹, в том числе геометрическое моделирование химических реакций, новые типы специфических взаимодействий, некоторые новые типы водородных связей и т.д. Поскольку число работ, в которых используются ВР, очень велико и постоянно растет, мы не можем претендовать на полный охват этого материала — он представлен выборочно, мы стремились, однако, к тому, чтобы эта выборка была репрезентативной и правильно иллюстрировала методологические аспекты проблемы (корректное применение оптимальных значений ВР). Для этого оказалось достаточным осветить в первую очередь работы отечественных исследователей. Следует отметить, что продуктивные применения ВР в отечественных работах встречаются чаще, чем в зарубежных, и это не случайно. Именно в нашей стране усилиями А.И.Китайгородского и других ученых сформиро-

Ю.В.Зефиров. Научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Института общей и неорганической химии РАН. Область научных интересов: ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение, межмолекулярные взаимодействия.

П.М.Зоркий. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией кристаллохимии химического факультета МГУ. Область научных интересов: общая и органическая кристаллохимия.

Дата поступления 4 октября 1994 г.

Длина обычных и сокращенных атом-атомных межмолекулярных контактов, Å

Контакт	$2\sqrt{R_i R_j}$	d_{ij}	Контакт	$2\sqrt{R_i R_j}$	d_{ij}
C...C	3.42	3.27	O...Br	3.19	3.04
C...H	2.82	2.52	O...I	3.32	3.17
C...N	3.20	3.05	S...S	3.68	3.53
C...O	2.97	2.82	S...H	2.92	2.62
C...S	3.55	3.40	S...F	3.21	3.06
C...F	3.09	2.94	S...Cl	3.74	3.59
C...Cl	3.60	3.45	S...Br	3.81	3.66
C...Br	3.67	3.52	S...I	3.97	3.82
C...I	3.82	3.67	F...F	2.80	2.65
N...N	3.00	2.85	F...H	2.54	2.24
N...H	2.64	2.34	F...Cl	3.26	3.11
N...O	2.78	2.63	F...Br	3.32	3.17
N...S	3.22	3.17	F...I	3.46	3.31
N...F	2.90	2.75	Cl...Cl	3.80	3.65
N...Cl	3.38	3.23	Cl...H	2.97	2.67
N...Br	3.44	3.29	Cl...Br	3.87	3.72
N...I	3.58	3.43	Cl...I	4.03	3.88
O...O ^a	2.58	2.43	Br...Br	3.94	3.79
Br...H	3.02	2.72	Br...I	4.11	3.96
O...H	2.45	2.15	I...I	4.29	4.14
O...S	3.08	2.93	I...H	3.14	2.84
O...F	2.69	2.54	H...H	2.31	2.01
O...Cl	3.13	2.98			

Примечание. $2\sqrt{R_i R_j}$ — средняя длина нормального ван-дер-ваальсова контакта, d_{ij} — граница между укороченными (при ван-дер-ваальсовом взаимодействии) и сокращенными контактами или, говоря иначе, между обычными ван-дер-ваальсовыми и специфическими взаимодействиями.

^a См. раздел II.

валась органическая кристаллохимия и как ее часть — аппарат ВР.

Чаще всего ВР используются для обнаружения сокращенных (или укороченных) контактов валентно не связанных атомов; эти контакты могут быть как меж- так и внутримолекулярными. При определении величины сокращения контактов важна точка отсчета. И если длина контакта близка к этой точке, будь то сумма ВР или их удвоенное среднее геометрическое $2\sqrt{R_i R_j}$, выбор величины, от которой ведется отсчет, приобретает важное значение. В наших работах для определения наиболее вероятной длины опорных контактов разноименных атомов (при использовании среднестатистических значений ВР, см. ниже) предпочтение отдается удвоенному среднему геометрическому. Вместе с тем при изложении литературного материала мы вслед за авторами анализируемых работ используем сравнение длины атом-атомных контактов с суммой ВР. При этом, как правило, не возникает серьезных несоответствий, поскольку величины $2\sqrt{R_i R_j}$ и $R_i + R_j$ обычно различаются не слишком сильно. Напомним, что опорными мы называем такие межатомные контакты молекула–молекула, существование которых необходимо и достаточно для обеспечения в кристалле трехмерной системы касаний молекул.

Существует ряд систем ВР, различие между которыми вызвано как использованными массивами структурных данных, так и процедурами определения ВР. Они проанализиро-

ваны в обзорах^{1,2}. Здесь заметим, что в ряде случаев процедуры, принятые авторами некоторых систем, либо не выдерживались полностью, либо были слишком упрощены, а иногда для определения радиуса использовалась единственная эталонная структура, что противоречит статистическому смыслу ВР. Важной составной частью каждой системы должны быть не только усредненные значения ВР, но и указание пределов «нормальных» ван-дер-ваальсовых контактов. Дело в том, что длина межмолекулярных контактов, образующихся при ван-дер-ваальсовом взаимодействии, зависит от многих факторов: размера молекул, их взаимной ориентации, распределения эффективных атомных зарядов и др. Впервые такие пределы были указаны для контактов с участием атомов Н, С, N, О, Cl (см.³). Среднестатистические значения ВР для атомов Н (1.16 Å), С (1.71 Å), N (1.50 Å), О (1.29 Å) и Cl (1.90 Å) (см.³) впоследствии были дополнены среднестатистическими значениями ВР для атомов серы (1.84 Å),⁴ фтора (1.40 Å),⁵ брома (1.97 Å) и иода (2.14 Å) (см.⁶) (кроме того, в работе⁶ была вторично, но уже иным способом, получена величина ВР хлора, равная 1.90 Å). Эта система среднестатистических значений ВР — единственная, в которой указаны максимальные отклонения (δ) длин опорных ван-дер-ваальсовых контактов от их средних величин. Для контактов без участия атомов водорода $\delta \leq 0.15$ Å, для контактов с участием $\delta \leq 0.30$ Å.

В данном обзоре, как и в работе¹, мы пользуемся терминами «сокращенный» и «укороченный» контакт. Укороченный контакт — меньше среднестатистического при ван-дер-ваальсовом взаимодействии, но не выходит за предел

$$d = 2\sqrt{R_i R_j} - \delta \quad \text{или} \quad d = R_i + R_j - \delta,$$

иначе говоря, контакт длиной r_{ij} , для которого

$$d < r_{ij} < d + \delta.$$

Если $r_{ij} < d$, то такой межмолекулярный контакт — сокращенный.

При анализе длин атом-атомных контактов мы пользуемся величинами, приведенными в таблице.

В некоторых приводимых в данном обзоре работах обсуждаются невалентные контакты атомов кремния с другими атомами. Ввиду отсутствия среднестатистических значений ВР кремния при рассмотрении контактов $\text{Si} \cdots \text{X}$ мы сравниваем их с ориентировочными значениями суммы ВР соответствующих атомов. Ван-дер-ваальсов радиус атома кремния мы принимаем равным $\sim 2.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$, поскольку ВР атомов неметаллов третьего периода на $\sim 0.4 - 0.5 \text{ \AA}$ больше ВР атомов соответствующих элементов второго периода, а ВР атома углерода — $1.71 \text{ \AA}$.

К системе среднестатистических значений ВР³⁻⁶ наиболее близка система ВР Полинга,⁷ за исключением величин радиусов кислорода и хлора. Система Полинга — это система округленных ионных радиусов (кроме элементов V группы Периодической системы), которые Полинг предложил считать равными ван-дер-ваальсовым. Округленные значения ионных радиусов элементов V группы Полинг уменьшил на $0.2 \text{ \AA}$. По нашему мнению, в тех случаях, когда нет среднестатистических значений ВР, лучше всего пользоваться величинами, предложенными Полингом.

В последнее время нередко встречаются описания структур, которые пронизаны слабыми и очень слабыми «водородными связями» $\text{X} - \text{H} \cdots \text{Y}$. Расстояния $\text{H} \cdots \text{Y}$ во многих таких «Н-связях» равны или превосходят (иногда даже намного) среднюю длину нормального ван-дер-ваальсова контакта. Там, где есть атомы водорода, таких «контактов» при желании можно найти сколько угодно. В данном обзоре мы рассматриваем только такие Н-связи, которые образуют реальные ассоциаты молекул, что подтверждается (в тех случаях, когда проводятся соответствующие измерения) физическими свойствами кристаллов.

II. Нормальные межмолекулярные контакты

Если при исследовании нового вещества сравнение кратчайших межмолекулярных (атом-атомных) расстояний с суммами ВР или с величинами $2\sqrt{R_i R_j}$ совместно с данными о дисперсии длины опорных контактов отражает обычную картину упаковок молекул в кристаллах, то говорят о «нормальном» характере межмолекулярных взаимодействий. Эта мысль может звучать по-разному: 1) межмолекулярные контакты близки к значениям нормальных контактов; 2) структура представляет собой упаковку дискретных молекул, связанных ван-дер-ваальсовыми контактами; 3) в структуре межмолекулярные контакты соответствуют ван-дер-ваальсовым взаимодействиям и т.п. (см., например,⁸⁻¹⁵).

Среди нормальных межмолекулярных контактов, выявленных в последнее время, особое внимание обращают на себя контакты $\text{O} \cdots \text{O}$ без водородной связи длиной $2.58, 2.62, 2.68$ и $2.72 \text{ \AA}$ в разных органических кристаллах.¹⁶ Эти контакты являются одними из самых коротких межмолекулярных контактов данного типа и близки к удвоенному среднестатистическому значению ВР кислорода $2.58 \text{ \AA}$. Этим они и интересны, так как ВР кислорода $1.29 \text{ \AA}$,³ хорошо «работающий» в межмолекулярных контактах атома кислорода с атомами других сортов, кажется заниженным, если судить по контактам $\text{O} \cdots \text{O}$, где обычно взаимодействуют

атомы с большим одноименным остаточным зарядом. Подробно этот вопрос рассмотрен в обзорах^{1,2}.

Некоторому расширению представлений о строении ван-дер-ваальсова кристалла с помощью ВР служит определение в нем молекулярного координационного числа (МКЧ), которое в ряде случаев является полезной характеристикой укладки молекул в кристалле. В гомомолекулярных кристаллах был обнаружен¹⁷ непрерывный ряд МКЧ от 9 до 18, причем МКЧ 9 встретилось всего один раз — в структуре пирена, и один раз МКЧ 18 — в структуре дихлоробис-(винилбензотриазол)кобальта(II).¹⁸ Наиболее распространены МКЧ 14 и 12 (~ 50 и $\sim 30\%$ случаев соответственно).^{17,19} Анализ межмолекулярных контактов в структуре диоксобипропиогидроксамата молибдена(IV), выполненный согласно правилам, описанным в работе¹⁷, показал, что для этого комплекса МКЧ 8 (см.²⁰). Таким образом, ряд МКЧ в гомомолекулярных кристаллах теперь несколько расширился и простирается от 8 до 18.

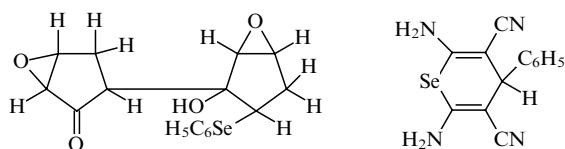
Для получения более полной картины строения ван-дер-ваальсова кристалла, т.е. для определения того, какие молекулы в таком кристалле связаны наиболее прочно и образуют те или иные ассоциаты (димеры, цепи, слои), геометрический анализ требуется дополнить энергетическими расчетами, поскольку значения энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы в кристалле даже с разными молекулами первой координационной сферы могут сильно различаться, порой во много раз.²¹

Согласно расчету энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы в кристалле бис-[4-(*n*-гептилокси)-*N*-(4'-метоксифенил)бензальдимино-2-олята] никеля(II) образуют слой, параллельные плоскости (100); внутрислойная энергия ($54.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) превышает межслоевую энергию ($11.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) примерно в 5 раз.²² Несмотря на то, что вычисления эффективных зарядов на атомах встречают известные трудности (эти трудности обусловлены необходимостью согласования между собой методов расчета различных членов общей энергии молекулярного кристалла[†]), расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия желательны вести с учетом электростатической составляющей, поскольку последняя иногда существенно влияет на общую (суммарную) энергию взаимодействия молекул.²¹

Роль стерического фактора весьма отчетливо проявляется в упаковке молекул фторпроизводных *n*-метоксибензилиден-*n'*-бутиланилина в кристаллах. Применение ВР в сочетании с энергетическим расчетом показало, что замена атомов водорода (ВР $1.16 \text{ \AA}$) на атомы фтора (ВР $1.40 \text{ \AA}$) в молекуле $\text{F}_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_4\text{F}_9$ приводит к увеличению объема обоих концевых заместителей и делает существенно невыгодными упаковки, являющиеся прообразами жидкокристаллических фаз.²³

Выявление с помощью ВР нереальных (чрезмерно сокращенных) межмолекулярных контактов нашло своеобразное применение при установлении реальной структуры частично неупорядоченных кристаллов. Первые исследования такого рода были описаны в обзоре¹. Здесь мы укажем на их продолжение, например в работах^{24,25}. Основная идея этих работ заключается в том, что с помощью ВР обнаруживается нереальность статистической структуры, к которой приводит рентгеноструктурный анализ и в которой фенильные циклы якобы с равной вероятностью располагаются в двух взаимно перпендикулярных положениях, затем практически однозначно устанавливается доменная или слоистоблочная истинная структура кристаллов.²⁴ Так, кристаллы селеносодержащих соединений $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Se}$ и $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Se}$

[†] См. обзор: Т. В. Тимофеева, Н. Ю. Черникова, П. М. Зоркий. *Успехи химии*, **49**, 966 (1980).



состоят из полностью упорядоченных слоев, в каждом из которых реализуется один из двух возможных способов (*a* или *b*) расположения фенильных циклов, составляющих сердцевину слоя и упакованных в обоих случаях по паркетному мотиву, причем в каждом слое определенным образом сочетаются кольца, имеющие как первую, так и вторую ориентацию. Поверхности слоев, а следовательно, и способ их наложения при этом остаются неизменными. Это порождает возможность существования особого рода политипов: 1) кристалл состоит из слоев *a*; 2) кристалл состоит из слоев *b*; 3) в кристалле закономерно или статистически чередуются слои *a* и *b*. Последняя ситуация реализуется в рассматриваемых веществах, причем возникают блоки слоев *a*, чередующиеся с блоками слоев *b*.

Сходный результат был получен для кристаллической структуры 3-бром-бицикло[3.3.1]нон-2-ен-4-она. Согласно данным рентгеноструктурного анализа,²⁵ в этих кристаллах наблюдается статистическое расположение атомов кислорода в двух позициях (с заселенностями 2/3 и 1/3). Это значит, что в веществе сосуществуют энантиомеры *L* и *D*, но статистическое их расположение, как указывают авторы работы²⁵, невозможно, поскольку приводит к нереальным межмолекулярным контактам. С помощью ВР и расчета энергии межмолекулярных взаимодействий показано²⁶, что кристалл, скорее всего, представляет собой сочетание доменов двух типов: 1) рацемических доменов [*L,D*], содержащих равные количества энантиомеров *L* и *D*; 2) доменов [*L*] (или [*D*]), построенных из энантиомеров *L* (или *D*). Доменную структуру типа [*L*],[*D*], в которой в каждом домене присутствуют лишь одинаковые энантиомеры, по-видимому, следует исключить.

Помимо приведенных выше, многие примеры применения ВР для выявления нормальных межмолекулярных контактов с целью решения структурно-биологических задач и интерпретации физико-химических свойств веществ описаны нами ранее¹ и в разделе V настоящего обзора.

III. Сокращенные межмолекулярные контакты

Сокращенные межмолекулярные контакты, как правило, свидетельствуют о наличии специфических взаимодействий (СВ), которые существенно сильнее обычных ван-дер-ваальсовых. Специфические взаимодействия имеют аттрактивный характер и заметно влияют на структуру и свойства молекулярных кристаллов. В отличие от сокращенных межмолекулярных контактов сокращенные внутримолекулярные контакты лишь изредка соответствуют аттрактивным взаимодействиям, гораздо чаще они являются следствием стерического напряжения. В настоящем обзоре наряду с обсуждавшимися ранее типами СВ, указаны и иные типы СВ, которые не упоминались в работе¹.

Надежность выводов о сокращенных межмолекулярных контактах и СВ типа $O \cdots X$ обеспечивается использованием значения ВР кислорода 1.29 Å, рекомендованного нами;³ это значение существенно меньше значений, предложенных другими авторами. С использованием этой величины идентифицированы СВ в упаковке молекул 2-бром-1,4,8-тринитро-6(5Н)-фенантридинона.²⁷ Здесь отмечен контакт $Br \cdots O$ 2.967 Å (при средней длине нормального контакта 3.19 Å и нижней границе *d* обычного ван-дер-ваальсова взаимодействия для этих атомов 3.04 Å). Угол $C - Br \cdots O$, равный 171.1°, возможно, свидетельствует о направленности СВ.²⁷

Сокращенные межмолекулярные контакты, указывающие на СВ, служат основанием для заключений о наличии в структурах тех или иных ассоциатов молекул. Так, в кристаллической структуре иодида 4-метилбенз-2,1,3-тиадиазолмеди(I) обнаружен²⁸ сильно сокращенный межмолекулярный контакт $N \cdots S$ 3.01 Å (при средней длине нормального контакта для этих атомов 3.32 Å и *d* = 3.17 Å).²⁹ В этой структуре присутствуют цепи молекул, объединенных парами антипараллельных сокращенных межмолекулярных контактов такого типа.

Среди структур кристаллов, исследованных в последнее время, вновь встретились структуры с сильно сокращенными межмолекулярными контактами $Cl \cdots Cl$. В их числе структура 1,3-дихлор-2,2,4,4-тетрахлордифосфетана³⁰ с сокращенными межмолекулярными контактами $Cl \cdots Cl$ 3.311 Å и структура *O*-карбамоилацетгидроксимоилхлорида³¹ с сокращенными межмолекулярными контактами $Cl \cdots Cl$, равными 3.333 Å, что много меньше удвоенного ВР хлора 3.800 Å. Эти контакты находятся в самом начале практически непрерывного ряда сокращенных межмолекулярных контактов $Cl \cdots Cl$, начинающегося с 3.26 Å. В кристалле дихлорнеопентилгликолевого эфира 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-хлор-2-бутен-2-фосфоновой кислоты выделяются цепочки молекул, в которых присутствуют сокращенные межмолекулярные контакты $Cl \cdots Cl$ 3.386 Å,³² а в структуре дихлорнеопентилгликолевого эфира 1,3,4-трихлор-2-бутен-2-фосфоновой кислоты сокращенные межмолекулярные контакты $Cl \cdots Cl$ 3.408, 3.540 и 3.550 Å, по предположению авторов работы³², сохраняются и в структуре соответствующего полимера, связывая звенья одной полимерной цепи или соседних полимерных цепей.

В работе³³ продолжено начатое ранее^{34–36} изучение геометрических особенностей межмолекулярных контактов галоген...галоген в органических кристаллах. Проведен статистический анализ геометрических характеристик 330 межмолекулярных контактов $Cl \cdots Cl$ в органических кристаллах без водородных связей. Рассмотренные контакты разделены на 4 группы: сильно сокращенные по сравнению с удвоенным ВР хлора, слабо сокращенные, нормальные и удлиненные.

Иногда сокращенные межмолекулярные контакты $Cl \cdots Cl$ сосуществуют с водородными связями. При этом контакты $Cl \cdots Cl$ и $H \cdots$ связи совместно образуют сложные ассоциаты молекул. В кристаллах соли Гро $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ комплексы $Pt(NH_3)_4Cl_2$ через аксиальные атомы хлора, образующие сокращенные межмолекулярные контакты $Cl \cdots Cl$ 3.54 Å, соединяются в бесконечные колонки, расположенные на четверной оси симметрии.³⁷ Водородные связи $N - H \cdots Cl$ ($N \cdots Cl$ 3.44, $N - H$ 0.9, $H \cdots Cl$ 2.47 Å, угол $NHCl$ 172.6°) через мостиковые атомы хлора объединяют колонки в каркас. В работе³⁸ рассмотрена топология хлорпроизводных фенола с системами кооперативных водородных связей (СКВС). В этой работе приведены три примера ассоциации молекул указанного типа с сокращенными межмолекулярными контактами короче 3.5 Å. В структуре пентахлорфенола посредством контактов $Cl \cdots Cl$ 3.43, 3.46, 3.48 и 3.54 Å цепи, содержащие спиральные СКВС, объединены в каркас. Самые короткие в таких структурах сокращенные межмолекулярные контакты $Cl \cdots Cl$ 3.27 Å наблюдаются в структуре 3,4-дихлорфенола. Здесь есть также и кластеры, содержащие по четыре атома хлора, которые объединены посредством контактов $Cl \cdots Cl$ 3.48 Å. Парные и четверные контакты $Cl \cdots Cl$ соединяют цепи СКВС в каркас. В структуре тетрахлоргидрохинона сокращенные межмолекулярные контакты $Cl \cdots Cl$ 3.37 и 3.43 Å связывают в каркас слои, содержащие СКВС.

В структуре *p*-бром-[*N'*-(5-нитрофуруриден)бензгидрида между молекулами соседних цепочек присутствуют сокращенные межмолекулярные контакты $Br \cdots Br$ 3.381 Å³⁹ (удвоенный ВР брома 3.94 Å).⁶ Этот контакт свидетельствует о межмолекулярном СВ между атомами брома в кристалле, которое препятствует упаковке молекул кетогидразона в

стопки по принципу «голова к хвосту», как в кристаллах, где место атома В занимает Н или группа SO_2CHF_2 .

Более полутора сотен симметрически независимых сокращенных межмолекулярных контактов $\text{S}\cdots\text{S}$ обнаружено в кристаллах катион-радикальных солей (см., например, ^{40–45}). Катионы этих солей обыкновенно укладываются в стопки часто с образованием сокращенных межмолекулярных контактов $\text{S}\cdots\text{S}$, а стопки — в слои, нередко с межстопочными контактами $\text{S}\cdots\text{S}$. Такие контакты теперь представляются столь же обычными, как и сокращенные межмолекулярные контакты галоген $\cdots$ галоген (кроме контактов $\text{F}\cdots\text{F}$, в которых не бывает СВ).⁵ Таким образом, данные исследований последних лет фактически заполнили все разрывы в ряду контактов $\text{S}\cdots\text{S}$ от удвоенного ВР серы 3.68 Å до 3.27 Å (сокращение 0.4 Å).⁴

В кристаллах металлоорганических соединений могут возникать сокращенные межмолекулярные контакты с участием атомов металлов. Обсуждать этот вопрос во многих случаях весьма затруднительно из-за отсутствия надежных значений ВР для таких атомов. Например, приводимые в литературе значения ВР атома ртути колеблются от 1.5 до 1.9 Å и более.¹ Тем не менее нередко встречаются ситуации, когда наличие СВ и сокращенных межмолекулярных контактов в кристаллах такого рода устанавливается однозначно. В структуре Z-1-метил-2-хлормеркур-2-фенилэтиленацетата между молекулами А и Б найдены контакты $\text{Hg}(\text{Б})\cdots\text{Cl}(\text{А})$ 3.110 Å, которые при ВР ртути 1.5 Å и хлора 1.90 Å, несомненно, относятся к сокращенным.⁴⁶ Наличие межмолекулярного СВ в этом контакте подтверждается отклонением от 180° валентного угла $\text{C}—\text{Hg}—\text{Cl}$ (171.2°) в молекуле Б. В молекуле А отклонение валентного угла $\text{C}—\text{Hg}—\text{Cl}$ меньше (177.4°), а контакт $\text{Hg}(\text{А})\cdots\text{Cl}(\text{Б})$ длиннее (3.326 Å), что свидетельствует о более слабом аттрактивном взаимодействии в этом контакте. Более короткий, чем найденный в работе⁴⁶, межмолекулярный контакт $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ (3.082 Å) встретился в структуре диметилового эфира *цис-экзо*-3-хлормеркур-4-азидотрицикло[4,2,2,0^{2,5}]дец-7-ен-*цис-эндо*-9,10-дикарбоновой кислоты.⁴⁷ И в этой молекуле валентный угол $\text{Cl}—\text{Hg}—\text{C}$ уменьшен до 173.2°. В структуре моногидрата N-фталойлглицината триметилолова из-за СВ между атомами олова и кислорода молекулы воды (сокращенные межмолекулярные контакты $\text{Sn}\cdots\text{O}$ 2.385 и 2.520 Å при ВР олова 2.12 Å⁴⁹ и кислорода 1.29 Å)³ тетраэдрическая координация атомов Sn меняется на искаженную тригонально-бипирамидальную.⁴⁸ Сокращенный межмолекулярный контакт $\text{Sn}\cdots\text{O}$ 2.385 Å — наиболее короткий из известных ко времени написания работы⁴⁸ контактов такого типа.

В исследованиях межмолекулярных СВ особое место занимает изучение водородных связей, поскольку их наличием (или отсутствием) в структуре часто объясняют разные способы укладки молекул в кристаллах, некоторые конформационные особенности молекул, а иногда и физико-химические свойства веществ. В обзоре¹ мы останавливались на вопросе о геометрических критериях Н-связи, в частности на том, что выводы, основанные на геометрических критериях, полученных из структурных данных и данных ИК-спектров, нередко расходятся. Поэтому дискуссии о критериях существования водородной связи продолжаются и по сей день (см., например, ^{50,51}).

В данном контексте нас интересуют лишь те достаточно короткие Н-связи, которые заметно сказываются на способах укладки молекул в кристаллах или на их физико-химических свойствах. Из огромного числа новых случаев использования ВР для описания Н-ассоциатов молекул приведем несколько примеров, не вызывающих сомнений и характеризующих различные типы ассоциатов.

В кристаллах 1-(2-метилфенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана сосуществуют конформеры А и Б (явление контактной конформерии).⁵² В этой структуре обнаружены две межмолекулярные Н-связи типа $\text{N}—\text{H}\cdots\text{N}$ ($\text{N}\cdots\text{N}$ 2.910,

$\text{N}—\text{H}$ 0.89, $\text{H}\cdots\text{N}$ 2.08 Å, NHN 155° и $\text{N}\cdots\text{N}$ 2.991, $\text{N}—\text{H}$ 0.85, $\text{H}\cdots\text{N}$ 2.16 Å, NHN 165° при $d = 2.34$ Å), объединяющие молекулы А и Б в димеры.[†] За счет водородных связей $\text{N}—\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{N}\cdots\text{O}$ 3.00, $\text{N}—\text{H}$ 1.05, $\text{H}\cdots\text{O}$ 2.01 Å, NHO 155° при $d = 2.15$ Å) молекулы в кристалле $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{OBR}$ (см.⁵³) образуют centrosymmetrichные димеры. В кристалле α -дифенилфосфорил-*о*-крезола молекулы объединены в 16-членные димерные ассоциаты парами связей $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}—\text{O}$, расстояния $\text{O}\cdots\text{H}$ в которых 1.81 Å,⁵⁴ а в кристалле β -дифенилфосфорилэтилового спирта связями $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}—\text{O}$ (расстояния $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.80, 1.84 и 1.86 Å) в общую цепочку соединены три независимые молекулы.⁵⁴ Молекулы 3,5-дихлор-1Н-1,2,4-триазола посредством водородных связей $\text{N}—\text{H}\cdots\text{N}$ ($\text{N}\cdots\text{N}$ 2.828, $\text{N}—\text{H}$ 0.94, $\text{H}\cdots\text{N}$ 1.96 Å при $d = 2.34$ Å, NHN 165°) образуют в кристаллах прочные кольца из трех молекул, расположенных вокруг шестерной инверсионной оси. Сокращенные межмолекулярные контакты $\text{N}\cdots\text{Cl}$ 3.149 Å (при сумме ВР азота и хлора 3.40 Å)³ объединяют эти кольца в слои.⁵⁵ То, что эти слои существуют реально, т.е. объединяют наиболее прочно связанные молекулы, доказывает анизотропия тепловой деформации этих кристаллов (см. раздел V).

В структуре *N*-(3-нитроциннамоил)-*N*-(2-хлорфенил)-гидроксиламина обнаружена часто встречающаяся в гидросамовых кислотах система межмолекулярных Н-связей, включающая две кристаллографически независимые связи $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.617, $\text{O}—\text{H}$ 0.99, $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.63 Å, OHO 176° и $\text{O}\cdots\text{O}$ 2.634, $\text{O}—\text{H}$ 0.81, $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.82 Å, OHO 179°).⁵⁶ Эти водородные связи объединяют молекулы в цепочки. Водородные связи $\text{O}—\text{H}\cdots\text{Cl}$ ($\text{O}\cdots\text{Cl}$ 3.00, $\text{O}—\text{H}$ 1.04, $\text{H}\cdots\text{Cl}$ 2.02 Å при $d = 2.67$ Å, OHCl 155° и $\text{O}\cdots\text{Cl}$ 3.00, $\text{O}—\text{H}$ 1.16, $\text{H}\cdots\text{Cl}$ 1.88 Å, OHCl 158°) найдены в комплексном анионе $[\text{2 Cl}^- + \text{H}_5\text{O}_2^+]^-$ в структуре $(\text{BT})_2 \cdot \text{2 Cl}^- \cdot \text{H}_5\text{O}_2$, где BT — бис(бутилендитио)тетрааифульвален.⁵⁷ В ионе гидроксония H_3O_2^+ есть симметричная Н-связь $\text{O}—\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.475, $\text{H}\cdots\text{O}$ 1.24 Å, OHO 168.1°). Ионы гидроксония расположены на оси симметрии второго порядка и связаны через мостиковые ионы Cl^- друг с другом в бесконечную цепь водородными связями $\text{O}—\text{H}\cdots\text{Cl}$.

Несколько особое положение занимают контакты катион $\cdots$ анион комплексных ионов, состоящих порой из двадцати и более атомов, по которым рассредоточен избыточный заряд. В таких контактах расстояние между атомами X и Y совсем не обязательно короче среднего нормального ван-дер-ваальсова контакта. В структуре 1,2-диметилацетилена-1,2-*S*-фенилэписульфонийтетрахлоралюмината катионы $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{S}^+$ и анионы AlCl_4^- сгруппированы в стопки, расположенные в шахматном порядке, и контакты $\text{S}\cdots\text{Cl}$ оказались больше суммы ВР серы и хлора (3.74 Å).⁵⁸ Встречаются контакты катион $\cdots$ анион, укороченные в пределах, допустимых при ван-дер-ваальсовом взаимодействии, например, контакты $\text{S}\cdots\text{Cl}$ 3.602 и 3.691 Å,⁴⁰ 3.635 (см.⁵⁹) и 3.65 Å⁶⁰ (при сумме ВР 3.74 Å). Однако в катион-радикальных солях обнаружены и сокращенные контакты катион $\cdots$ анион, в том числе и сильно сокращенные. Так, группа сильно сокращенных контактов катион $\cdots$ анион $\text{S}\cdots\text{Cl}$, образующих почти непрерывный ряд от 3.25 до 3.49 Å, найдена в катион-радикальных солях^{40,42,59,60,61} ($d = 3.59$ Å). В структуре $(\text{ET})_3(\text{ZnCl}_4)_2$ (см.⁶⁰), где ET — бис(этилендитио)тетрааифульвален, отмечены сильно сокращенные контакты $\text{S}\cdots\text{Cl}$ 3.253, 3.261, 3.295, 3.367, 3.371 и 3.424 Å, в структуре $(\text{ET})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{2 H}_2\text{O}$ — 3.328, 3.434 и 3.485 Å,⁶¹ в структуре $(\text{ET})_4\text{ZnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ — 3.356 и 3.488 Å,⁴⁰ в структуре $(\text{ET})_4\text{PtCl}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ — 3.410, 3.433 и 3.474 Å⁵⁹ при $T = 293$ К и 3.404 и 3.413 Å — при $T = 218$ К и в структуре $(\text{ET})_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 3.372 Å.⁴²

[†] Здесь и далее, когда речь идет о Н-связях, указывается значение d для контакта $\text{H}\cdots\text{Y}$.

Сокращенные контакты катион...анион $S \cdots Br$ 3.536 и 3.614 Å,⁴⁵ а также 3.625 и 3.638 Å (при $d = 3.66$ Å) найдены соответственно в структурах $(ET)_4PtBr_6$ и $BT \cdot IBr_2$.

В структуре $(ET)_3(ZnCl_4)_2$ наличие ряда сильно сокращенных контактов $S \cdots Cl$ (см. выше), а также сильно сокращенного контакта $C \cdots Cl$ 3.34 Å ($d = 3.45$ Å), как отмечают авторы работы⁶⁰, объясняет неэквивалентность в дианионе $(ZnCl_4)^{4-}$ как валентных углов (от 105.9 до 115.6°), так и расстояний $Zn-Cl$ (от 2.258 до 2.305 Å). Следует подчеркнуть, что эти аномалии вызваны не внутренним стерическим напряжением, о чем пойдет речь в следующем разделе, а сильными аттрактивными внешними воздействиями. Аналогичные явления обнаружены в кристаллах трифторида хлора при $-100^\circ C$ (см.⁶³) и трифторида брома при $-120^\circ C$.⁶⁴ В структуре ClF_3 найдены контакты $Cl \cdots F$ 2.706 и 2.740 Å; сокращение по сравнению с нормальным ван-дер-ваальсовым контактом $Cl \cdots F$ (3.26 Å) составляет 0.52–0.55 Å и вызывает удлинение мостиковых связей $Cl-F$ на 0.03–0.05 Å по сравнению с аксиальными связями и на 0.16 Å по сравнению с экваториальными. В структуре BrF_3 есть значение контактов $Br \cdots F$ 2.45 Å; сокращение по сравнению с нормальным контактом (3.32 Å) составляет 0.87 Å и вызывает удлинение мостиковых связей $Br-F$ на 0.11 Å по сравнению с аксиальными и на 0.18 Å по сравнению с экваториальными связями $Br-F$. Судя по значениям контактов, более сильное межмолекулярное СВ в структуре BrF_3 сравнительно с ClF_3 служит причиной более сильного растяжения мостиковой связи в первой. Посредством указанных выше СВ молекулы в кристалле ClF_3 образуют centrosymmetrichные циклические тетрамеры, а в кристаллах BrF_3 — цепочки. Сильно сокращенные межмолекулярные контакты $B \cdots F$ 2.663–2.705 Å, обнаруженные ранее в структуре BF_3 при $145^\circ C$,⁶⁵ объединяют молекулы в бесконечные слои.

Приведенные выше примеры показывают, что атомы фтора склонны к сильным аттрактивным взаимодействиям со многими атомами иных сортов (B, Cl, Br и другими). Пример внутримолекулярного специфического взаимодействия $F \cdots S$ приведен ниже. Однако фтор, как уже было отмечено, не дает сокращенных межмолекулярных контактов $F \cdots F$; следовательно, специфические взаимодействия $F \cdots F$ не характерны.⁵

Описанные выше воздействия межмолекулярных СВ на ковалентные связи широко известны в случаях межмолекулярных водородных связей, в частности симметричных Н-связей $O-H \cdots O$.

Сложная система из трех типов СВ обнаружена в структуре иодида 1,2-диметил-4-амино-5-этоксиметилпиримидина.⁶⁶ В этих кристаллах катионы объединены в димеры парами антипараллельных водородных связей $N-H \cdots N$ ($N \cdots N$ 3.10, $N \cdots N$ 2.32 Å при $d = 2.34$ Å, NHN 155.8°). Мостиковые анионы $I^-(2)$, занимающие частные положения в центрах инверсии, образуют сильные Н-связи $N-H \cdots I$ ($N \cdots I$ 3.66, $N \cdots I$ 2.58 Å при $d = 2.84$ Å, NHN 156.6°), объединяющие димеры в направлении оси a . Мостиковые анионы $I^-(1)$, занимающие частные положения на осях 2, соединяют димеры в направлении оси b за счет специфических взаимодействий $I \cdots C$ 3.573 Å (при $d = 3.67$ Å и сумме ВР атомов иода и углерода 3.85 Å). Возникающие гофрированные слои, накладываясь друг на друга в направлении оси c благодаря ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, создают кристаллическую структуру.

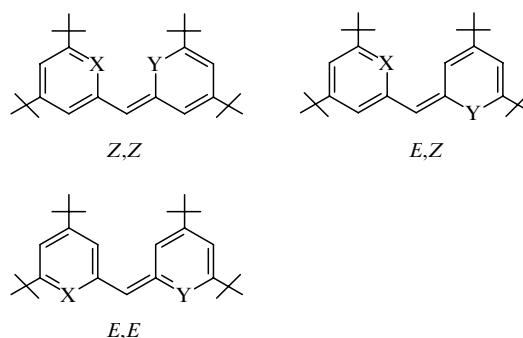
IV. Конформации молекул

Классический конформационный анализ^{67–69} в настоящее время получил чрезвычайно широкое распространение под общепринятым названием «молекулярная механика».⁷⁰ В его основе лежит постулат, согласно которому конформация молекулы есть компромисс между стремлением ковалентных связей и валентных углов к оптимальным значениям (в

аддитивном приближении соответствующим минимальной энергии) и стремлением к уменьшению возникающих при этом стерических напряжений, порождающих отталкивание чрезмерно сближенных валентно несвязанных атомов и дающих положительный вклад в энергию молекулы; вместе с тем осуществляются повороты фрагментов молекулы вокруг ординарных связей, уменьшающие энергию невалентных взаимодействий.

Эта модель базируется на использовании изотропных атом-атомных потенциалов, а для приблизительных оценок, реализуемых в русле той же идеологии, пользуются аппаратом ВР. Однако в действительности изотропные атом-атомные потенциалы часто оказываются неадекватными. Это отчетливо проявляется, например, при наличии как меж-, так и внутримолекулярных СВ. О межмолекулярных СВ мы говорили в предыдущей главе. Здесь рассмотрим внутримолекулярные СВ и некоторые примеры их влияния на конформацию молекул.

В катионе 4,6,4',6'-тетра-*трет*-бутилзамещенного тиопирило-2-монометилцианинперхлората реализуется *Z,Z*-конформация.^{71, 72}



При этом наблюдается сильно сокращенный внутримолекулярный контакт (СВК) $S \cdots S$ 3.1 Å (при удвоенном ВР атома серы 3.68 Å). Очевидно, что такое сближение атомов серы — результат аттрактивного взаимодействия, преодолевающего отталкивание одноименных остаточных зарядов (+0.053 э.е.).⁷² Сближению способствует также стремление к сопряжению в углеродном скелете катиона и симметричной локализации анионов ClO_4^- в пустотах между гетероциклическими ядрами. Напряжение в катионе проявляется в увеличенном (до 133.8° по сравнению с идеальным значением 120°) значении валентного угла при атоме углерода, соединяющем гетероциклы, а также в увеличении экзоциклических углов SCC и $S'C'C$ до 122.1° (см.⁷¹).

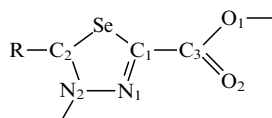
Еще более короткий внутримолекулярный контакт $S \cdots S$ 2.960 Å (сокращение 0.72 Å) обнаружен в молекуле *Z*-4-метилтетрафторэтил-2-(тетрафтортиоацетилметил)-2Н-тиопирана.⁷³ Атом серы находится в плоскости тиопиранового цикла на продолжении связи $C-S$ этого цикла; угол $CS \cdots S$ равен 174.7° . Такая геометрия фрагмента $-S \cdots S=$ является, как пишут авторы работы⁷³, наиболее предпочтительной для осуществления СВК. Выше было сказано, что СВ типа $S \cdots S$ весьма часто встречаются в межмолекулярных контактах; как видим, они нередки и внутри молекул.

При замене в катионе, изученном в работе⁷¹, одного из атомов серы на атом кислорода также реализуется *Z,Z*-конформация.⁷² При этом возникает сокращенный внутримолекулярный контакт $S \cdots O$ 2.74 Å ($2\sqrt{R_S R_O} = 3.08$ Å, $\Delta r = r - 2\sqrt{R_S R_O} = -0.34$ Å). Пространственно невыгодная *Z,Z*-конформация этого красителя может стабилизироваться электростатическими силами притяжения разноименных зарядов атомов кислорода (-0.147) и серы ($+0.063$). Кроме того, по мнению авторов работы⁷², длина контакта $S \cdots O$ 2.74 Å допускает и специфическое взаимодействие, обусловленное электронными факторами и также стабилизирующее

Z,Z-конформацию. Аналогичный эффект отмечен в циклогексановом фрагменте 2,8-дисульфат-5,7-бис(диметилсульфоний)бицикло-[4.2.0]окт-3-ена,⁷⁴ в котором наблюдается *цис*-конфигурация заместителей, стабилизированная СВК атома S' с кислородом сульфатной группы; расстояние S'...O равно 2.854 Å.

Аттрактивное взаимодействие атомов азота и кислорода обнаружено в молекуле одного из *O*-тозилгидроксиламинов.⁷⁵ Такое взаимодействие приводит к сильно сокращенному внутримолекулярному контакту 2.526 Å (по сравнению с суммой ВР атомов азота и кислорода 2.79 Å). Аттрактивный характер взаимодействия атомов азота и кислорода в этом контакте авторы подтверждают анализом валентных углов в молекуле. В молекуле 3,4-дифтор-8-экзофтор-12-*син*-(2'-нитрофенилтио)-тетрацикло-[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-додец-3-ена расстояние S...F 2.942 Å оказалось короче нормального невалентного контакта S...F 3.21 Å⁵ на 0.27 Å,⁷⁶ что указывает на возможность существования специфического аттрактивного взаимодействия между атомами серы и фтора.⁷⁶

В обзоре¹ приведен ряд примеров, в которых СВК свидетельствуют о сопряжении связей в том или ином фрагменте молекулы. В новых рентгеноструктурных исследованиях обнаружены аналогичные случаи. Так, в молекуле 2-(*n*-этоксibenзильден)-3-фенил-5-этоксикарбонил-1,3,4-селенадиазолина,⁷⁷



несмотря на короткое (по сравнению с суммой ВР) расстояние Se...O 2.87 Å, плоскость C₁C₃O₁O₂ составляет с плоскостью SeC₁N₁C₂ угол 5° (торсионный угол N₁C₁C₃O₂ равен -6°), что, как указывают авторы работы⁷⁷, свидетельствует о сопряжении в системе N₁=C₁-C₃=O₂. Подобные примеры приведены в статьях^{71,72}, посвященных структурам монометинцианинов.

По аналогии с контактами галоген...галоген, в которых СВ усиливаются от хлора к йоду, можно предположить, что и в контактах атомов VI группы происходит то же самое и что сокращенные контакты Se...Se могут свидетельствовать о наличии в них СВ. Анализ комплекса бис-(1-изопропил-3-метил-4-циклогексильальдимино-5-селенопиразолато)никеля(II)⁷⁸ говорит в пользу такого предположения. Наблюдаемое в этом комплексе *цис*-уплощение координационного тетраэдра NiN₂Se₂ менее выгодно по стерическим условиям, чем *транс*-уплощение. Об этом свидетельствует внутримолекулярное невалентное расстояние Se...Se' 3.667 Å, которое меньше удвоенного ВР селена (4.00 Å).⁷ Тем не менее реализуется именно *цис*-уплощенный тетраэдр NiN₂Se₂ и, как полагают авторы работы⁷⁸, причиной этого может быть аттрактивное взаимодействие Se...Se' между валентно не связанными атомами.

Специфические взаимодействия, выявленные с применением ВР в кристаллах, содержащих кластерные группировки M₃X₇⁴⁺ и M₃X₄⁴⁺ (M = Mo, W; X = O, S, Se), рассмотрены в обзоре⁷⁹. Отмечено, что в структурах производных M₃X₇⁴⁺ образуются межионные контакты, которые существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых или ионных радиусов между атомами X, занимающими аксиальные положения по отношению к плоскости M₃, и атомами азота, халькогена или галогена противоиона или одноименного иона. В структурах некоторых производных M₃X₄⁴⁺ наблюдается образование центросимметричных димеров с участием (μ₂-X₂)-лигандов, в которых расстояния X...X также существенно меньше суммы ВР. Указанные СВ часто реализуются вопреки кулоновскому отталкиванию одноименно заряженных частиц. Авторы статьи⁷⁹ считают возможным применить критерий

суммы ВР^{3,4,6} и ионных радиусов для оценки степени «укороченности» невалентного контакта.

В кристаллической структуре тетрахлораурата(III) 3-метил-2-азониафлуорена обнаружено короткое расстояние Au...Cl 3.510 Å (при сумме ВР 4.1 Å), соответствующее невалентному контакту.⁸⁰ С учетом этого контакта координацию атома золота можно считать тетрагонально-пирамидальной.

На конформациях молекул может заметно сказываться и влияние водородных связей. Из опубликованных в последнее время работ приведем несколько примеров, в которых наличие сокращенных внутримолекулярных контактов подтверждает присутствие внутримолекулярной Н-связи. В структуре перхлората диаквабис(нитроаминогуанидин)никеля(II) найдены прочные внутрикатионные водородные связи N—H...O между атомами кислорода нитрогрупп и координированными аминогруппами; этим связям соответствуют расстояния N...O 2.56–2.68 Å.⁸¹ В центральном фрагменте молекулы *N,N'*-ди-(2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидил)-*N*-диэтилфосфорилмочевины⁸² есть шестичленный цикл ...HNCNPO..., образованный за счет внутримолекулярной Н-связи Н...О 1.96 Å (критерий Зефирова⁸³ *d*_{О...Н} < 2.1 Å). Эта водородная связь сохраняется в растворе при невысоких температурах, на что указывает ИК-спектр.⁸² Геометрическое моделирование реакции аммиака с перфтор-2-метил-2-пентентиоцианатом-3 показало, что в одном из промежуточных продуктов этой реакции (в карбанионе А¹) имеется внутримолекулярная Н-связь N—H...F (Н...F 1.71 Å при *d*_{Н...F} = 2.2 Å,⁵ N...F 2.59 Å, NHF 141°).⁸⁴

Не должно вызывать сомнений (согласно геометрическим критериям, разработанным для межмолекулярных водородных связей) присутствие необычной внутримолекулярной Н-связи О—Н...Р в шестичленном цикле ...РС=СВОН... в структуре C₃₉H₅₆N₂OBP (см.⁵³). Группа ОН в этой молекуле имеет короткий контакт с атомом фосфора (О...Р 3.103, О—Н 0.93, Н...Р 2.30 Å, ОНР 145°). Такой контакт, по мнению авторов работы⁵³, может свидетельствовать об образовании внутримолекулярной водородной связи О—Н...Р, поскольку приведенные расстояния соответствуют критерию Н-связи (сумма ВР атомов фосфора и кислорода 3.3, фосфора и водорода 3.0 Å),⁷ к тому же группа ОН направлена в сторону атома фосфора. Однако в ИК-спектре этого соединения полоса валентных колебаний группы ОН (3560 см⁻¹) заметно не сдвинута и не уширена.⁵³ Поэтому вопрос о водородной связи О—Н...Р в этом соединении авторы работы⁵³ считают открытым. Сомнения в присутствии Н-связи N—H...N в молекуле тиосемикарбазона метилглиоксала высказаны в статье⁸⁵. В пятичленном цикле ...N₂N₁CN₃H₂... этой молекулы наличие СВК N₃...N₂ 2.637 Å дает основание предположить существование внутримолекулярной водородной связи. Однако угол N₃H₂N₂ 104.9° авторы считают «неблагоприятным для связывания».

Необычные, по мнению авторов исследования⁸⁶, внутримолекулярные водородные связи С—Н...F—С обнаружены в *экзо-цис*-2,3-дихлоро-5,5-дициано-6,6-бис(трифторметил)-норборане. В этой структуре есть два коротких внутримолекулярных контакта Н...F (2.16 и 2.30 Å), которые заметно короче суммы ВР атомов водорода и фтора (2.56 Å). Один из этих контактов меньше 2.2 Å — величины, соответствующей критерию «гарантированного» существования Н-связи F...H (см.⁵). Авторы работы⁸⁶ считают, что короткие контакты С—Н...F—С в этом веществе, «вероятно, следует рассматривать как внутримолекулярные Н-связи». Аналогичная ситуация встретилась и в структуре 2-метил-5α,6β,7,8-тетракис(трифторметил)-5,6-дигидро-Δ²-1,3,4-оксадиазолино-[2,3-а]-азепина.⁸⁷ В этой структуре есть четыре коротких внутримолекулярных контакта Н...F, которые заметно меньше суммы ВР атомов Н и F, причем один из них 2.13 Å. И в этом случае, по мнению авторов работы⁸⁷, указанные контакты следует рассматривать как внутримолекулярные Н-

связи $C-H\cdots F-C$.⁸⁷ Источником некоторого сомнения является то, что в пятичленных «циклах» HCCCCF названных соединений свобода движения атомов внутри молекулы ограничена, а углы $C-H\cdots F$ невелики: в первой структуре — 114° , во второй — 111° . В связи с исследованиями^{86, 87} следует заметить, что согласно критериям, предложенным в работах^{5, 83}, водородная связь считается надежно выявленной лишь в случаях межмолекулярных контактов или при таких внутримолекулярных взаимодействиях, при которых рассматриваемые контакты не являются вынужденным следствием жесткой конформации молекулы.

Таким образом, сомнения по поводу присутствия в структуре СВ, в том числе и Н-связей, обычно вызваны тем, что сокращенный внутримолекулярный контакт может свидетельствовать как об аттрактивном взаимодействии, так и о вынужденном стерическом напряжении. Например, в молекуле 10-бром-2,4,8-тринитро-6(5Н)-фенантридинона обнаружен внутримолекулярный контакт $Br\cdots H$ $2.43 \text{ \AA}$, сильно сокращенный по сравнению с величиной $2\sqrt{R_H R_{Br}} = 3.02 \text{ \AA}$ в результате значительных стерических затруднений.⁸⁸ Эти затруднения приводят к увеличению экзоциклических углов при атомах углерода, входящих в шестичленный цикл $\cdots BrCCCCN\cdots$. Исходя из геометрических характеристик контакта $C-H\cdots Br$ ($C\cdots Br$ 3.161 , $C-H$ 0.90 , $H\cdots Br$ $2.43 \text{ \AA}$, $CHBr$ 138°), можно было бы предположить, что в нем есть связь типа $C-H\cdots Br$. Однако сокращение расстояния может быть вызвано и тем, что оно уменьшает стерическое напряжение. Часто учет «побочных» факторов позволяет исследователю сделать правильный вывод о причинах сокращения контакта. Если же и дополнительные сведения не создают вполне определенного мнения, то речь может идти лишь о возможности существования СВ.

Иногда сравнение межатомных расстояний с суммами ВР используется для доказательства отсутствия водородной связи. Например, в молекулах 4,4',6,6'-тетранитро-2,2'-дикарбоксибифенила и 6,6'-динитро-2,2'-дикарбоксибифенила наименьшие внутримолекулярные расстояния 3.434 и $3.933 \text{ \AA}$ соответственно между атомами кислорода карбоксильных и нитрогрупп настолько больше удвоенного ВР кислорода, что присутствие сколько-нибудь значимой водородной связи исключается.⁸⁹

Выше было сказано, что использование среднестатистического значения ВР кислорода $1.29 \text{ \AA}$ (см.³) повышает достоверность заключений о наличии укороченных и сокращенных контактов $O\cdots X$ в структурах и надежность выводов, сделанных на этой основе. Однако большие отрицательные заряды на атомах кислорода, как правило, исключают возможность образования не только коротких межмолекулярных, но и коротких внутримолекулярных контактов $O\cdots O$, причем даже в тех случаях, когда для этого, казалось бы, есть конформационные условия. Катион 4,6,4',6'-тетра-*трет*-бутилзамещенного пирило-2-монометинцианина (I) существует в *Z,E*-форме,⁷² а не в *Z,Z*-форме (см. выше), хотя последняя стерически более выгодна, так как ВР кислорода намного меньше ВР атома углерода. Одной из причин существования катиона I в *Z,E*-форме может быть отталкивание одноименно заряженных атомов кислорода.⁷² Согласно квантово-механическим расчетам (метод ППДП/2) на гетероатомах кислорода сосредоточены отрицательные заряды (O — 0.083 , O' — 0.137 э.е.), причем заряд на атоме O' по абсолютной величине на 0.035 э.е. больше, чем на атоме C'_1 (-0.102 э.е.). В *Z,E*-форме катиона I есть укороченные контакты $C'\cdots O$ 2.94 и $H'\cdots O$ $2.29 \text{ \AA}$ (при суммах ВР 3.00 и $2.45 \text{ \AA}$ соответственно). Учитывая, что молекула плоская, а контакт $H\cdots O$ как бы замыкает шестичленный цикл, казалось бы, можно придти к выводу о наличии в нем слабой внутримолекулярной водородной связи $C-H\cdots O$. Однако авторы работы⁷² такого вывода не делают. И в самом деле контакт $C-H\cdots O$ в данном случае представляется вынужденным, он вызван не Н-связью, а сопряжением в углеродном скелете молекулы

(между гетероциклическими ядрами). О стерической напряженности в этом контакте свидетельствует значительное увеличение экзоциклических валентных углов при атомах C_2 и C'_2 (связанных с атомом C_7 , соединяющим гетероциклические ядра) до 129.0° и валентного угла при атоме C_7 до 128.2° . И тем не менее найденные укорочения в контактах $C\cdots O$ и $H\cdots O$ не достигают нижних границ, допустимых при ван-дер-ваальсовом взаимодействии (2.82 и $2.15 \text{ \AA}$ соответственно).

Для определения причины возникновения *Z,E*-конформации в обсужденном выше примере 4,6,4',6'-тетра-*трет*-бутилзамещенного пирило-2-монометинцианина потребовался расчет эффективных зарядов на атомах катиона.⁷² Во многих других случаях не жестких молекул для выяснения причины существования той или иной конформации достаточно провести геометрический анализ. В молекуле бис-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ила) ($C_{12}O_4H_{22}$) контакты $H\cdots H$ и $O\cdots H$, определяющие степень стерического напряжения, имеют длину 2.335 и $2.646 \text{ \AA}$ и превышают нормальные ван-дер-ваальсовы (2.31 и $2.45 \text{ \AA}$), т.е. реализующаяся конформация $\Theta(\perp)$ с $\varphi = 90^\circ$ (см.[†]) не напряжена.⁹⁰ Для оценки стерического напряжения других конформаций молекулы $C_{12}O_4H_{22}$ проведен геометрический анализ, т.е. рассчитаны наиболее короткие невалентные контакты в предположении, что конформация циклов остается неизменной. В результате найдено, что только в бисэкваториальных конформерах с φ от 90 до 45° внутримолекулярные контакты не укорочены. Высказано предположение,⁹⁰ что предпочтительность параллельной ориентации диоксановых циклов ($\varphi = 90^\circ$) перед скрученной ($\varphi = 45^\circ$) является результатом действия кристаллического поля (стремление к сохранению молекулой своего центра симметрии в кристалле). В молекуле *P*-метокси-*C*, *C*-бис(триметилсилил)метил-*N*-(2, 4, 6-три-*трет*-бутилфенил)-имино- σ^3, λ^5 -фосфорана осуществляется *цис*-ориентация (торсионный угол 5.1°),⁹¹ в то время как для исходных иминофосфинов характерна *транс*-ориентация (торсионный угол 180°). Эта ориентация обусловлена стерическими причинами: невозможностью сильного сближения метильной группы, связанной с атомом кислорода, и объемистого заместителя $SiMe_3$. Как показал геометрический анализ, поворот указанной группы на 180° вокруг связи $P-O$ относительно найденного в молекуле положения приводит к недопустимо коротким контактам $C\cdots C$ 2.152 и $2.614 \text{ \AA}$.

В четырех бифенилкарбоновых кислотах — 4,4'-динитро-2-карбоксибифениле, в 2',4-динитро-2-карбоксибифениле, 2'-нитро-2-карбоксибифениле и 2',4,4'-тринитро-2-карбоксибифениле — двугранный угол между ароматическими циклами из-за отталкивания заместителей соответственно равен -57.9 , -67.3 , $+78.6$ и $+89.4$ (см.⁹²). В результате во всех этих молекулах благодаря внутреннему вращению вокруг ординарной связи внутримолекулярные расстояния между валентно несвязанными атомами и атомными группировками превышают расстояния, соответствующие нормальным ван-дер-ваальсовым контактам.

Вместе с тем стерические затруднения нередко приводят к искажению валентных углов, а иногда и к растяжению валентных связей. Деформация повышает вероятность разрыва связей, и поэтому исследователи часто акцентируют внимание на таких очагах нестабильности. С использованием среднестатистических значений ВР в ряде структур, исследованных в последнее время (см., например,^{93–98}), найдены сокращенные контакты, обусловившие искажение валентных углов. В некоторых случаях перегибы в гетероциклах молекулы связаны с отталкиванием валентно несвязанных атомов, что устанавливается с помощью ВР,⁹⁹ в других случаях СВК вызывает нарушение копланарности тех или иных фраг-

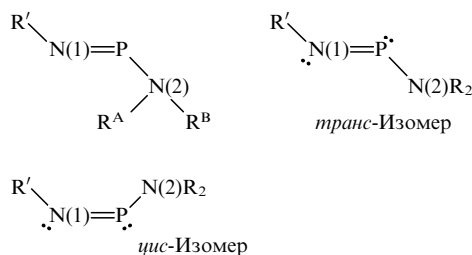
[†] φ — угол между плоскостью симметрии одного диоксанового цикла и ориентацией (усредненной плоскостью атомов) другого. При параллельной ориентации обоих циклов $\varphi = 90^\circ$.

ментов гетероцикла.¹⁰⁰ В молекуле $[N,N,N'$ -трис-(триметилсилил)диамидо- N'' -триметилсилил- P -фенил-фосфон-имидато]фенилцинка присутствие объемистых триметилсилильных заместителей обуславливает ее заметную стерическую перегруженность с возникновением СВК ($Si \cdots C$ 3.274, $P \cdots C$ 3.352, $C \cdots C$ 3.166 Å), что приводит к существенной неэквивалентности некоторых однотипных валентных углов при атомах азота и сильному искажению тетраэдрической координации атомов кремния.¹⁰¹ В молекуле 2-метилфенилового эфира N -[(2,4,6-три(*трет*-бутил)фенил)имида-фосфенистой кислоты есть целый ряд сокращенных внутримолекулярных контактов $C \cdots C$ 2.801–2.882 Å и $N \cdots C$ 2.942–3.035 Å, которые приводят к увеличению валентных углов CCC во фрагментах 2,4,6-(*t*-Bu)₃C₆H₂N на ~3° по сравнению с идеальными значениями.¹⁰²

Напряженность, возникающая из-за стерических препятствий в какой-либо части молекулы, распределяется, если есть возможность, более или менее равномерно по всей молекуле. Яркий пример такого рода дает молекула 3,4'-дифтор-8-экс-фтор-12-*син*-(2'-нитрофенилтио)тетрацикло[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-додец-3-ена, где напряжение, вызванное внутримолекулярными контактами $C \cdots C$ 3.118 Å и усиленное контактами $H \cdots H$ 1.88 Å приводит к довольно равномерно распределенному искажению шести валентных углов полициклического каркаса молекулы.⁷⁶

Как известно, деформация валентных углов сопряжена с существенно меньшими энергетическими затратами, чем растяжение связей в молекулах. Соответственно растяжения связей, вызванные стерическими эффектами в перегруженных молекулах, встречаются значительно реже, чем обусловленные теми же причинами искажения валентных углов. Рентгеноструктурные исследования последних лет дали новые примеры такого рода. В молекуле 2-амино-5-метил-3-(1-метил-изопропоксиаллил)-1-формил-3,4,4-трицианоциклопентена¹⁰³ наблюдается целый ряд СВК: $C \cdots C$ 3.022, 3.037, 3.048 и 3.057 Å, $C \cdots H$ 2.66 Å. Связи C_2-C_3 и C_3-C_{11} длиной 1.542 и 1.571 Å по сравнению с соответствующими стандартными значениями расстояний $C(sp^3)-C(sp^2)$ и $C(sp^3)-C(sp^3)$ удлинены на 0.03 Å, что, по мнению авторов, скорее всего, обусловлено стерической перегруженностью. В молекулах бициклических иминоэфиров есть ряд внутримолекулярных контактов, длина которых на 0.6 ($C \cdots C$) и 0.4 Å ($C \cdots H$) меньше суммы ВР соответствующих атомов. Эти стерические эффекты удлиняют некоторые валентные связи $C-C$ до 1.56–1.59 Å,¹⁰⁴ что повышает реакционную способность этих соединений (см. также раздел VI).

Анализ влияния стерических и электронных факторов на конформацию трех стерически перегруженных λ^3 -аминоиминофосфинов 2,4,6-(*t*-Bu)₃C₆H₂N=P-NR₂, где R = Me (I), *i*-Pr (II)¹⁰⁵ и SiMe₃ (III),¹⁰⁶ показал, что реализация в них *цис*- или *транс*-формы определяется тонким балансом этих факторов, причем стерические факторы, выявляемые с помощью ВР, оказывают существенное влияние на длины валентных связей.



Преобладание отталкивания $R \cdots R'$ в результате увеличения объема заместителя R делает более выгодными *транс*-изомеры. В *транс*-изомерах II и III расстояния $N(1) \cdots C(19)$ 2.934 Å и $N(1) \cdots Si(2)$ 3.227 Å сильно сокращены по сравнению

с суммами ВР (3.20 и ~3.60 Å); усиление отталкивания между атомом N(1) и пространственно сближенным с ним заместителем R при переходе от изопропила к более объемистому заместителю SiMe₃ сопровождается увеличением валентного угла $N(1)PN(2)$ от 105.6 до 109.3° и удлинением связей $P=N(1)$ от 1.555 до 1.566 Å и $P-N(2)$ от 1.656 до 1.668 Å (хотя удлинение связи $P-N(2)$ может быть отчасти обусловлено и влиянием акцепторных групп SiMe₃), а также увеличением искажения конфигурации связей при атоме N(2).

Стерические эффекты в перегруженных молекулах могут приводить не только к удлинению валентных связей, но и к их укорочению. *цис*-Изомер λ^3 -аминоиминофосфина энергетически более выгоден при небольшом объеме заместителя R (при R = Me), когда преобладают электронные факторы.^{105, 106} Тем не менее в *цис*-изомере I в силу стерических причин валентный угол $N(1)PN(2)$ возрастает до 115.9° по сравнению с 105.6° в II и 109.3° в III, а угол $PN(1)C(1)$ возрастает до 140.7° по сравнению с 117.6° в III и 129.6° в II. Такое увеличение валентных углов в конечном итоге приводит к укорочению связи $P=N$ до 1.539 Å по сравнению с 1.555 Å в II и 1.566 Å в III. Укорочение связи $P=N$ происходит в результате действия электронных факторов: за счет увеличения *s*-характера гибридных атомных орбиталей, образующих эту связь, а также в результате увеличения *p*-характера неподеленных электронных пар атомов азота и фосфора, что приводит к усилению *n*-σ*-взаимодействий.

Еще большее укорочение валентной связи $P=N$ (на 0.04–0.08 Å, т.е. до 1.500 Å) вызывает порожденное стерическими причинами сильное увеличение угла CNP в молекулах производных двухкоординированного фосфора с группировкой $-N=P-O-$ вместо $-N=P-N<$, а именно в молекулах 2,4,6-(*t*-Bu)₃-C₆H₂N=P-OR, где R = 2-MeC₆H₄ (IV)¹⁰² и 2,6-(*t*-Bu)₂-4-MeC₆H₂ (V).¹⁰⁷ Геометрический анализ показал, что основной причиной увеличения валентного угла CNP до 164.1° в IV и до 170.9° в V является отталкивание между арильными заместителями при атомах азота и кислорода; уменьшение угла при атоме азота до 140° приводит к появлению сильно сокращенного внутримолекулярного контакта $C \cdots C$ 3.048 Å.¹⁰² Валентные углы CPN увеличены стерическими препятствиями до 164.1° в IV и до 173.7° в V, т.е. выходят за пределы 107.7–140.7°, ранее установленные для исследованных иминофосфинов. Увеличенные валентные углы и вызывают укорочение связи $P=N$ до 1.497 Å в IV и до 1.500 Å в V (в ранее изученных иминофосфинах расстояния $P-N$ укладывались в интервал 1.539–1.575 Å).

Влияние стерического фактора на электронный показано и в работе¹⁰⁸ на примере так называемой ароилотропии 2-замещенных карбоновых кислот. Здесь стерическое влияние заместителей F, Cl, Br приводит к повороту карбоксигруппы вокруг ординарной связи $C-C$ и нарушению ее сопряжения с фенильным кольцом; эта группа испытывает лишь индуктивное электронное влияние заместителя.

Сокращенные внутримолекулярные контакты в перегруженных молекулах нередко являются причиной, а иногда и следствием напряженности во внутримолекулярных контактах в других частях молекулы и используются для объяснения аномалий в геометрических характеристиках этих частей. Такие аномалии, в свою очередь, объясняют те или иные особенности физико-химических или химических свойств вещества (см. раздел VI). Поэтому в первую очередь внимание исследователей привлекают СВК в нежестких молекулах, в которых возможно вращение вокруг ординарных связей.

В молекуле N -триметилсилил-2,4,6-три-*трет*-бутил-фениламидохлорфосфита ($Me_3Si(Ar)N-P(Cl)OR$, где $Ar = 2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2$ и $R = 2,6-(t-Bu)_2-4-MeC_6H_2$) в плоской группировке SiNPCl атомы Si и Cl в силу стерических причин сближены до 3.330 Å.¹⁰⁹ Это расстояние сильно сокращено по сравнению с нормальным, ибо нормальный ван-дер-ваальсов контакт $Si \cdots Cl$ должен быть значительно длиннее 3.60 Å (такую длину имеет нормальный контакт $C \cdots Cl$, а ВР атомов

элементов третьего периода P, S, Cl на 0.4–0.5 Å больше, чем ВР соответствующих им атомов элементов второго периода N, O, F). Образование сильно сокращенного контакта Si...Cl в этой молекуле обусловлено наличием при атоме кислорода объемистого заместителя 2,6-(*t*-Bu)₂-4-MeC₆H₂, препятствующего нарушению планарности группировки SiNPCl. Действительно, как показал геометрический анализ,¹⁰⁹ поворот этого заместителя вокруг связи P—N на +30° относительно найденного в молекуле положения приводит к недопустимо коротким контактам C...Cl 2.711 и C...C 3.044 Å, а поворот на –30° приводит к коротким контактам C...C 2.841, 3.294 и 3.299 Å. В двух других фосфитах этого типа, где место радикала 2,6-(*t*-Bu)₂-4-MeC₆H₂ занимают радикалы фенил (Ph) и адамантил (Ad), нет пространственных эффектов, преодолевающих взаимное отталкивание атомов Si и Cl, и поэтому торсионный угол SiNPCl в них соответственно равен 68.6 и 67.7°, а атомы Si и Cl удалены друг от друга на 3.932 и 3.916 Å.¹⁰⁹ Аналогичный случай описан в работе¹¹⁰. В структуре *N*-(2,4,6-тринитрофенил)-*N,N'*-ди-*n*-анизилбензамидина внутримолекулярное расстояние N...C 2.66 Å между амидиновым атомом азота и исоатомом углерода пикрильной группы существенно сокращено по сравнению с нормальным ван-дер-ваальсовым и могло бы свидетельствовать как в пользу СВ, так и в пользу сильной стерической напряженности. Однако, как показал детальный анализ невалентных контактов, проведенный автором рентгеноструктурного исследования, причиной этого сокращения является стерическая перегруженность молекулы, вызванная присутствием в ней четырех фенильных циклов. В обеих описанных выше структурах СВК самым непосредственным образом сказываются на химических свойствах (реакционной способности) содержащих их молекул; этот важный вопрос рассмотрен в разделе VI.

V. Физико-химические свойства веществ

Интерпретация физико-химических свойств кристаллических веществ нередко рассматривается как конечная цель кристаллохимии. Поэтому возможность использования ВР при решении таких задач, несомненно, свидетельствует об их эффективности. Чаще всего ВР применяются для обсуждения структурных особенностей кристаллов и молекул, но иногда эти особенности непосредственно связаны с обсуждаемыми свойствами. В таких случаях с помощью ВР можно прямо перейти к интерпретации или даже расчету физических и физико-химических свойств. Ниже приведены примеры такого рода.

Среднестатистические значения ВР использованы в качестве онсагеровских радиусов атомов водорода (1.16 Å) и радикалов CH₃ (2.0 Å) для расчета зонной структуры на поверхности и в объеме полиэтилена.¹¹¹ Полуэмпирическим методом ППДП рассчитана зонная структура молекулы полиэтилена на поверхности и внутри полиэтиленовой массы, рассматриваемой как однородная диэлектрическая среда. Энергия взаимодействия полимерной молекулы со средой выражена через онсагеровские радиусы атомов, их средние заряды, валентности и индексы связей. Установлено, что погружение в полиэтиленовую массу приводит к уменьшению потенциала ионизации молекулы полиэтилена на 0.87 эВ, сужению запрещенной зоны на 1.9 эВ и подъему дна валентной зоны на 1.2 эВ (см.¹¹¹).

Как отмечалось выше, применение ВР позволяет иногда обнаруживать в молекулярных кристаллах ассоциаты наиболее прочно связанных между собой молекул, возникающие в результате действия СВ. Наличие таких реально существующих ассоциатов естественно сказывается на физико-химических свойствах кристаллов. Так, в структуре 3,5-дихлор-1Н-1,2,4-триазола сокращенные межмолекулярные контакты N...Cl 3.149 Å при *d* = 3.23 Å объединяют циклические тримеры, образованные водородными связями, в слои, парал-

лельные плоскости XY.⁵⁵ Расстояние между слоями 3.33 Å. Слоистым характером этой кристаллической структуры объясняется резкая анизотропия ее тепловых деформаций;⁵⁵ коэффициент теплового расширения в направлении, перпендикулярном слоям $\alpha_3 = (161 + 0.29 \cdot t) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, значительно больше, чем в слое $\alpha_1 = (34 + 0.19 \cdot t) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Анализ внутри- и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах (CCl₃)₂PCl₃ и Cl₃P=N—C(CF₃)₃, проведенный в работе¹¹², позволил интерпретировать различия в характере теплового движения группировок PCl₃, CCl₃, CF₃. Вращению CCl₃-групп в кристалле (CCl₃)₂PCl₃ препятствуют сильные внутримолекулярные взаимодействия CCl₃...Cl₃P, ограничивающие подвижность этих групп небольшими либрациями вокруг длинной оси молекулы; длины внутримолекулярных контактов Cl...Cl между группами CCl₃ и PCl₃ 3.21 и 3.22 Å (при *d*_{Cl...Cl} = 3.65 Å и 2 *R*_{Cl} = 3.80 Å). Вместе с тем межмолекулярные контакты, образуемые двумя входящими в молекулу группами C(1)Cl₃ и C(2)Cl₃ существенно различны, причем атомы хлора группы C(2)Cl₃, в отличие от атомов хлора группы C(1)Cl₃, не имеют сокращенных контактов. В результате при 300 К среднеквадратичная амплитуда либрации $\langle \varphi^2 \rangle$ для группы C(2)Cl₃ равна 32 град², а для группы C(1)Cl₃ — только 3 град². Понижение температуры приводит к вымораживанию усиленной либрации группы C(2)Cl₃, и при 153 К величина $\langle \varphi^2 \rangle$ для обеих групп равна 0.5 град², т.е. молекула ведет себя как практически жесткое тело. Аналогичная ситуация наблюдается в кристалле Cl₃P=N—C(CF₃)₃, где имеется межмолекулярный контакт Cl...F 3.07 Å и три укороченных контакта Cl...F (два межмолекулярных и один внутримолекулярный). Значения $\langle \varphi^2 \rangle$ равны 41 град² при 208 К и 0.4 град² при 153 К, т.е. понижение температуры вымораживает либрацию группы PCl₃.

Значительное внимание было уделено укороченным и сокращенным контактам в структурах органических проводников (это нашло отражение в обзорах^{113–115}). В многочисленных исследованиях^{40–45, 57, 59–62, 116, 117} делалась попытка рассмотреть такие контакты как фактор, влияющий на проводимость.

В структуре органического металла (ET)₄Cl₂·4H₂O имеются катион-радикальные слои, чередующиеся вдоль оси Z со слоями комплексных анионов Cl₂·4H₂O (см.¹¹⁷). Катион-радикальный слой сформирован из стопок ET, вытянутых вдоль оси Y, а межстопочные сокращенные межмолекулярные контакты S...S (3.451, 3.475, 3.489 и 3.541 Å) направлены вдоль оси X, причем именно вдоль этой оси наблюдается максимальная проводимость. Оценка анизотропии проводимости (из зонной структуры) дает отношение $\sigma_a/\sigma_b \approx 7$ (экспериментально измерить анизотропию не удалось из-за малых размеров кристаллов). Проводимость кристаллов (ET)₄Cl₂·4H₂O при комнатной температуре — 10–50 Ом^{–1}·см^{–1}; при ~20 К вещество переходит в диэлектрическое состояние. В структуре (ET)₃Cl₂·2H₂O катион-радикальные слои вдоль оси Z чередуются со слоями комплексных анионов Cl₂·2H₂O, причем катион-радикальный слой сформирован из стопок ET, вытянутых вдоль оси X.⁶¹ Анизотропия проводимости в этих кристаллах охарактеризована соотношением удельных сопротивлений $R_b:R_a:R_c = 1:7:1000$. Авторы работы⁶¹ полагают, что кристаллы должны иметь максимальную проводимость вдоль оси Y; в этом направлении вытянуты сильно сокращенные межстопочные контакты S...S (длиной 3.343–3.431 Å) и в дополнение к ним еще и просто сокращенные (т.е. менее 3.53 Å). Средняя проводимость (~40 Ом^{–1}·см^{–1}) должна соответствовать оси X, т.е. направлению катион-радикальных стопок, а минимальная проводимость — оси Z. Анизотропия проводимости в кристаллах (ET)₃CuCl₄·H₂O (см.⁴²) и в (BEDOTTF)₂ReO₄·H₂O, где BEDOTTF — симметричный бис(этилендиокси)тетрафлуорэлен,⁴⁴ также обсуждается в связи с длиной контактов S...S.

Однако электропроводность рассматриваемых катион-радикальных солей, как и следует ожидать, не находится в прямой зависимости от длины контактов S...S. Так, в кристаллах катион-радикальной соли $(\text{ET})_4\text{ZnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ имеется целый ряд коротких расстояний S...S, в том числе и сокращенных,⁴⁰ но сложная внутренняя структура проводящего катион-радикального слоя обеспечивает проводимость σ лишь $\sim 0.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре; вещество является полупроводником. А в кристаллах $(\text{BT})_2 \cdot 2 \text{ Cl} \cdot \text{H}_5\text{O}_2$ контакты S...S оказались не сокращенными, а лишь укороченными (соответствующие расстояния заключены в пределах от 3.68 до 3.53 Å). Тем не менее вещество имеет проводимость $\sigma \approx 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и является квазиодномерным органическим проводником.⁵⁷

Иногда в соответствие со специфическими взаимодействиями ставятся некоторые особенности ИК-спектров химических соединений. Так, в структуре $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuBr}_3]$ есть контакты $\text{Br} \cdots \text{Br}$ 3.55 и 3.75 Å ($2 R_{\text{Br}} = 3.94 \text{ Å}$). Авторы работы¹¹⁸ полагают, что именно эти взаимодействия ответственные за уширение некоторых полос в ИК-спектре комплекса.

Использование ВР позволяет изучать размеры и форму полостей и каналов в кристаллических структурах, в частности в цеолитах. Объем и форма свободного пространства в цеолитах существенно влияют на происходящие в них процессы диффузии, на их адсорбционные и каталитические свойства. С использованием ВР в работе¹¹⁹ определена геометрия свободного пространства в пентасиле ZSM-5, состав которого (без учета воды) на элементарную ячейку выражается формулой $\text{M}_x\text{Al}_{1.1}\text{Si}_{94.9}\text{O}_{192}$, где M_x — смесь натриевых и тетраалкильных катионов. Ван-дер-ваальсовы радиусы для атомов Al и Si приняты равными 1.80 Å, для кислорода — 1.29 Å. Расчет¹¹⁹ показал, что все свободное пространство в пентасиле представляет собой одну связную область с каналами и перемычками разных размеров. Наиболее предпочтительными для адсорбции и диффузии молекул являются бесконечные каналы с радиусом 2.70–3.30 Å, разделенные перемычками с радиусами 2.64 и 2.68 Å.

Весьма разнообразны физико-химические свойства веществ, непосредственно связанные с эффективным объемом, размерами и формой молекул.¹ Особенно много внимания в этом плане уделяется объемам молекул. В частности, для еще не синтезированных полимеров, вводя в расчетные формулы объемы повторяющихся звеньев полимера, рассчитывали целый ряд физических характеристик: плотность, коэффициент объемного расширения, температуру плавления и многие другие.¹²⁰ С использованием объема молекул разделяемых соединений проводилось моделирование процесса хроматографического разделения циклопентадиенил-карбонильных комплексов переходных металлов.¹²¹ Отмечено,¹²² что в сходных структурах $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{CF}_3)_2$, различающихся только радикалами CH_3 и CF_3 , разница объемов, приходящихся на одну формульную единицу, полностью объясняется различием ВР атомов F (1.40 Å) и H (1.16 Å).

В статье¹²³ на основании предшествующих рентгено-структурных исследований¹²⁴ и учетом ВР атомов описана форма ряда мезогенных молекул, содержащих атомы металла с квадратной координацией; ее можно приблизительно аппроксимировать анизометричной призмой с размерами $30 \times 10 \times 6 \text{ Å}$. В работе¹²⁵ ВР использованы при изучении строения водных растворов электролитов, а также при анализе структурных эффектов сольватации.

Для облегчения расчета молекулярного объема ранее^{120, 126} были предложены наборы объемных инкрементов входящих в состав молекул атомов и атомных групп. Общей основой таких расчетов являются ВР. В последнее время опубликовано несколько новых базирующихся на ВР методов расчета объемов и поверхностей молекул, а также плотности вещества.^{127–131} В статье¹²⁸ (а также в предше-

ствующим публикациям автора) рассмотрена корреляция объемов и поверхностей молекул с энергией сублимации кристалла. Способ вычисления инкрементов атомных объемов, описанный в работе¹²⁹, осуществляется в три этапа: анализ картины пересечения взаимопроникающих шаров, размеры которых определяются (задаются) с использованием ВР, вычисление инкрементов для атомов с окружением, подходящим для применения аналитических выражений, и оценка инкрементов методом Монте-Карло для остальных атомов. В работе¹³⁰ среднестатистические значения объемных инкрементов отдельных атомов и молекулярных фрагментов получены с помощью метода наименьших квадратов. Авторы исследования¹³¹ для тех же целей применяли метод построения областей Дирихле.

В работах^{132, 133} предложена эмпирическая модель, которая позволяет по приближенным данным о геометрическом строении молекулы прогнозировать плотность вещества. В основе этой модели лежит понятие ВР, однако здесь с помощью специальной имитационной функции учитывается влияние ближайшего окружения атома на величину его ВР. Кроме того, при расчете молекулярного объема искусственно увеличиваются ВР концевых атомов; для жидких веществ это позволяет более правильно учесть колебательные движения молекул.

Следует отметить, что зависимость эффективного ВР от индивидуальности молекулы, в которую входит атом, обсуждалась и ранее. А. И. Китайгородский предлагал¹²⁶ различать значения ВР атома углерода в алифатических и ароматических соединениях (1.80 и 1.72 Å), но в последующих публикациях отказался от такой дифференциации. В работе¹³⁴ было постулировано, что стерически перегруженные молекулы в кристалле упаковываются более рыхло, т.е. атомы в таких молекулах эффективно имеют большие ВР (авторы назвали это «насыщаемостью ван-дер-ваальсовых связей»). С целью проверки этой концепции в работе¹³⁵ для 159 веществ рассчитаны энергии невалентных взаимодействий и коэффициенты плотности упаковки (K). При вычислении ван-дер-ваальсовых объемов молекул были использованы ВР Полинга.⁷ В итоге выявлена тенденция уменьшения K с ростом «плотности молекулы» (что в общем соответствует модели, предложенной в работе¹³⁴). Однако прямая, усредненно выражающая зависимость K от $\rho_{\text{мол}}$ (масса молекулы, отнесенная к ее объему), по мнению авторов статьи¹³⁵, не может быть непосредственно использована для оценки плотности кристалла.

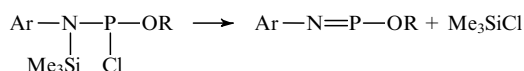
Стоит обратить внимание на то, что выводы о рыхлости упаковки иногда делаются слишком поспешно. Для такого вывода не является достаточным тот факт, что некоторые межмолекулярные опорные контакты в кристалле превышают обычные величины. Так, в кристалле 2-метилтио-3-фенил-5-метилтио-карбонил-1,3-тиазолий-4-олата молекулы находятся на расстояниях, в большинстве своем превышающих суммы среднестатистических величин ВР контактирующих атомов, что, по мнению авторов работы¹³⁶, обуславливает рыхлую упаковку. Однако такие заключения, если они сделаны без учета естественной дисперсии опорных контактов, требуют проверки.

VI. Химические реакции

В обзоре¹ были рассмотрены обнаруженные с помощью ВР стерические эффекты различных типов, влияющие на реакционную способность вещества, а именно: 1) пространственные затруднения, приводящие к растяжению ковалентных связей или к искажению валентных углов, 2) экранирование или полная блокировка активного центра молекулы, 3) стерические факторы, определяющие угол нуклеофильной или электрофильной атаки, и некоторые другие варианты влияния стерических факторов на химические процессы. В настоящем обзоре помимо новых исследований, проведенных в

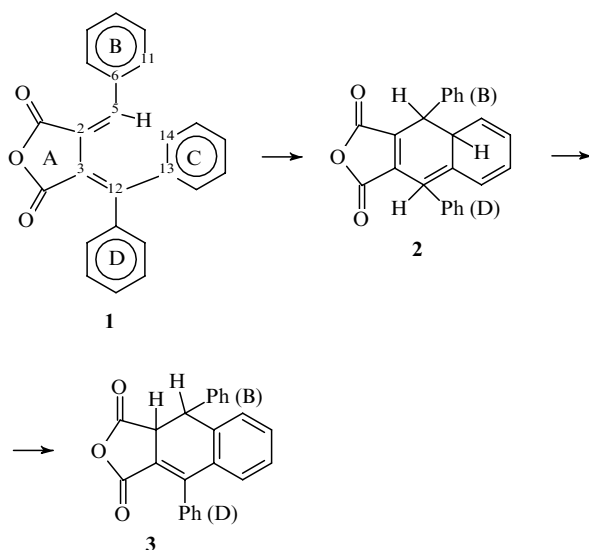
последнее время в некоторых из перечисленных направлений, приведены примеры исследований с использованием ВР еще в одном направлении, не нашедшем отражения в обзоре¹.

В некоторых случаях стерические эффекты в перегруженных молекулах форсированно сближают валентно несвязанные атомы; в результате значительно уменьшается энергия активации химической реакции, приводящей к установлению между этими атомами валентных связей. Так, в молекуле амидохлорфосфита $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ar})\text{N}-\text{P}(\text{Cl})\text{OR}$, где $\text{Ar} = 2,4,6-(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ и $\text{R} = 2,6-(t\text{-Bu})_2-4\text{-MeC}_6\text{H}_2$ (I), в силу стерических причин (см. выше) атомы Si и Cl сближены до 3.330 Å, тогда как в других фосфитах, где $\text{R} = \text{Ph}$ (II) или $\text{R} = \text{Ad}$ (III), нет таких препятствий, как в I, и атомы кремния и хлора удалены друг от друга на 3.932 и 3.916 Å.¹⁰⁹ Ковалентная связь Si—Cl имеет длину 2.03 (± 0.03) Å.¹³⁷ Чтобы достигнуть этой величины в случае молекулы I, надо сократить расстояние между атомами на ~ 1.3 Å, а в случаях молекул II и III на ~ 1.9 Å, т.е. много больше. Неудивительно, что амидохлорфосфит I легко отщепляет триметилхлорсилан в растворе тетрагидрофурана уже при 20°C, превращаясь в λ^3 -иминофосфин.



Напротив, соединения II и III устойчивы вплоть до 180°C, и их не удастся превратить в иминофосфины даже при длительном нагревании.¹⁰⁹ Аналогично в молекуле *N*-(2,4,6-тринитрофенил)-*N,N'*-ди-*n*-анизилбензамидина¹¹⁰ из-за стерической перегруженности расстояние между амидиновым атомом азота и ипсо-атомом углерода пикрильной группы ($\text{N}\cdots\text{C}$ 2.66 Å) сокращено на 0.54 Å по сравнению с нормальным ван-дер-ваальсовым контактом. Такое сближение атомов облегчает миграцию пикрильной группы к амидиновому атому азота в растворе.

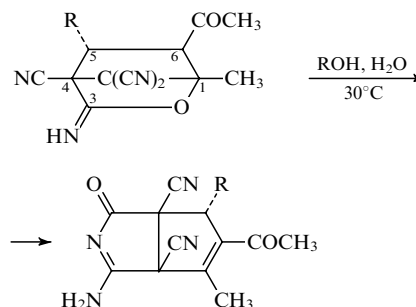
В результате рентгеноструктурного исследования¹³⁸ установлено, что направление фото- и термохромной реакции циклизации *E*-бензилиден-(дифенилметил)янтарного ангидрида (I) контролируется пространственными факторами. Молекула этого соединения стерически перегружена, особенно ее дифенилметиленовый фрагмент. В этом фрагменте из-за стерических затруднений двойная связь $\text{C}(3)=\text{C}(12)$ (1.37 Å) на 0.02 Å длиннее, чем двойная связь $\text{C}(2)=\text{C}(5)$ (1.35 Å) в бензилиденовом фрагменте.



Связь $\text{C}(12)-\text{C}(13)$ (1.48 Å) по той же причине на 0.02 Å длиннее, чем аналогичная связь $\text{C}(5)-\text{C}(6)$ в бензилиденовом

фрагменте (1.46 Å). Кроме того, двойная связь $\text{C}(3)=\text{C}(12)$ скручена на 9.4° сильнее, чем связь $\text{C}(2)=\text{C}(5)$ (торсионные углы равны 24.4° и 15.0° соответственно). В результате невалентное расстояние между атомами $\text{C}(5)$ и $\text{C}(14)$, являющимися потенциальными реакционными центрами, оказывается равным 3.30 Å, что на 0.12 Å меньше удвоенного ВР углерода и на 0.16 Å короче, чем между атомами $\text{C}(11)$ и $\text{C}(12)$ (3.46 Å). Таким образом, в стерически более перегруженном дифенилметиленовом фрагменте фенильный цикл С оказывается более сближенным с метиленовым центром $\text{C}(5)$ и ввиду более низких барьеров вращения вокруг удлинённых связей $\text{C}(3)=\text{C}(12)$ и $\text{C}(12)-\text{C}(13)$ должен быть более подвижным, чем фенильный цикл В в бензилиденовом фрагменте. Авторы исследования¹³⁸ отмечают, что в молекуле I невалентное расстояние между атомами $\text{H}(14)$ и $\text{C}(2)$ (2.76 Å) значительно короче, чем расстояние $\text{H}(11)\cdots\text{C}(12)$ (3.00 Å), что может способствовать быстрой миграции атома $\text{H}(14)$ в образующемся при циклизации интермедиате 2 к атому $\text{C}(2)$ и образованию устойчивого продукта 3.

В молекулах 3-имино-4,7,7-трициано-2-оксабицикло[2.2.1]гептанов,¹⁰⁴ относящихся к ряду бициклических иминоэфиров, имеется ряд СВК между заместителем в положении 5, *gem*-дицианогруппой и атомом $\text{C}(3)$. Эти СВК на 0.6 Å ($\text{C}\cdots\text{C}$) и 0.4 Å ($\text{C}\cdots\text{H}$) короче суммы среднестатистических значений ВР соответствующих атомов. Стерическое напряжение вызывает удлинение связей $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ до 1.58–1.59 Å и $\text{C}-\text{C}(\text{CN})_2$ до 1.56–1.57 Å, а удлинение связей — повышенную реакционную способность. Даже небольшое повышение температуры и выдерживание в смеси воды со спиртом (или в спирте) приводит к образованию 3-азабицикло[3.3.0]октадиенов.¹⁰⁴



Для анализа места первоначальной нуклеофильной атаки на один из атомов углерода цианогрупп в молекуле 3-(*N,N'*-диметил-*N*-ацетилгидразино)-5-метил-1,1,2,2-тетрацианопентана была проведена¹³⁹ оценка роли стерического фактора путем геометрического моделирования с использованием ВР, приведенных в работе³. Было установлено, что только *транс*-группа $\text{C}\equiv\text{N}$, занимающая β -положение по отношению к метилу, оказывается доступной для нуклеофильной атаки, в других случаях имеются значительные стерические затруднения. Эксперимент это подтверждает: именно к этой цианогруппе селективно присоединяются нуклеофилы.

С использованием среднестатистических значений ВР³ проведено также геометрическое моделирование одной из реакций Уги при угле атаки $\text{N}\cdots\text{C}=\text{S}$ 90° в начальной стадии нуклеофильного присоединения $\text{R}' = \text{CH}_3$ и $\text{R}' = \text{CH}_2\text{R}$ к молекуле 1-метил-2-тио-4-бензилимино-5-спироциклогексангидантоина.¹⁴⁰ Обнаружено, что при $\text{R}' = \text{CH}_3$ в начальной стадии нуклеофильного присоединения контакты, существенно более короткие, чем суммы соответствующих ВР, отсутствуют, тогда как при $\text{R}' = \text{CH}_2\text{R}$ система крайне напряжена, и дальнейшее сближение маловероятно. По аналогичной методике был проведен анализ стереохимических особенностей реакции аммиака с перфтор-2-метил-2-пентентииоцианатом-3.⁸⁴ Критерием возможности осуществления той или иной стадии реакции служила величина δ , определяе-

мая соотношением $\delta = R_A + R_B - d_{AB}$, где R_A и R_B — ВР атомов А и В, d_{AB} — расстояние между этими атомами (в данном случае сокращенное). Геометрическое моделирование привело к выводу об определяющей роли стерического фактора и к прогнозу следующих конформационных последствий: при $\delta < 0.35 \text{ \AA}$ напряжения снимаются за счет искажений валентных и торсионных углов и длин связей, при $0.55 < \delta < 0.65 \text{ \AA}$ напряжения частично снимаются за счет тех же факторов, однако система в достаточной степени напряжена, и вероятность реализации данной конформации невелика, при $\delta > 0.85 \text{ \AA}$ система в данной конформации существовать не может. Таким образом, стереоспецифичность реакции, проявляющаяся в образовании только одного *E*-стереоизомера 2-аминоперфтор-4,4-диметил-4,5-дигидро-5-этилиден-1,3-тиазола, определяется меньшим стерическим напряжением аниона, приводящего к *E*-изомеру, в отличие от аниона, предшествующего *Z*-изомеру. Циклизация при нагревании *E*-3,4-диаминоперфтор-4-метил-2-пентентиоцианата-3 за счет аминогруппы при двойной связи с образованием тиазольного цикла исключается из-за сильных стерических напряжений.

Для расчета стерической экранированности атома металла в комплексах была написана специальная программа,¹⁴¹ в которой исследуемый комплекс моделируется в виде координационного центра и окружающих его лигандов, состоящих из атомов с известными ВР. В обзоре¹ обсуждена другая программа¹⁴² для количественной оценки экранирования атома металла в соединениях типа MR_n с помощью ВР.

Аппарат ВР нередко используют для выяснения пространственных условий, при которых возможно протекание твердофазных реакций того или иного типа. Приведем один новый пример. Рентгеноструктурный анализ 4,4'-метиленисбифенилоцианата показал,¹⁴³ что при упаковке молекул в кристалле между парами их изоцианатных групп, связанных центром симметрии, образуются межмолекулярные контакты N...C длиной 3.146 Å. Хотя это расстояние только на 0.05 Å короче суммы ВР атомов азота и углерода, оптимальная ориентация NCO-групп в структуре способствует, как полагают авторы работы¹⁴³, протеканию между ними реакции димеризации в твердой фазе. Это предположение согласуется с выводом, сделанным в обзоре¹⁴⁴: твердофазная полимеризация, при которой возникает связь между атомами А и В соседних молекул, возможна, если расстояние r_{AB} не превышает величины $R_A + R_B + 0.5 \text{ \AA}$, где R_A и R_B — ван-дер-ваальсовы радиусы атомов А и В.

В развитие прежней методики¹⁴⁵ предложен модернизированный способ¹⁴⁶ вычисления констант скоростей и тепловых эффектов некоторых газофазных реакций в широком температурном интервале с помощью межъядерных расстояний, ВР и колебательных энергий молекул.

Ван-дер-ваальсовы радиусы используются также при картировании химических реакций по данным рентгеноструктурного анализа. В обзоре¹ было подробно описано картирование таутомерного перехода производных трополона, проведенное в работе¹⁴⁷ на основе четырех арилзамещенных трополонов. В новом исследовании¹⁴⁸ рассмотрено еще пять соединений этого ряда, что позволило более обстоятельно проследить изменение геометрии молекул.

* * *

Представленный в настоящем обзоре материал показывает, что ван-дер-ваальсовы атомные радиусы по-прежнему находят широкое и разнообразное применение в химии. Интересно отметить, что ВР гораздо более популярны, чем ковалентные радиусы. Последние не нашли сколько-нибудь широкого приложения (для обсуждения геометрического аспекта химических связей требуется более точная оценка межатомных расстояний и предпочтительно пользоваться таблицами усредненных длин связей). Пути таких примене-

ний как раз и были предметом обсуждения обзора¹ и настоящей работы.

Важно, однако, подчеркнуть, что ван-дер-ваальсовы радиусы будут безотказно «работать» и давать полезные результаты лишь при условии их корректного применения.

В заключение следует обратить внимание на следующее. Понятие ВР сформировалось в 1930-х–1940-х годах и является центральным атрибутом классической органической кристаллохимии, базирующейся на концепции плотной упаковки молекул. Однако в последние годы быстро накапливаются данные, указывающие на ограниченность этой концепции. Расширение сведений о специфических (существенно неанізотропных) атом-атомных взаимодействиях привело к новым представлениям о строении органического кристалла.¹⁴⁹ И в обсуждении строения молекул также все большую роль начинают играть данные неэмпирических квантовохимических расчетов, которые теперь стали проводиться систематически, причем не только для простейших, но и для достаточно сложных многоатомных органических молекул. Строго говоря, в рамках этих представлений нет места для ван-дер-ваальсовых радиусов. Однако, будучи исключительно удобным и притом корректным средством оценки возможной длины невалентных межатомных контактов, ван-дер-ваальсовы радиусы стали неотъемлемой частью аппарата современной химии и, надо думать, в качестве таковой останутся надолго.

Литература

1. Ю.В.Зефиров, П.М.Зоркий. *Успехи химии*, **58**, 713 (1989)
2. Ю.В.Зефиров, П.М.Зоркий. В кн. *Проблемы кристаллохимии 1992*. Наука, Москва, 1993. С.6
3. Ю.В.Зефиров, П.М.Зоркий. *Журн. структ. химии*, **15**, 118 (1974)
4. Ю.В.Зефиров, П.М.Зоркий. *Журн. структ. химии*, **17**, 745 (1976)
5. Ю.В.Зефиров, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. структ. химии*, **21** (4), 150 (1980)
6. Ю.В.Зефиров, М.А.Порай-Кошиц. *Журн. структ. химии*, **27** (2), 74 (1986)
7. L. Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Cornell Univ. Press, New York, 1939. P.429; 3d Ed. 1960
8. И.Н.Полякова, З.А.Старикова, Б.В.Парусников, И.А.Красавин. *Кристаллография*, **35**, 1455 (1990)
9. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Р.Г.Герр, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **34**, 122 (1989)
10. Ю.А.Соколова, О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян, В.М.Берестовицкая, Е.В.Трухин, Г.А.Беркова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1773 (1987)
11. Ю.В.Гатилов, И.Ю.Багрянская, И.А.Григорьев, Л.Б.Володарский. *Журн. структ. химии*, **33** (6), 201 (1992)
12. Т.А.Атабаев, К.Ш.Караев, А.Аширов, Х.Атлыев. *Журн. структ. химии*, **31** (1), 195 (1990)
13. Н.В.Подберезская, С.П.Храненко, А.В.Беляев. *Журн. структ. химии*, **33** (2), 126 (1992)
14. V.M. Anisimov, A.B. Zolotoi, M.Yu. Antipin, P.M. Lukin, O.E. Naskin, Yu.T. Struchkov. *Mendeleev Commun.*, 24 (1992)
15. М.Ж.Буранбаев, Ю.П.Гладкий, Т.Т.Омаров, А.Ш.Губашева, В.А.Палюлин, Н.С.Зефиров. *Журн. структ. химии*, **31** (1), 189 (1990)
16. Л.О.Атовмян, В.В.Ткачев, Е.Г.Атовмян, В.М.Берестовицкая, М.В.Титова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2312 (1989)
17. Ю.В.Зефиров, П.М.Зоркий. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **19**, 554, 678 (1978)
18. В.И.Сокол, Ю.В.Зефиров, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **5**, 1249 (1979)
19. П.М.Зоркий, Ю.В.Зефиров. *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*, **13**, 590 (1972)
20. Х.Т.Шарипов, Н.К.Махмудова, М.А.Порай-Кошиц, Т.С.Ходашова, С.А.Талипов. *Координац. химия*, **15**, 1083 (1989)
21. П.М.Зоркий, С.Г.Лазарева, Ю.В.Зефиров. *Кристаллография*, **15**, 698 (1970)

22. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.Г.Бикчантаев, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **36**, 389 (1991)
23. С.В.Середа, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков. *Кристаллография*, **36**, 446(1991)
24. П.М.Зоркий, Я.М.Нестерова. *Журн. физ. химии*, **67**, 217 (1993)
25. А.С.Бацанов, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **25** (4), 150 (1984)
26. П.М.Зоркий, Я.М.Нестерова. *Журн. структ. химии*, **31** (6), 104 (1990)
27. А.М.Андривский, О.В.Челышева, А.Н.Поплавский, В.В.Никонов, Л.А.Четкина, В.К.Бельский, В.Е.Заводник, А.А.Перов, Н.А.Андропова, К.М.Дюмаев. *Химия гетероцикл. соединений*, **789** (1990)
28. А.С.Анцыпкина, О.А.Токарская, В.Ш.Цвенияшвили, В.Н.Острикова, Л.Ю.Ухин, М.А.Порай-Кошиц, А.Д.Гарновский. *Координац. химия*, **15**, 214 (1989)
29. Ю.В.Зефилов, П.М.Зоркий. *Журн. структ. химии*, **17**, 994 (1976)
30. А.Н.Чернега, Г.Н.Койдан, А.П.Марченко. *Журн. структ. химии*, **33** (5), 155 (1992)
31. Б.Б.Соколов, А.Н.Чехлов, Т.А.Епишина, И.В.Мартынов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2849 (1989)
32. В.В.Шибалович, Ю.Э.Овчинников, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, Г.Г.Березина, Л.Н.Машляковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1520 (1987)
33. А.Э.Масунов, П.М.Зоркий. *Журн. физ. химии*, **66**, 60 (1992)
34. T.Sakurai, M.Sundaralingam, G.A.Jeffrey. *Acta Crystallogr.*, **16**, 354 (1963)
35. Л.М.Борисанова, А.В.Маликов, П.М.Зоркий. В кн. *IV Всесоюз. совещ. по органической кристаллохимии. (Тез. докл.)*. Наука, Звенигород, Москва, 1984. С.104
36. Ю.В.Зефилов. В кн. *IV Всесоюз. совещ. по органической кристаллохимии. (Тез. докл.)*. Звенигород, 1984. С.105
37. Л.Х.Миначева, В.Г.Сахарова, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **21**, 323 (1995)
38. П.М.Зоркий, Л.А.Засурская. В кн. *Проблемы кристаллохимии 1986*. Наука, Москва, 1986. С.7
39. С.М.Алдошин, О.А.Козина, Е.Г.Атовмян, Л.О.Атовмян, В.С.Недзвецкий, В.И.Панцырный, А.С.Куликов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2308 (1988)
40. Р.П.Шibaева, Л.П.Розенберг, Н.Д.Куш, А.А.Игнатьев, Э.Б.Ягубский. *Кристаллография*, **36**, 107 (1991)
41. В.Е.Коротков, Р.П.Шibaева. *Кристаллография*, **36**, 1454 (1991)
42. Р.П.Шibaева, В.Е.Коротков, Л.П.Розенберг. *Кристаллография*, **36**, 1447(1991)
43. Р.П.Шibaева, В.Е.Заводник. *Кристаллография*, **38**, 84 (1993)
44. Р.П.Шibaева, В.Е.Заводник. *Кристаллография*, **38**, 114 (1993)
45. Р.П.Шibaева, Л.П.Розенберг. *Кристаллография*, **35**, 1149 (1990)
46. А.Н.Чернов, Н.Г.Фурманова, Т.Н.Соколова, В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, И.А.Верин, Н.С.Зефилов. *Металлоорг. химия*, **4**, 327(1991)
47. А.Н.Чернов, Н.Г.Фурманова, В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Е.В.Скоробогатова, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Докл. АН СССР*, **299**, 636 (1988)
48. Т.И.Овсечина, Н.Г.Фурманова, Е.В.Чупрунов, В.И.Щербаков. *Кристаллография*, **38**, 71 (1993)
49. Н.Г.Бокий, Ю.Т.Стручков, Д.Н.Кравцов, Е.М.Рохлина. *Журн. структ. химии*, **14**, 291 (1973)
50. В.Г.Авакян. В кн. *Проблемы кристаллохимии 1992*. Наука, Москва, 1993. С.184
51. П.М.Зоркий. В кн. *Проблемы кристаллохимии 1992*. Наука, Москва, 1993. С.188
52. И.Н.Полякова, З.А.Старикова, Г.Н.Липунова, Н.Б.Ольховикова. *Кристаллография*, **38**, 113 (1993)
53. И.А.Литвинов, В.А.Наумов. *Журн. структ. химии*, **34** (3), 91 (1993)
54. В.В.Ткачев, Л.О.Атовмян. *Журн. структ. химии*, **34** (3), 109 (1993)
55. Г.Л.Старова, О.В.Франк-Каменецкая, В.В.Макарский. *Кристаллография*, **35**, 769 (1990)
56. А.Е.Ободовская, З.А.Старикова, Л.Н.Елисеева, И.Е.Покровская. *Журн. структ. химии*, **31** (5), 161 (1990)
57. В.Е.Коротков, Р.П.Шibaева. *Кристаллография*, **36**, 908 (1991)
58. Г.И.Бородкин, Ю.В.Гатилов, Е.И.Черняк, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2230 (1987)
59. В.Е.Коротков, В.Н.Молчанов, Р.П.Шibaева. *Кристаллография*, **37**, 1437(1992)
60. В.Е.Коротков, Р.П.Шibaева. *Кристаллография*, **34**, 1442 (1989)
61. Р.М.Лобковская, Р.П.Шibaева, Е.Э.Лаухина, А.В.Зварыкина. *Журн. структ. химии*, **31** (5), 3 (1990)
62. Р.П.Шibaева, Л.П.Розенберг, В.Е.Коротков, О.Г.Карпов, Н.Д.Куш, Э.Б.Ягубский, О.Я.Нейланд, Р.С.Медне, Я.Я.Кацен. *Кристаллография*, **34**, 1438 (1989)
63. М.Ю.Антипин, А.М.Эллерн, В.Ф.Суховерхов, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **34**, 819 (1989)
64. А.М.Эллерн, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, В.Ф.Суховерхов. *Журн. неорг. химии*, **36**, 1393 (1991)
65. М.Ю.Антипин, А.М.Эллерн, В.Ф.Суховерхов, Ю.Т.Стручков, Ю.А.Буслаев. *Докл. АН СССР*, **279**, 892 (1984)
66. Н.Е.Жухлистова, В.И.Смирнова, Г.Н.Тищенко, Ю.В.Некрасов, В.И.Попович, Н.Н.Шапетько. *Кристаллография*, **35**, 668 (1990)
67. Э.Илизл, Н.Аллинджер, С.Энжиал, Г.Моррисон. *Конформационный анализ*. Мир, Москва, 1969
68. В.Г.Дашевский. В кн. *Конформации органических молекул*. Химия, Москва, 1974. С.432
69. В.Г.Дашевский. *Конформационный анализ органических молекул*. Химия, Москва, 1982
70. У.Буркерт, Н.Эллинджер. *Молекулярная механика*. Мир, Москва, 1986
71. А.И.Толмачев, С.В.Середа, М.А.Кудинова, В.В.Курдюков, А.П.Полищук. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **35**, 463 (1990)
72. С.В.Середа, А.А.Ищенко, М.А.Кудинова, В.В.Курдюков, А.И.Толмачев. *Журн. структ. химии*, **33** (1), 139 (1992)
73. К.И.Пашкевич, В.И.Салоутин, М.Б.Бобров, Д.С.Юфит, Ю.Т.Стручков. *Журн. орг. химии*, **24**, 2397 (1988)
74. Н.А.Бондарева, В.К.Бельский, Т.В.Попкова, А.В.Шастин, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **26**, 2454 (1990)
75. Г.В.Шустов, А.Б.Золотой, П.Н.Белов, С.В.Коновалихин, Л.О.Атовмян, В.Н.Вознесенский, Р.Г.Костяновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1820 (1990)
76. В.Д.Сорокин, И.Г.Плохих, М.Ю.Берлин, А.С.Козьмин, К.А.Потехин, В.Р.Полищук, Ю.Т.Стручков, Н.С.Зефилов. *Докл. АН*, **330**, 601 (1993)
77. М.А.Абрамов, М.Л.Петров, К.А.Потехин, Ю.Т.Стручков, А.А.Петров. *Журн. структ. химии*, **33** (5), 147 (1992)
78. Т.Г.Тахиров, О.А.Дьяченко, Д.Б.Тагиев, А.Л.Ниворожкин, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **16**, 256 (1990)
79. А.В.Вировец, Н.В.Подберезская. *Журн. структ. химии*, **34** (2), 150 (1993)
80. А.А.Еспенбетов, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2935 (1988)
81. Г.В.Романенко, Н.В.Подберезская. *Журн. структ. химии*, **33** (3), 141 (1992)
82. В.В.Ткачев, В.Д.Сень, Л.О.Атовмян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1829 (1987)
83. Ю.В.Зефилов. *Журн. общ. химии*, **46**, 2636 (1976)
84. А.Б.Золотой, В.Я.Попкова, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 343 (1992)
85. Н.Е.Жухлистова, Г.Н.Тищенко, М.Г.Воронков, Н.А.Кейко. *Кристаллография*, **35**, 1002 (1990)
86. А.Н.Чехлов, В.И.Фетисов, С.И.Колбасенко, И.В.Мартынов. *Докл. АН СССР*, **297**, 1177 (1987)
87. А.Н.Чехлов, В.М.Кошелев, Н.В.Васильев, А.Ф.Гонтарь, И.В.Мартынов. *Докл. АН СССР*, **306**, 1421 (1989)
88. О.В.Челышева, Л.А.Четкина, В.К.Бельский, В.Е.Заводник, А.Н.Соболев, А.Н.Поплавский, В.В.Никонов, А.М.Андривский. *Кристаллография*, **35**, 874 (1990)
89. Е.Г.Попова, Л.А.Четкина, А.Н.Соболев, В.К.Бельский, А.М.Андривский, А.Н.Поплавский, К.М.Дюмаев. *Докл. АН СССР*, **304**, 127 (1989)
90. М.А.Хусаинов, З.А.Старикова, Р.С.Мусавиров. *Журн. структ. химии*, **28** (2), 119 (1987)
91. А.Н.Чернега, Э.Б.Русанов, В.Д.Романенко. *Журн. структ. химии*, **33** (5), 158 (1992)

92. Е.Г.Попова, Л.А.Четкина, В.К.Бельский, А.М.Андриевский, А.Н.Поплавский, К.М.Дюмаев. *Журн. структ. химии*, **31** (2), 189 (1990)
93. В.Н.Нестеров, Ю.Т.Стручков, Г.Е.Хорошилов, Ю.А.Шаранин, В.Е.Шкловер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2771 (1989)
94. В.Н.Нестеров, В.Е.Шкловер, Ю.А.Шаранин, Ю.Т.Стручков, Г.Е.Хорошилов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2776 (1989)
95. А.Б.Золотой, С.В.Коновалихин, П.М.Лукин, О.А.Дьяченко, С.П.Зильберг, О.Е.Насакин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1404 (1988)
96. В.В.Ткачев, Л.О.Атовмян, С.П.Громов, О.А.Федорова, М.В.Алфимов. *Журн. структ. химии*, **33** (4), 126 (1992)
97. А.Н.Чехлов. *Кристаллография*, **38**, 79 (1993)
98. Т.С.Балабан, А.Т.Балабан, Н.Г.Фурманова, Н.И.Сорокина. *Кристаллография*, **37**, 95 (1992)
99. А.В.Метелица, О.Т.Ляшук, С.М.Алдошин, О.А.Козина, Н.В.Волбушко, Е.А.Медянцева, М.И.Княжанский, В.И.Минкин, Л.О.Атовмян. *Химия гетероцикл. соединений*, 33 (1990)
100. В.Н.Нестеров, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, В.П.Литвинов, Е.Э.Апенюва, В.Ю.Мортиков, Ю.А.Шаранин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 477 (1988)
101. А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, В.Д. Романенко. *Координац. химия*, **15**, 894 (1989)
102. А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, А.В.Рубан, В.Д.Романенко. *Журн. структ. химии*, **31** (2), 134 (1990)
103. А.Б.Золотой, С.П.Зильберг, П.М.Лукин, С.В.Коновалихин, О.Е.Насакин, А.Н.Лышчиков, О.А.Дьяченко, А.Х.Булай, Л.О.Атовмян, М.Ю.Скворцова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2561 (1988)
104. А.Б.Золотой, С.П.Зильберг, П.М.Лукин, С.В.Коновалихин, О.Е.Насакин, Л.О.Атовмян. В кн. *Проблемы кристаллохимии 1989*. Наука, Москва, 1989. С.85
105. А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, А.Б.Драпайло, В.Д.Романенко. *Журн. структ. химии*, **31** (2), 124 (1990)
106. А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, А.Б.Драпайло, А.В.Рубан, В.Д.Романенко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1304 (1987)
107. А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, А.В.Рубан, В.Д.Романенко. *Журн. структ. химии*, **30** (6), 105 (1989)
108. Л.П.Олехнович, М.Е.Тихонова, Н.А.Волошин, Н.Г.Фурманова, А.В.Лесин, О.Е.Компан, Н.И.Борисенко, И.Д.Цеймах, В.И.Минкин, Ю.А.Жданов. *Журн. орг. химии*, **26**, 476 (1990)
109. А.Н.Чернега, В.Д.Романенко. *Журн. структ. химии*, **33** (5), 109 (1992)
110. Н.Г.Фурманова. *Журн. структ. химии*, **28** (4), 122 (1987)
111. С.Г.Семенов. *Журн. физ. химии*, **64**, 3367 (1990)
112. И.Е.Занин, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков. *Кристаллография*, **35**, 885 (1990)
113. Р.П.Шибалева. В кн. *Кристаллохимия. Т.15. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1981. С.189
114. Л.П.Горьков. *Успехи физ. наук*, **144**, 381 (1984)
115. А.И.Буздин, Л.Н.Булаевский. *Успехи физ. наук*, **144**, 415 (1984)
116. В.Е.Коротков, Н.Д.Куш, Р.П.Шибалева, Э.Б.Ягубский. *Кристаллография*, **37**, 908 (1992)
117. Р.П.Шибалева, Л.П.Розенберг, А.Ф.Шестаков, Т.А.Ханнанова. *Журн. структ. химии*, **32** (1), 98 (1991)
118. Г.А.Нифонтова, О.Н.Красочка, И.П.Лаврентьев, Д.Д.Маки-това, Л.О.Атовмян, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 450 (1988)
119. Л.А.Засурская, Л.М.Борисанова. *Вестн. МГУ. Сер.2. Химия*, **31**, 454 (1990)
120. А.А.Аскадский. *Успехи химии*, **46**, 1122 (1977)
121. В.А.Цыряпкин, Т.В.Антонова, Т.В.Тимофеева, В.И.Шильников, Т.Ю.Орлова, М.Я.Солодова, Т.В.Розанцева, Л.В.Недоспасова, В.А.Широков, В.Н.Калинин, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **5**, 894 (1992)
122. Н.В.Подберезская, Г.В.Романенко, Н.В.Первухина. *Журн. структ. химии*, **31** (2), 99 (1990)
123. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, А.И.Яновский, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **36**, 98 (1991)
124. А.П.Полищук, М.Ю.Антипин, Т.В.Тимофеева, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Галяметдинов, И.В.Овчинников. *Кристаллография*, **35**, 693, 699 (1990)
125. А.К.Лященко. *Журн. физ. химии*, **66**, 167 (1992)
126. А.И.Китайгородский. *Органическая кристаллохимия*. Наука, Москва, 1955
127. A.Immirzi, E.Perrini. *Acta Crystallogr., Sect.A*, **33**, 216 (1977)
128. A.Gavezzotti. *Acta Crystallogr., Sect.B, Struct. Sci.*, **46**, 275 (1990)
129. В.И.Шильников, В.С.Кузьмин, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **34** (4), 98 (1993)
130. В.С.Кузьмин, С.Б.Капер. *Изв. АН. Сер. хим.*, 922 (1992)
131. E.Koch, W.Fischer. *Z. Kristallogr.*, **153**, 255 (1980)
132. А.В.Белик, Д.В.Ульянова, Н.С.Зефилов. *Докл. АН СССР*, **313**, 628 (1990)
133. А.В.Белик, В.А.Потемкин. *Журн. физ. химии*, **66**, 140 (1992)
134. Л.О.Атовмян, Р.Г.Гафуров, Н.И.Головина, Л.Т.Еременко. *Докл. АН СССР*, **241**, 1080 (1978)
135. Н.Е.Кузьмина, В.С.Кузьмин, Ю.Н.Бурцев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2866 (1990)
136. В.Ю.Ходорковский, Г.В.Тормоз, С.В.Беляков, О.Я.Нейланд. *Журн. орг. химии*, **25**, 2008 (1989)
137. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*. (Под ред. К.С.Краснова). Химия, Ленинград, 1979
138. С.М.Алдошин, Л.О.Атовмян, Н.Г.Фурманова, О.А.Еникеева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2063 (1986)
139. А.Б.Золотой, С.В.Коновалихин, Н.М.Сергеев, А.В.Бувеч, П.М.Лукин, А.Н.Лышчиков, М.Ю.Скворцова, С.П.Зильберг, О.Е.Насакин. *Журн. структ. химии*, **31** (3), 108 (1990)
140. Л.А.Медведева, А.Б.Золотой, А.И.Поляков, О.А.Дьяченко, Л.О.Атовмян. *Химия гетероцикл. соединений*, 485 (1989)
141. Т.В.Панфилов, О.П.Гладких, А.Э.Масунов, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **19**, 15 (1993)
142. Л.Н.Захаров, Г.А.Домрачев, Ю.Т.Стручков. *Журн. структ. химии*, **24** (3), 75 (1983)
143. Е.Г.Атовмян, Л.Л.Алимова, О.С.Филипенко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 341 (1988)
144. В.Е.Шкловер, Н.Г.Бокий, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **46**, 1368 (1977)
145. В.Б.Евдокимов. *Журн. физ. химии*, **60**, 2702 (1986)
146. В.Б.Евдокимов. *Вестн. МГУ. Сер.2. Химия*, **30**, 456 (1989)
147. Н.Г.Фурманова, О.Е.Компан. В кн. *Проблемы кристаллохимии 1985*. Наука, Москва, 1985. С.122
148. Н.Г.Фурманова. *Журн. структ. химии*, **30** (1), 141 (1989)
149. П.М.Зоркий. *Журн. физ. химии*, **68**, 966 (1994)

NEW APPLICATIONS OF VAN DER WAALS RADII IN CHEMISTRY

Yu.V.Zefirov, P.M.Zorky*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences**31, Leninskii prosp., 117907 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954-1279**M.V.Lomonosov Moscow State University**Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846*

The review is the continuation of the authors' studies on diverse applications of van der Waals radii (WR) in various fields of chemistry, particularly in crystal chemistry and stereochemistry. The analysis of literature data has shown that WR systems are used most often and most effectively while discussing molecular conformations, although the WR systems' source is mainly the analysis of intermolecular contacts. The review presents both the applications of WR that have already become traditional and some new aspects, inducing geometrical modelling of chemical reactions and new types of specific intermolecular interactions.

Bibliography — 149 references.

Received 4 October 1994