

УДК 541.572.7:548.737

Р. БИШОП, Д.К. КРЭЙГ, Я.Д. ДЭНС, М.Л. СКУДДЕР, А.Т. УНГ

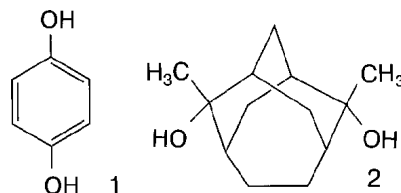
**ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ РЕШЕТКИ ВКЛЮЧЕНИЯ: СРАВНЕНИЕ  $\beta$ -ГИДРОКИНОНА И ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫХ КЛАТРАТНЫХ СТРУКТУР**

При кристаллизации 2,7-диметилтрицикло[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]ундекан-*син*-2,*син*-7-диола (**2**) из ацетонитрила или дихлорметана образуются соединения (**2**)<sub>4</sub> · (гость) в пространственной группе *I4<sub>1</sub>/acd*, которые являются примерами эллипсоидальных клатратных структур. Оба энантиомера **2** связаны через водородные связи циклов (O—H)<sub>4</sub>, образуя трехмерную подрешетку. Две связанные инверсией подрешетки являются взаимопроникающими, образуя сверхрешетку с пустотами между двумя индивидуальными подрешетками, в которых располагаются гостевые молекулы. Приводятся сравнение двух подобных рентгеновских структур и их сопоставление с клатратной структурой соединения (гидрохинон)<sub>3</sub> · (SO<sub>2</sub>), определенной Пауэллом.

**ВВЕДЕНИЕ**

В своей основополагающей статье 1948 г. Пауэлл [1] предложил термин *клатратное соединение* для описания структурной комбинации двух химически не взаимодействующих друг с другом компонентов, в которой подрешетка компонента-хозяина полностью включает подсистему гостя. Этот термин, произошедший от *clathratus* — окружать или защищать перекрестными прутьями решетки, был быстро воспринят химическим сообществом и сегодня внесен во многие популярные словари [2]. Вводя эту новую терминологию, Пауэлл описал несколько структур, но соединение, образованное гидрохиноном (хинол) **1** и диоксидом серы, было наиболее притягательным.

Способность **1** образовывать комплексы с небольшими молекулами была давно известна: H<sub>2</sub>S, 1849 г. [3]; SO<sub>2</sub>, 1859 г. [4]; HCO<sub>2</sub>H и HCN, 1886 г. [5]; HCl, 1910 г. [6]; HBr, 1910 г. [7] и CH<sub>3</sub>OH, 1945 г. [8]. Однако до тех пор, пока рентгеновская структура (гидрохинон)<sub>3</sub> · (SO<sub>2</sub>) не была установлена Палин и Пауэллом в 1947 г. [9], замечательная природа этих веществ не была ясна.



Молекулы, которые по структурным или иным причинам не могут быть плотно упакованы, часто достигают более высоких плотностей решетки при включении гостей [10]. Может быть и так, что две (или более) идентичные подрешетки образуют сверхрешетку с более высокой плотностью, взаимопроникая друг в друга без

взаимодействия [ 11 ]. Структура (гидрохинон) $_3 \cdot (\text{SO}_2)$  была первым случаем, когда оба эти явления встретились одновременно.

В этой статье мы проведем сравнение и противопоставление взаимопроникающей клатратной решетки  $\beta$ -гидрохинона и решетки эллипсоидальной клатратной структуры, образованной диодом **2**. Хотя **1** и **2** имеют совершенно разные молекулярные структуры и упаковку в твердом теле, оба они являются дигидроксизамещенными хозяевами, чьи гостевые молекулы совершенно аналогично закапсулированы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

За последние несколько лет стало очевидно, что соединения, образующие самовзаимопроникающие решетки, встречаются гораздо чаще, чем представлялось первоначально, и был достигнут значительный прогресс в установлении их структурных характеристик [ 12 ]. Особенно впечатляющие успехи достигнуты в дизайне и создании новых соединений с участием металл-координированных систем [ 13 ].

Такие структуры могут быть сложными и их трудно описать в обычных терминах. Поэтому Баттен и Робсон [ 14 ] применили концепцию математических сеток [ 15, 16 ], являющихся совокупностью узлов с точно определенной связностью и топологией. Узлы не обязательно должны совпадать с конкретным атомом, однако они позволяют легко описать решетку в терминах лежащей в ее основе связности. С использованием этого метода анализа подрешетки  $\beta$ -гидрохинона и эллипсоидального клатрата описываются с помощью топологии  $4^{12}6^3$  и  $4^28^4$  соответственно.

#### *Клатратная структура $\beta$ -гидрохинона*

Решетка в  $(\mathbf{1})_3 \cdot (\text{SO}_2)$  и большинстве других клатратов гидрохинона [ 17 ] обозначается как структура  $\beta$ -гидрохинона. В соответствии с некоторыми различиями в расположении гостей существуют три типа структур (типы I—III, имеющие пространственные группы  $R\bar{3}$ ,  $R3$  или  $P3$  соответственно). Сверхрешетка хозяина состоит из двух идентичных взаимопроникающих подрешеток, связанных трансляцией.

Основным супрамолекулярным синтоном [ 18 ] является образованный водородными связями цикл  $(\text{O—H})_6$ , построенный из гидроксильных групп (по одной от каждой из шести молекул гидрохинона). Эти молекулы гидрохинона, ориентированные попеременно вверх и вниз по периферии цикла, создают симметрию третьего порядка и дают возможность подрешетке распространяться в трех измерениях через последующие  $(\text{O—H})_6$  циклы, используя вторые гидроксильные группы гидрохинона. Таким образом, каждый цикл связан через 1,4-дизамещенные ароматические кольца с шестью другими циклами (три выше и три ниже), образуя псевдооктаэдрическую решетку.

С другой стороны, центры соединенных  $(\text{O—H})_6$  циклов занимают угловые позиции в ромбоэдре. Размножение этой ячейки в трех измерениях образует одну из подрешеток  $\beta$ -гидрохинона. Центры  $(\text{O—H})_6$  циклов второй подрешетки находятся в центрах ромбоэдра.

Две подрешетки связаны трансляцией, но во всех других отношениях идентичны. Они тесно сплетаются, образуя конечную сверхрешетку, но полностью независимы друг от друга в терминах водородной связи. Рис. 1 иллюстрирует эту решетку [ 9 ] в упрощенной диаграммной форме (вид структуры типа II ( $R3$ ) приблизительно вдоль оси  $c$ ) для  $(\mathbf{1})_3 \cdot (\text{SO}_2)$ . Молекулы **1** нарисованы сплошными

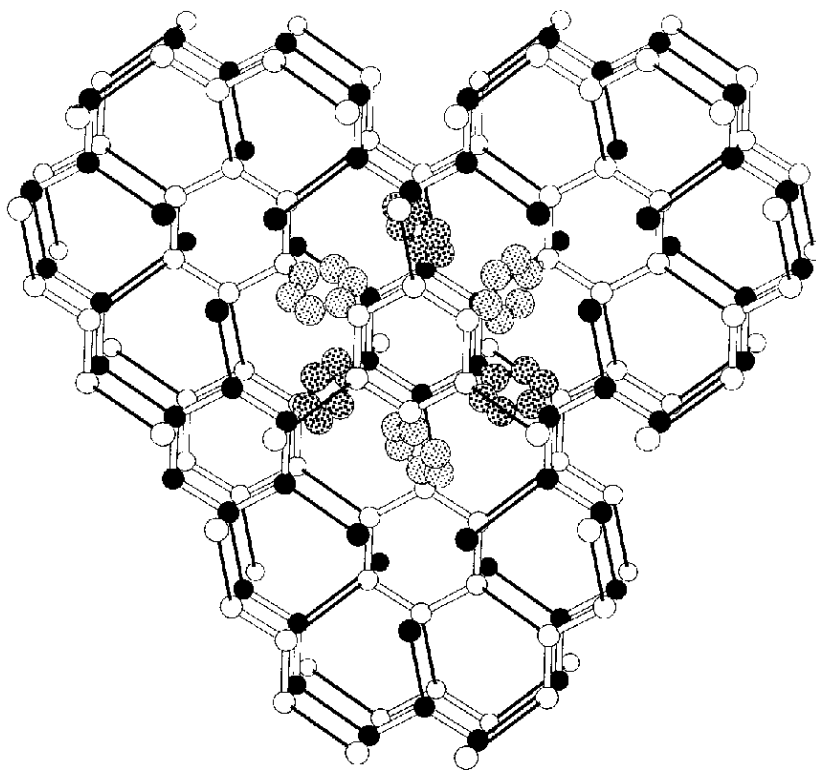


Рис. 1. Диаграммное представление структуры  $(1)_3 \cdot (SO_2)$  (вид приблизительно вдоль  $c$ ).

Молекулы **1** показаны как сплошные черные стержни со сферой (гидроксильная группировка) с каждого конца, причем их окраска (черная или белая) представляет две разные подрешетки. Водородная связь гидроксильной группы показана при помощи полых стержней, связывающих сферы. В центре рисунка — атомы углерода из шести молекул гидрохинона, окружающие одну пустоту (темная штриховка для черной подрешетки и светлая — для белой). Атомы водорода не показаны

черными стержнями с шариками (O—H-группы) на концах. Гидроксильные группы, принадлежащие двум разным подрешеткам, обозначены черным и белым цветом, а водородные связи O—H показаны в виде полых стержней.

Между циклами (O—H)<sub>6</sub> двух взаимопроникающих подрешеток имеются пустоты, и эти пространства заняты гостями. В центре рис. 1 изображено, как смыкаются два таких цикла (по одному от каждой подрешетки). Показаны только шесть ароматических колец, принимающих участие в образовании такой пустоты. (Как упоминалось ранее, три следующих кольца смыкаются выше и три ниже.) Атомы углерода ароматических колец, принадлежащие к белой подрешетке, обозначены светлой штриховкой, а принадлежащие черной подрешетке — темной.

Как показано на рис. 2 (вид полости сбоку), верхние и нижние грани полости образованы циклами (O—H)<sub>6</sub> от двух различных подрешеток. В противополож-

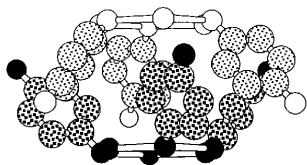


Рис. 2. Вид полости, показанной на рис. 1, сбоку (обозначения те же, но остальная часть структуры опущена). Верхняя и нижняя грани состоят из циклов (O—H)<sub>6</sub> от различных подрешеток. Боковые стороны состоят из наклонных гидрохиноновых колец, ориентированных попеременно вверх (от одной подрешетки) и вниз (от другой)

ность этому, боковые стороны построены из шести наклонных гидрохиноновых ароматических колец, ориентированных попеременно вверх (от одной подрешетки) и вниз (от другой подрешетки). Приблизительное расстояние между (O—H)<sub>6</sub> циклами (O...O) равно 6 Å, а расстояние между противоположными гидрохиноновыми кольцами (Ag—H...H—Ag) равно 7 Å, что приводит в результате к приблизительно сферической полости.

### Эллипсоидальная клатратная структура

В настоящее время известно пять разных типов водородно-связанных кристаллических решеток с участием алициклического диола **2** [19]. Одной из них является эллипсоидальная клатратная решетка включения, образующаяся при включении небольших молекул гостей. Эта структура является одной из нескольких в тетрагональной пространственной группе  $I4_1/acd$ , образующихся в результате взаимопроникновения [20].

Ранее мы подробно описали структуру эллипсоидального клатрата с бензолом (2)<sub>4</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) [21,22]. Рассмотренные в этой статье соединения с ацетонитрилом и дихлорметаном изоструктурны. Описания определения структуры (2)<sub>4</sub>·(CH<sub>3</sub>CN) и (2)<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) даны в экспериментальном разделе, а количественные детали и результаты уточнения структуры представлены в таблице. Существуют только относительно небольшие размерные отличия между этими соединениями включения.

Количественные детали определения структуры (2)<sub>4</sub>·(CH<sub>3</sub>CN) и (2)<sub>4</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Формула	(C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·(CH <sub>3</sub> CN)	(C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Формульная масса	882,32	926,2
Простр. группа	$I4_1/acd$	$I4_1/acd$
$a, b, \text{Å}$	22,9794(7)	23,007(1)
$c, \text{Å}$	18,864(1)	18,869(2)
$V, \text{Å}^3$	9961,2(7)	9988(1)
$T, \text{°C}$	21(1)	21(1)
$Z$	8	8
$D_{\text{выч}}, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,18	1,23
Излучение, $\lambda/\text{Å}$	CuK $\alpha$ , 1,5418	CuK $\alpha$ , 1,5418
$\mu, \text{см}^{-1}$	5,71	15,79
Режим сканирования	$\theta/2\theta$	$\theta/2\theta$
Число измеренных рефлексов	2366	1857
Критерий отбора рефлексов	$I/\sigma(I) > 3$	$I/\sigma(I) > 3$
Число независимых наблюдений рефлексов	1827	1509
Число рефлексов ( $m$ ) и переменных ( $n$ ) в конечном уточнении	1827 160	1509 166
$R = \sum^m  \Delta F  / \sum^m  F_0 $	0,045	0,054
$R_w = [\sum_w^m  \Delta F ^2 / \sum_w^m  F_0 ^2]^{1/2}$	0,065	0,073
$s = [\sum_w^m  \Delta F ^2 / (m - n)]^{1/2}$	3,02	3,55
Наибольший пик на конечной разностной карте, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,56	0,57
$R_{\text{int}}$ (число дважды измеренных рефлексов)	0,031 (1662)	0,017 (1399)

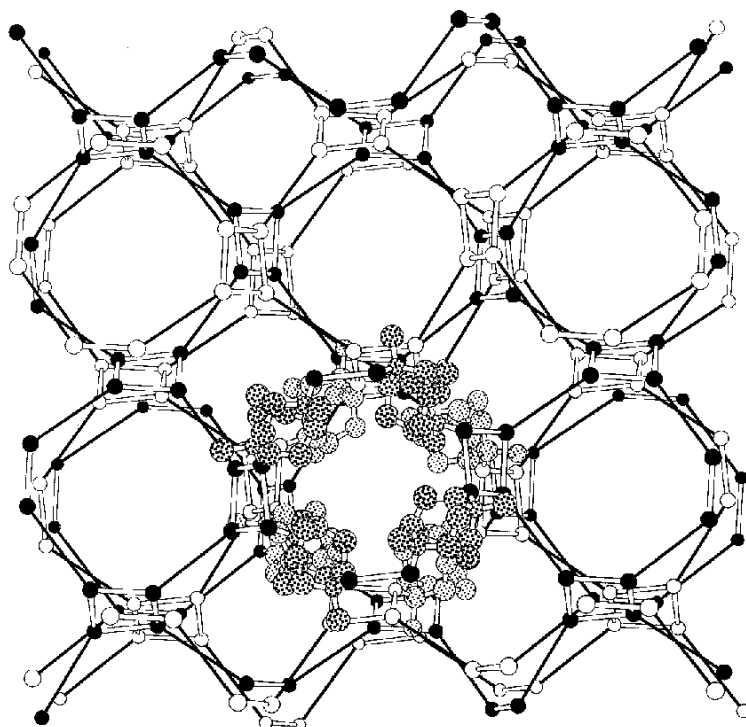


Рис. 3. Часть сверхрешетки  $(2)_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$ , вид вдоль оси  $c$  (приблизительно) (обозначения как на рис. 1).

В действительности фрагменты пустого пространства меньшего размера (положения оси вращения) полностью заполнены, а пространства большего размера (позиции  $\bar{4}$ ) сильно сужены при учете ван-дер-ваальсовых размеров хозяина. Атомы углерода диола хозяина показаны только в одном месте

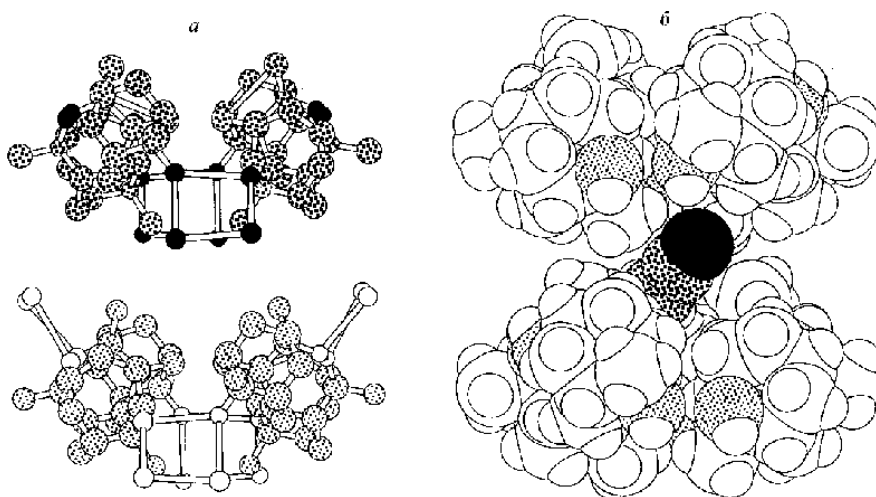


Рис. 4. Вид сбоку пустоты, изображенной на рис.3:

$a$  — обозначения те же, что и на рис. 1,  $b$  — с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов. Гостевые молекулы ацетонитрила занимают эллипсоидальную полость между двумя подрешетками. На рис.  $b$  изображены атомы водорода от диола хозяина, но атомы водорода молекул гостей не показаны. Используются следующие обозначения атомов: черный (N), темная штриховка (гость С), светлая штриховка (O) и белый (С и Н хозяина)

Молекулярная архитектура структуры эллипсоидального клатрата гораздо более сложна, чем решетка  $\beta$ -гидрохинона, хотя конечные результаты в отношении включения гостя весьма схожи. В данном случае главным супрамолекулярным синтоном является связанный водородной связью цикл  $(\text{O—H})_4$ , построенный из гидроксильных групп от каждой из четырех молекул диолов. Вторые гидроксильные группы от каждого из этих диолов принимают участие в следующих циклах  $(\text{O—H})_4$ , которые круто наклонены к первому, образуя таким образом трехмерную сеть. Следует отметить, что связанные водородной связью циклы не параллельны, как в случае с гидрохиноном, а имеют четыре различные ориентации в пространстве. Молекулы **2** уложены в виде циклических квартетов, окружающих позиции  $\bar{4}$ , образуя таким образом подрешетку с симметрией  $I\bar{4}2d$ . Молекулы гостя расположены вдоль  $c$  между позициями  $\bar{4}$ .

Очень важное отличие между хозяевами **1** и **2** заключается в том, что первый является ахиральным, а второй — хиральным. Поэтому для рацемического **2** существует дополнительная проблема, которую необходимо преодолеть, а именно: как эффективно упаковать оба энантиомера в общей структуре. Это достигается весьма элегантным способом. Два диольных энантиомера чередуются в подрешетке вокруг каждого квартета, связанного с позицией  $\bar{4}$ , так что хотя подрешетка является ахиральной, энантиомеры в ней организованы весьма специфически. При образовании общей сверхрешетки в пространственной группе  $I4_1/acd$  две идентичные подрешетки взаимопроникают друг в друга, будучи связанными инверсией. Такая комбинация образует винтовую ось четвертого порядка, которая отсутствует в подрешетке. Спирали связанных водородными связями диолов одной хиральности окружают каждую винтовую ось  $4_1$  и другой хиральности — винтовую ось  $4_3$ .

На рис. 3 приведен фрагмент сверхрешетки для  $(\mathbf{2})_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$  (вид приблизительно вдоль  $c$ ). Видимые на рисунке меньшие фрагменты пустого пространства, через которые идут винтовые оси, в действительности полностью заполнены, если учесть ван-дер-ваальсовы размеры молекул. Пространства большего размера, представляющие собой диольные циклические квартеты и окружающие позиции  $\bar{4}$ , существенно уменьшаются при учете фактических размеров атомов хозяина. Эти углеродные каркасы хозяина показаны только в одной позиции. Здесь две взаимопроникающие подрешетки окружают пустоту, которая занята гостевой молекулой ацетонитрила. Соседние пустоты развернуты на  $180^\circ$  вдоль  $c$  и изолированы друг от друга сильными сужениями, возникающими благодаря циклическим квартетам молекул диола.

На рис. 4 в двух эквивалентных ортогональных проекциях изображена одна и та же полость, находящаяся между двумя подрешетками. На рис. 4, б изображено заполненное пространство и можно видеть, что гостевая молекула ацетонитрила занимает эту приблизительно эллипсоидальную полость, размеры которой  $(\text{C—H}\cdots\text{H—C})$  приблизительно 6,7 и 7 Å. На рис. 5 показано расположение гостевых молекул ацетонитрила внутри сверхрешетки диола **2**. Соседние гости, образующие вертикальные колонны, ортогональны друг другу, а перспективный вид на колонну подчеркнут различиями в размерах гостей.

Рис. 6 и 7 иллюстрируют изоструктурную упаковку в  $(\mathbf{2})_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ , где гости опять занимают эллипсоидальные полости между двумя подрешетками. В обеих структурах позиции гостей имеют симметрию  $222$ , но гости не обладают такой симметрией, следовательно, они должны быть разупорядочены. На рис. 4—7 представлены упрощенные версии, где выбрана только одна из ориентаций гостя.

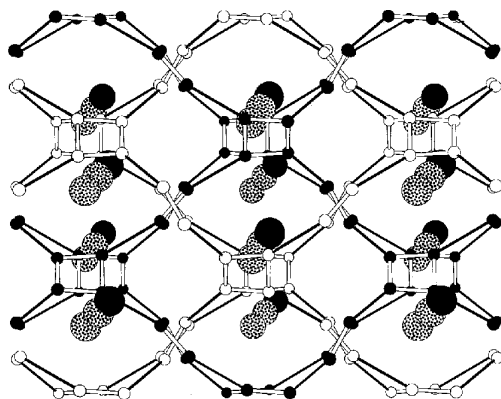


Рис. 5. Изображение сверхрешетки структуры  $(2)_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$  в перспективе (вид вдоль  $b$ ) и расположение гостевых молекул ацетонитрила (атомы водорода не показаны).

Обозначения те же, что и на рис. 3 и 4. Гости, образующие вертикальные колонны, попеременно ортогональны. Вид в перспективе на отдельные колонны подчеркнут разным размером молекул ацетонитрила

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от решетки  $\beta$ -гидрохинона [ 8 ] стенки эллипсоидальных клатратных полостей состоят только из углеводородных группировок, а гидроксильные группы диола изолированы от гостей. Например, в  $(2)_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$  гостевой атом азота находится на расстоянии  $5 \text{ \AA}$  от ближайшего кислородного атома хозяина. Поэтому потенциал включения определяется размером и формой гостей, а не его функциональными химическими группами. Хотя конструкции сверхрешеток **1** и **2** сильно различаются, механизм, с помощью которого они включают гостей, совершенно аналогичен.

В своей статье 1948 г. [ 1 ] Пауэлл дал элегантное объяснение тому, как гости различного размера включаются в полости между двумя взаимопроницающими подрешетками, к каким изменениям структуры сверхрешетки это может привести, а также почему имеется верхний предел возможного размера гостей. Замечательная химическая интуиция Пауэлла намного опередила его время.

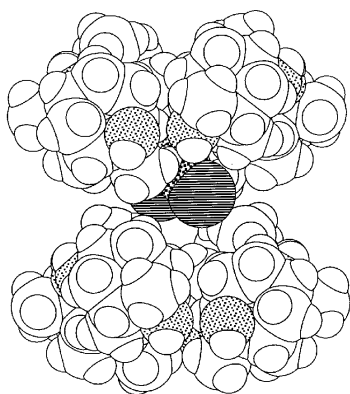


Рис. 6. Структура  $(2)_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ , изображающая гостевые молекулы дихлорметана внутри эллипсоидальной полости между двумя подрешетками. Используются следующие обозначения атомов: горизонтальные штрихи (гостевой Cl), темная штриховка (гостевой C), светлая штриховка (O) и белый (C и H молекул хозяина)

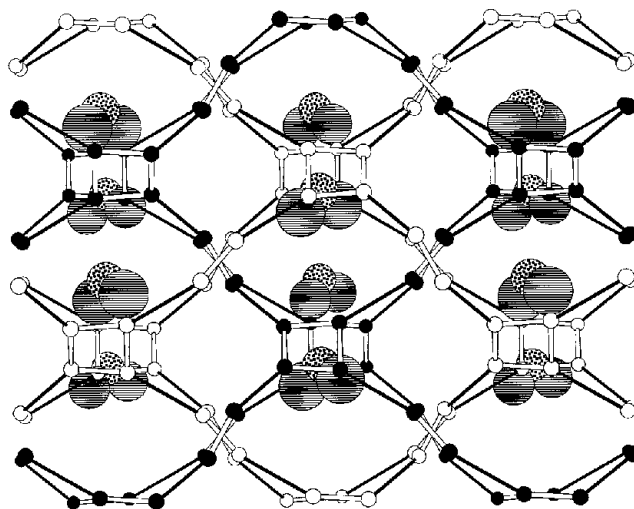


Рис. 7. Изображение сверхрешетки структуры  $(2)_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  в перспективе (вид вдоль  $b$ ) и расположение гостевых молекул дихлорметана (атомы водорода не показаны).

Обозначения те же, что и на рис. 6. Гости выстроены в вертикальные колонны и попеременно ортогональны. Вид в перспективе на отдельные колонны подчеркнут разным размером молекул дихлорметана

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  (300 МГц) записаны на спектрометре Bruker AC300 и даны в виде химических сдвигов ( $\delta$ ) относительно тетраметилсилана. Данные о рентгеновской порошковой дифракции получены на приборе Siemens D500.

#### Получение эллипсоидальных клатратов

Свободный от растворителя 2,7-диметилтрицикло[4.3.1.1<sup>3,8</sup>]ундекан-*син*-2,*син*-7 диол **2** был получен, как описано в [23].

$(2)_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$ . Теплый раствор **2** (0,05 г) в ацетонитриле (1 мл) в отпаянной трубке оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученные игольчатые кристаллы были отфильтрованы и высушены на воздухе.  $T_{\text{пл}}=129\text{—}130\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,23$  (интенсивный) в дополнение к пикам для **2**, определенный интегрированием пиков состав —  $(2)_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$ ; XRPD 2 $\theta$  (интенсивность) 7,6(38), 10,8(52), 12,7(6), 14,6(30), 15,3(95), 16,0(18), 16,4(35), 17,2(22), 21,2(10), 21,8(8), 27,2(8), 31,6(19), 38,4(11).

$(2)_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ . Теплый раствор **2** (0,05 г) в дихлорметане (1 мл) в отпаянной трубке оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученные игольчатые кристаллы были отфильтрованы и высушены на воздухе.

Найдено: С, 69,06; Н, 10,08. Для  $(\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2)_4 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  вычислено С, 68,73; Н, 9,79 %.  $T_{\text{пл}}=129\text{—}130\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5,29$  (интенсивный) в дополнение к пикам для **2**, XRPD 2 $\theta$  (интенсивность) 7,4(11), 10,6(24), 14,4(31), 15,2(98), 16,4(48), 17,0(27), 21,1(14), 21,6(11), 24,2(8), 25,0(8), 27,2(7), 32,4(29).

#### Кристаллография

Данные получены на рентгеновском дифрактометре ENRAF Nonius CAD4. В данные введены поправки на поглощение [24] и разложение. Обработка данных описана в [25].



Для каждой из структур положения атомов решетки хозяина взяты из ранее опубликованной структуры с включенным бензолом [ 21, 22 ]. При уточнении анизотропии хозяина были введены атомы водорода в рассчитанных положениях. Гидроксильные атомы водорода разупорядочены по двум позициям с равной заселенностью, отражая разную направленность водородных связей в цикле (O—H)<sub>4</sub>. Положения гостей определяли путем анализа остаточных пиков на разностной карте электронной плотности. Позиция гостя имеет симметрию 222, так что ни ацетонитрил, ни дихлорметан не могут занимать эту позицию без разупорядочения.

Для структуры с ацетонитрилом пики на оси второго порядка рассматривались как перекрывание двух пиков на каждой из сторон оси. Имелась возможность определить положения трех тяжелых атомов в CH<sub>3</sub>CN. Уточнение проводили в приближении жесткого тела [ 26 ] с тепловым движением, определенным группой TLX (где T — тензор трансляции, L — тензор либрации и X — точка отсчета либрации) до конечного R-фактора 0,045. Наибольший пик на конечной разностной карте 0,56 e · Å<sup>-3</sup>. При исключении гостя R-фактор был равным 0,074 (R = 0,352 для данных с sinθ/λ < 0,1).

Для структуры с дихлорметаном на разностной Фурье-карте, фазированной по одному хозяину, наблюдалось два пика. Один лежал на оси второго порядка, и тогда молекула CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> могла быть смоделирована введением двух атомов H в вычисленные позиции. Гость включался как жесткая группа, положение и ориентация которой уточнялись. Тяжелые атомы гостя уточнялись с анизотропными тепловыми параметрами, а атомы H — с теми же тепловыми параметрами, как для атома C. R-фактор сошелся до 0,054. Наибольший пик в конечной разностной карте был 0,57 e · Å<sup>-3</sup>. При исключении гостя R = 0,137 (а для данных с sinθ/λ < 0,1 R = 0,554).

Имеются следующие дополнительные структурные данные: межатомные расстояния, межатомные углы, позиционные и тепловые параметры, торсионные углы, геометрические характеристики водородных связей и структурные факторы.

**Благодарность.** Мы благодарим Австралийский научно-исследовательский совет за финансовую поддержку этой работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 61 (1948).
2. *Clathrate* is also used as an adjective in Botany: *resembling a net or lattice*, Collins Dictionary of the English Language, Collins, London (1979).
3. F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.*, **69**, 294 (1849).
4. A. Clemm, *Ann. Chem. Pharm.*, **110**, 345 (1859).
5. F. Mylius, *Ber.*, **19**, 999 (1886).
6. J. Schmidlin and R. Lang, *Ber.*, **43**, 2806 (1910).
7. M. Gomberg and L.H. Cone, *Annalen*, **376**, 183 (1910).
8. D.E. Palin and H.M. Powell, *Nature (London)*, **156**, 334 (1945).
9. D.E. Palin and H.M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 208 (1947).
10. R. Bishop, *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 311 (1996).
11. M.W. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 283 (1994).
12. T.C.W. Mak and B.R.F. Bracke, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **Vol. 6**, eds. D.D. MacNicol, F. Toda and R. Bishop, Pergamon, Oxford, ch. 2, p. 23 – 60 (1996).
13. R. Robson, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **Vol. 6**, eds. D.D. MacNicol, F. Toda and R. Bishop, Pergamon, Oxford, ch. 22, p. 733 – 755 (1996).
14. S.R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 1460 (1998).
15. A.F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York (1977).
16. A.F. Wells, *Further Studies of Three-dimensional Nets*, ACA Monograph No 8, American Crystallographic Association (1979).

17. D.D. MacNicol, in *Inclusion Compounds*, **Vol. 2**, eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol, Academic Press, London, ch. 1, p. 1 – 45 (1984).
18. G.R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2311 (1995).
19. R. Bishop, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **Vol. 6**, eds. D.D. MacNicol, F. Toda and R. Bishop, Pergamon, Oxford, ch. 4, p. 85 – 115 (1996).
20. O. Ermer and L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta*, **74**, 825 (1991).
21. R. Bishop, I.G. Dance and S.C. Hawkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 889 (1983).
22. S.C. Hawkins, R. Bishop, I.G. Dance, T. Lipari, D.C. Craig and M.L. Scudder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1729 (1993).
23. I.G. Dance, R. Bishop, S.C. Hawkins, T. Lipari, M.L. Scudder and D.C. Craig, *ibid.*, 1299 (1986).
24. J. De Meulenaer and H. Tompa, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965).
25. R.M. Herath Banda, I.G. Dance, T.D. Bailey, D.C. Craig, and M.L. Scudder, *Inorg. Chem.*, **28**, 1862 (1989).
26. A.D. Rae, RAELS: A Comprehensive Constrained Least-Squares Refinement Program, University of New South Wales (1989).

*Химическая школа*  
*Университет Нового Южного Уэльса*  
*Сидней 2052*  
*Австралия*  
*E-mail: r.bishop@unsw.edu.au*

*Статья поступила*  
*12 декабря 1998 г.*

