

SUPRAMOLECULAR
CHEMISTRY. CLATHRATE
COMPOUNDS

Yu. A. DYADIN

Clathrate compounds are discussed as objects of the supramolecular chemistry. The brief historical introduction, the description of basic concepts, and the classifications of clathrate compounds are given. The structure and properties of clathrates are illustrated on a number of examples.

Клатратные соединения рассматриваются как объекты надмолекулярной (супрамолекулярной) химии. Дана краткая историческая справка; основные понятия, терминология, классификации, строение и свойства клатратов иллюстрируются примерами.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ
ХИМИЯ: КЛАТРАТНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Ю. А. ДЯДИН

Новосибирский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на весьма продолжительную историю клатратных соединений и созвездие выдающихся ученых, их исследовавших, клатратные соединения долгое время оставались загадкой для химиков и определенная доля экзотичности сохраняется за ними и в настоящее время. Уж слишком непривычно с традиционной химической точки зрения выглядят формулы гидратов $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{CCl}_4 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, аддуктов мочевины $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} \cdot 10,9(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ или гидрохинона $\text{Ar} \cdot 8,8\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Действительно, хотя известно огромное множество разнообразнейших химических соединений, все они построены принципиально одинаково — путем образования химических связей между атомами. В приведенных выше примерах трудно заподозрить образование какой-либо химической связи между молекулами благородных газов или предельных углеводородов, с одной стороны, и молекулами воды, мочевины или гидрохинона — с другой. Нужно заметить, что на заре развития химии, когда причины образования соединений не были ясны, объекты нашего внимания рассматривались химиками на общих основаниях. Но развитие теорий химической связи, все лучше и лучше описывающих подавляющее большинство разнообразных химических веществ, поставило как бы вне закона рассматриваемые соединения, поскольку ни одно из них не подчинялось и не могло (как мы увидим ниже) подчиняться этим хорошо проверенным законам. ореол загадочности был снят с них английским кристаллохимиком Г. Пауэллом в 1947–1948 годах [1].

Исследуя структуры соединений гидрохинона с летучими компонентами (такими, как SO_2 , HCl , HBr , Ar , Xe), Пауэлл обратил внимание на то, что они изоструктурны и состоят из существенно различных подсистем: относительно жесткой каркасной подсистемы из связанных водородными связями молекул гидрохинона (они были названы им молекулами-хозяевами) с полостями молекулярного размера, в которых и располагаются упомянутые выше молекулы гостей. Последние в идеале могут быть координационно насыщенными и не связаны с каркасом никакими силами, кроме слабых ван-дер-ваальсовых. Однако благоприятное пространственное соответствие (комплементарность) гостевой и хозяйской подсистем приводит к тому, что

клатратное соединение становится термодинамически более устойчивым, чем смесь из компонентов гостя и хозяина при тех же условиях. Таким образом, Пауэлл обнаружил, понял и описал принципиально новую, более высокого уровня организацию химической материи (вероятно, этот принцип организации материи еще более важен в биологии). Разумеется, были обнаружены соединения, в которых между гостевыми и хозяйскими молекулами существует слабое химическое взаимодействие (координато-клатраты), и соединения, в которых это взаимодействие достаточно сильное, но пространственная комплементарность оказывает существенное влияние на свойства образующихся соединений (клатрато-комплексы, наиболее яркими представителями которых являются соединения солей щелочных металлов с краун-эфирами и криптанами). В 1973 году французский химик Жан-Мари Лен, подчеркивая важную роль, которую играют невалентные взаимодействия в формировании подобных соединений, и обсуждая их свойства, ввел термин “супрамолекулярная (надмолекулярная) химия”, а в 1987 году ему, американцам Чарльзу Педерсену и Доналду Крэму была вручена Нобелевская премия по химии за достигнутые успехи в этой области знаний [2].

Итак, мы видим, что *клатраты* являются типичными представителями *надмолекулярных образований*, и можно определить их как соединения, образованные включением молекул одного сорта, называемых *гостями*, в полости кристаллического каркаса из молекул другого сорта (или в полость одной большой молекулы), называемых *хозяевами*, без образования какой-либо специфической химической связи между гостем и хозяином.

КРАТКИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

По-видимому, первым, кто наблюдал, сам того не подозревая, образование соединения, которое сегодня мы называем клатратным, был английский ученый Джозеф Пристли. В 1777–1778 годах он описал “аномальный лед”, который образовывался при положительных температурах в водном растворе открытого им же сернистого газа и тонул в нем. Безотносительно к работе Дж. Пристли В. Карстен и Б. Пеллетье (1785–1786) описали образование твердой “окиси мурия” при -40° по Фаренгейту (что равно -40°C). Хемфри Дэви (1810) установил, что “окись мурия” является простым веществом, которому дал название “хлор” (от греч. $\chi\lambda\omicron\rho\omicron\varsigma$ – зеленоватый), последний кристаллизуется при указанной температуре лишь при наличии паров воды, то есть является гидратом. Майкл Фарадей (1823)

определил его состав¹: $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а А. де ля Рив в 1829 году разгадал тайну удивительного льда, наблюдаемого Дж. Пристли: им оказался гидрат $\text{SO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Фридрих Вёлер (хорошо известный как первый исследователь, которому удалось синтезировать органическое вещество из неорганических) обнаружил в 1840 году гидрат $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (это первый правильный состав гидрата, определенный с точностью нашего времени), а в 1848 году, восстанавливая хинон в гидрохинон, получил аддукт $\text{H}_2\text{S} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ и отметил, что это вещество имеет природу, аналогичную кристаллогидратной.

Первые предпосылки к пониманию сути таких соединений содержались уже в ранних работах: Ж. Пьер (1848), П. Берглю (1856) писали, что молекула SO_2 в гидрате сохраняет свои свойства. К такому же выводу пришел А. Клемм (1859), который при растирании в ступе кристаллов $\text{SO}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ почувствовал характерный запах сернистого газа. Ф. Милиус (1886), подвергая термическому разложению соединение муравьиной кислоты с гидрохиноном, обнаружил, что кристаллы гидрохинона содержат много угарного газа (продукта термического разложения муравьиной кислоты), и высказал правильное предположение, что молекулы CO удерживаются в полостях кристаллической структуры в химически несвязанном состоянии². В 1897 году К. Гофманн, пытаясь получить координационные соединения никеля с неопредельными углеводородами (по аналогии с платиновыми металлами и серебром), пропускал светильный газ (источник в том числе и неопредельных углеводородов) через аммиачный раствор никеля, но неожиданно получил соединение состава $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. В течение последующих 10 лет, уже специально изучая эту реакцию, он осаждал из аммиачного раствора цианида никеля аддукты с различными ароматическими соединениями и с удивлением обнаружил, что разные по

¹ Исследуя гидрат хлора, Фарадей столкнулся с интересным явлением – сжижением газов. Запаяв в U-образную трубку некоторое количество гидрата хлора, он оставил ее при комнатной температуре. Посетивший лабораторию д-р Парис обратил внимание Фарадея на то, что его вещество загрязнено маслом. Самолюбие Фарадея было задето. Как только д-р Парис ушел, он вскрыл трубку и увидел, что масло быстро испарилось. На следующий день д-р Парис получил лаконичную записку: “Глубокоуважаемый сэр, масло, которое Вы вчера наблюдали, не что иное, как жидкий хлор”. Фарадей понял, что для сжижения газов необходимо кроме низкой температуры и соответствующее давление (гидратообразование позволило без компрессора получить большое количество хлора в ограниченном объеме). Руководствуясь этим, он сжижил аммиак, углекислый, сернистый и другие доступные ему газы, кроме атмосферных и водорода.

² Обратим внимание на то, что здесь речь идет о *кинетической* устойчивости клатрата гидрохинона с CO , ибо для обеспечения его *термодинамической* устойчивости при комнатной температуре потребовалось бы гораздо более высокое давление CO .

химической природе вещества (бензол, тиофен, пиридин) образуют подобные соединения, тогда как химически родственные (толуол, изомеры ксилола)

их не образуют. И Гофманн делает замечательный вывод: влияние мольного объема на осуществление или неосуществление нашей реакции очевидно.

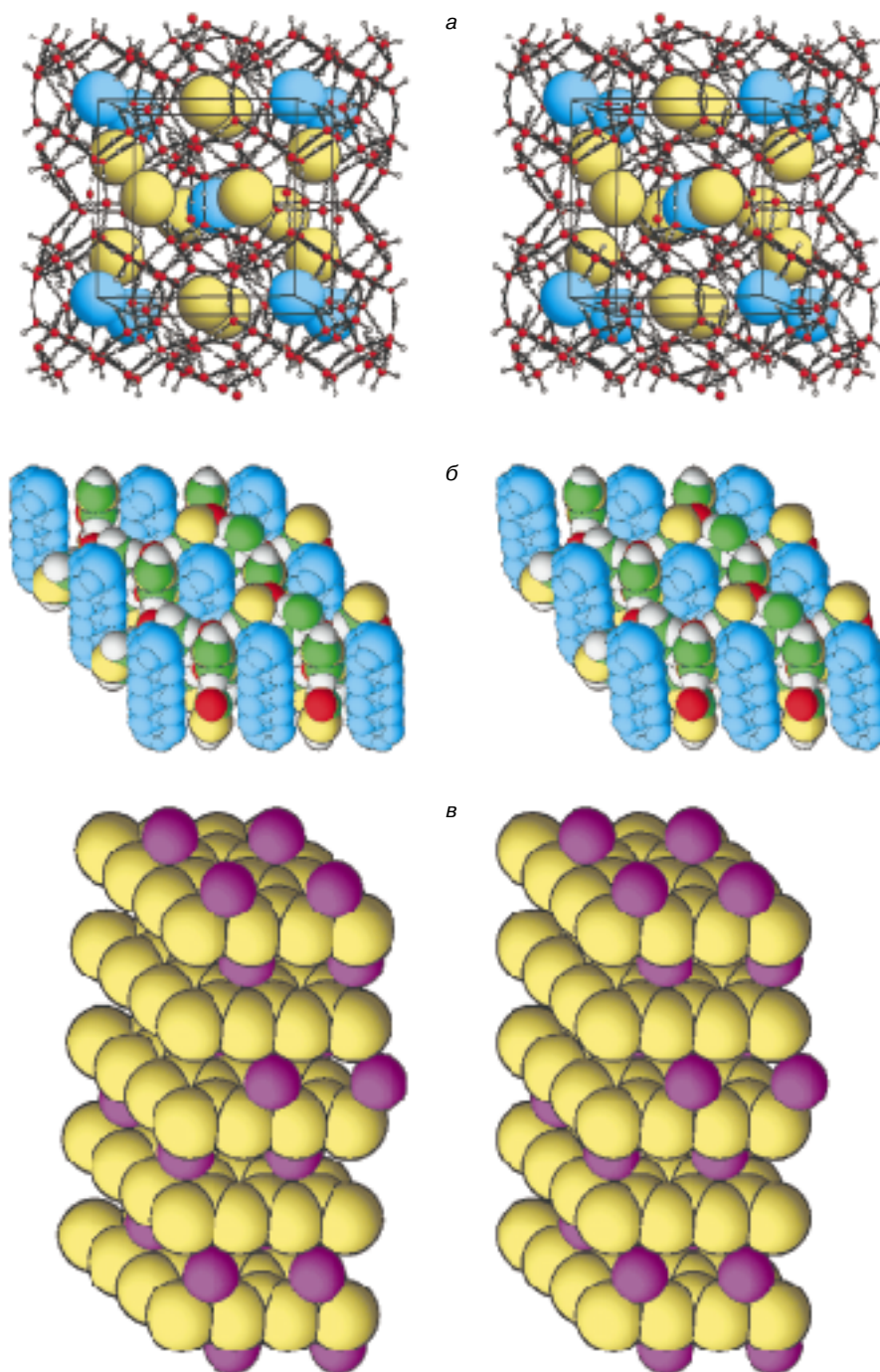


Рис. 1. Стереизображения некоторых структур клатратных соединений: *а* – клеточный клатрат – гексагидрат ксенона, синим цветом выделены молекулы ксенона, расположенные в малых D-полостях, желтым – в больших T-полостях, для наглядности атомы кислорода (красного цвета) и водорода воды показаны маленькими кружочками; *б* – молекулы *n*-парафина (выделены синим цветом) в канальных полостях клатратного каркаса из молекул мочевины; *в* – слоистое соединение графита первой ступени C_8K (атомы калия показаны сиреневым цветом)

В середине 30-х годов Б.А. Никитин сформулировал правило аналогии: “Если два вещества обладают сходными ван-дер-ваальсовыми силами и молекулы их сходны по размеру и форме, то они должны давать с третьим веществом аналогичные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать друг с другом смешанные кристаллы”. Это правило имеет такое же значение для супрамолекулярной химии, как Периодический закон для традиционной. Пользуясь этим правилом, Никитин не только установил сам факт образования гидрата радона, соосаждая его с гидратами $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, но и оценил его состав и устойчивость¹. Таким же образом он охарактеризовал соединение радона с фенолом, соосаждая его с другими открытыми им же клатратами фенола.

Природа рассматриваемых соединений была вскрыта в упомянутой выше работе Г. Пауэлла. Независимо, но несколько позже (1949) к такому же выводу на основании рентгеноструктурных данных пришли М. фон Штакельберг при изучении гидрата сернистого газа и Вильгельм Шленк при изучении канальных аддуктов мочевины и тиомочевины (рис. 1).

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ТЕРМИНОЛОГИЯ, КЛАССИФИКАЦИИ

Слово “клатрат” (от лат. clathratus – замкнутый, окруженный со всех сторон, которое, в свою очередь, берет начало от греч. κλειθρον, κλειζ – замок, ключ) введено, как мы упоминали выше, Пауэллом в 1948 году для соединений β-гидрохинона, имеющего в кристаллическом каркасе полости в виде изометричных клеток, в которых и располагаются молекулы-гости.

В 1949 году В. Шленком введен термин “соединения включения” (СВ) (Einschlußverbindungen) для канальных соединений мочевины и тиомочевины. Первое время термин “клатрат” применялся только для клеточных соединений включения. В настоящее время наряду с термином “соединения включения” он используется независимо от формы полости и указывает на то, что между гостем и хозяином нет никаких специфических химических взаимодействий. По форме (см. рис. 1) полости-клатраты классифицируются на криптато-клатраты – полость в форме клетки (крлтов – скрытность), тубулато-клатраты – канальная полость (tubus – трубка), интеркалато-клатраты – слоистые соединения включения.

Мы уже отмечали, что по характеру взаимодействия гость–хозяин соединения включения классифицируют как клатраты, координато-клатраты и

¹ Напомним, что самый долгоживущий изотоп радона (²²²Rn) имеет период полураспада 3,8 суток и поэтому не может быть получен в количествах, достаточных для формирования своей собственной гидратной фазы.

клатрато-комплексы. Таким образом, если мы хотим по указанным выше признакам классифицировать гидрат триметиламина $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot 10,25\text{H}_2\text{O}$, у которого молекула амина расположена в полости водного каркаса и связана водородной связью с ним, мы должны отнести его к криптато-координато-клатратам, а канальные соединения мочевины с *n*-парафинами, где наблюдается только ван-дер-ваальсово взаимодействие гостя с хозяином, – к тубулато-клатратам. Существуют еще несколько классификаций по разным признакам. Остановимся на одной из них – по характеру связей в хозяйском каркасе.

Решетчатые клатраты – клатраты, в которых хозяйский каркас построен из молекул, связанных друг с другом относительно слабой специфической связью (чаще других водородной). Молекула гостя в полостях такого каркаса окружена несколькими молекулами хозяина (например, шестью в гидрохиноновых и 20–34 в водных клатратах). При растворении или плавлении клатратное соединение этого типа разлагается. Термическая стойкость клатрата может быть на несколько десятков градусов (но не более) выше температуры плавления компонента-хозяина и для решетчатых клатратов верхний предел устойчивости порядка 200–250°C.

Каркас в **макромолекулярных клатратах** построен полностью на ковалентных связях, в нем невозможно выделить молекулу хозяина, и он как бы в целом представляет макромолекулу. Примером могут служить клатрасилы, в каркасах которых формульной единицей является SiO_2 . Так, минерал мелановлогит имеет структуру, полностью аналогичную

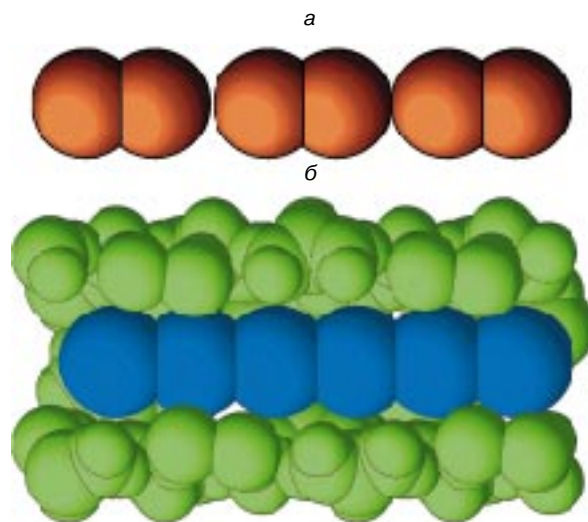


Рис. 2. Молекулы I_2 и полимерная молекула I_n в канальной полости, например молекулы амилозы. Межатомное расстояние в молекуле I_2 равно 2,68 Å, межмолекулярные – порядка 4,3 Å, а все расстояния в полимерной молекуле между атомами иода равны 3,06 Å

структуре гидрата ксенона (см. рис. 1), в которой на месте атомов кислорода воды расположены атомы кремния SiO_2 , а вместо водородных (H-) связей — связи Si-O-Si . Гостями в клатратах могут быть те же молекулы, что и в гидратах, так как полости близки по размерам, но вполне понятно, что в термических свойствах наблюдаются колоссальные различия. Так, при нагревании додекасила 3С (аналога гидратов КС-II) молекулы-гости (диметил-, триметиламин) не удаляются из клатрата при нагревании его до 950°C и экспозиции при этой температуре в течение 3 ч. Более того, с молекулами гостей не происходит никаких превращений при такой обработке, что, конечно, было бы невозможным при соприкосновении молекул-гостей друг с другом.

Хозяин *мономолекулярных* клатратов состоит из достаточно крупных молекул, каждая из которых имеет одну или более полостей, в которых могут располагаться молекулы-гости. Особенностью мономолекулярных клатратов является то, что они в отличие от рассмотренных выше клатратов могут существовать и в жидкой фазе. Типичным приме-

ром может служить хорошо известное химикам синее соединение иода с амилозой крахмала (рис. 2). Молекулы иода, попадая в канал амилозы, соединяются друг с другом, образуя цепочку с расстоянием между атомами иода $3,06 \text{ \AA}$, тогда как межатомное расстояние в молекуле I_2 равно $2,68 \text{ \AA}$, а межмолекулярное — порядка $3,8-4,3 \text{ \AA}$. “Синюю реакцию” иод дает с веществами, которые способны образовывать канал подходящего размера, стабилизирующий полииодидную молекулу. Например, широко используемое для дезинфекции горла интенсивно синего цвета лекарство иодиол представляет собой мономолекулярный клатрат иода с поливиниловым спиртом.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ КЛАТРАТОВ

Клатратные гидраты

Вода может строить несколько близких по энергии каркасов, поэтому могут образовываться гидраты разных структур в зависимости от размеров и формы молекулы гостя и созданных условий. На

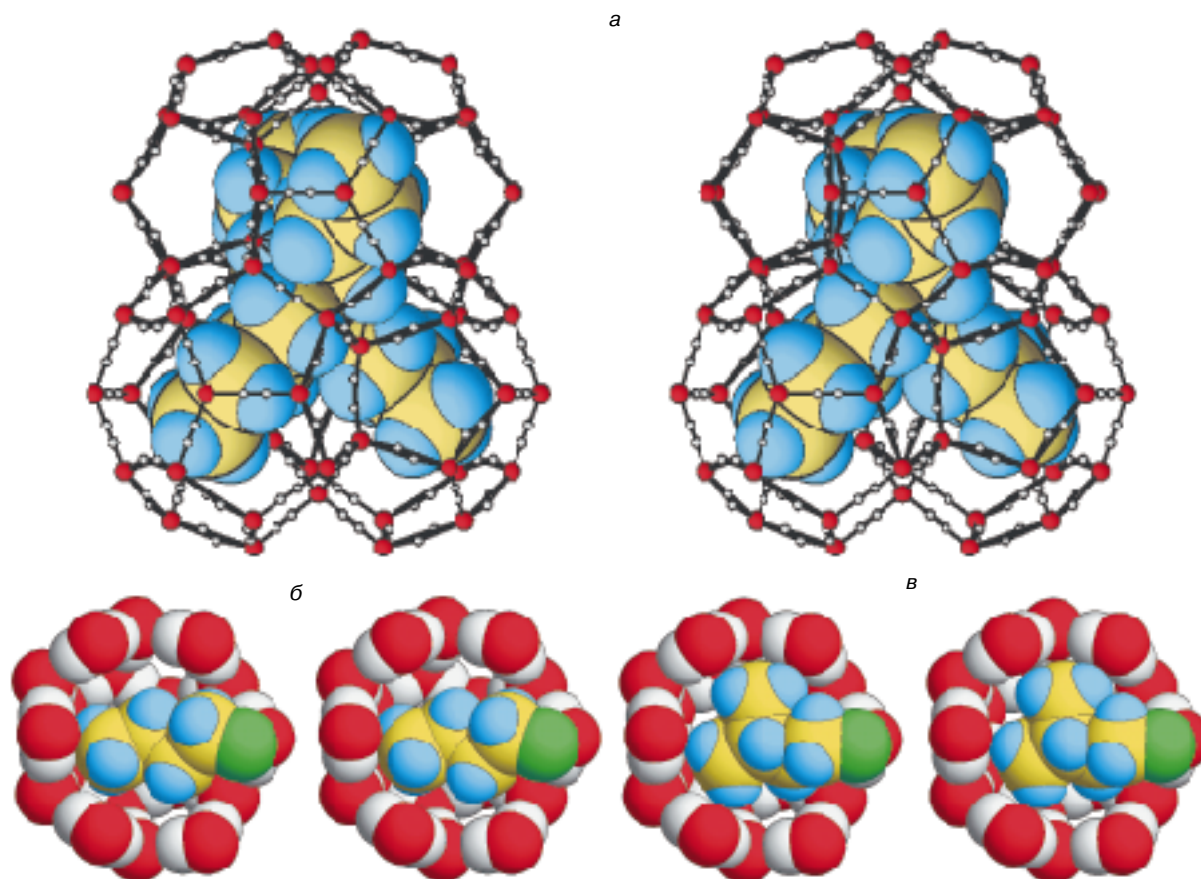


Рис. 3. Внедрение пералкиламмониевого катиона в водный каркас (стереопары): *a* – тетра-*n*-бутиламмониевый катион в T_4 -полости; *б* – *n*-бутильный и *в* – *i*-амильный радикалы в T -полости. Атомы кислорода окрашены в красный цвет, азота – в зеленый, водорода воды – в белый, водорода углеводорода – в синий, углерода – в желтый цвет

рис. 1, а показана структура типичного клатратного гидрата $Xe \cdot 6H_2O$ кубической структуры I (КС-I). В элементарной ячейке этой структуры содержится 46 молекул воды и 8 полостей: две так называемые малые додекаэдрические D-полости (расположенные в них молекулы ксенона окрашены в голубой цвет) и шесть больших четырнадцатигранных T-полостей (в них молекулы ксенона окрашены в желтый цвет). Отсюда стехиометрия $8 : 46 = 1 : 5,75$, но поскольку небольшая доля D-полостей остается вакантной, то гидратное число увеличивается до шести. Такую же структуру образует вода с аргоном, криптоном, метаном, ацетиленом, сероводородом, хлором. Если молекула гостя большего размера (например, $CHCl_3$, CCl_4 , тетрагидрофуран), то образуются гидраты КС-II со стехиометрией $1 : 17$. В этой структуре большая шестнадцатигранная H-полость несколько больше T-полости в КС-I.

В качестве гостей могут выступать и довольно сложные молекулы или фрагменты молекул. Так, соли тетрабутиламмония и тетра-*изо*-амиламмония образуют с водой при определенных условиях клатратные полигидраты, в которых вода вместе с анионом (типа галогенид-ионов, гидроксила, нитрата, формиата) посредством водородных связей строит кристаллический водно-анионный каркас (гидрофильное внедрение аниона), а углеводородные радикалы катиона внедряются в так называемые большие полости (в нашем примере T-полости) каркаса, стабилизируя его. Центральный атом катиона (азот в нашем случае) вытесняет одну молекулу воды из общей для четырех многогранников вершины (рис. 3) и располагается на ее месте без образования H-связей с соседними молекулами каркаса (гидрофобное внедрение). Рассчитаем гидратное число h для гидрата фторида (гидроокиси, хлорида) тетрабутиламмония КС-I (число молекул воды, приходящихся на молекулу соли). Учитывая, что в элементарной

ячейке содержится шесть T-полостей, в которых могут располагаться бутильные радикалы катиона (рис. 3), получаем $6 : 4 = 1,5$ катиона¹ на элементарную ячейку и отсюда

$$h = (46 - 1,5 - 1,5) : 1,5 = 28\frac{2}{3}.$$

Читатель сам может рассчитать кристаллохимический состав полигидратов тетрагональной I и ромбической структур, зная, что в ячейке первой на 172 молекулы воды приходится 20, а в ячейке второй на 80 молекул воды – 8 полостей, способных вместить бутильный или изоамильный радикалы (табл. 1). Обратите внимание на то, что клатратные полигидраты такого типа характерны только для солей тетра-*n*-бутил- и тетра-*изо*-амиламмония, что легко можно понять из рис. 3, б. Более эффективное использование пространства полости *изо*-амильным радикалом приводит к тому, что стабильность полигидратов тетра-*изо*-амиламмония несколько выше, чем тетра-*n*-бутиламмониевых аналогов (табл. 1).

Возможно и гидрофобно-гидрофильное внедрение (рис. 4). Например, карбоксилат-анион двумя своими кислородными атомами (на рисунке окрашены в сиреневый цвет) гидрофильно внедряется в каркас, вытесняя две молекулы воды (отсюда $h = 27\frac{2}{3}$) и образуя ребро полиэдра, а углеводородная часть аниона (начиная с ацетата) размещается в вакантных додекаэдрических (малых) полостях (рис. 4), которые, как правило, присутствуют в подобных структурах в количестве не меньшем, чем число анионов. В КС-I, где доля D-полостей одна

¹ Реально структура гидрата $(n-C_4H_9)_4NF \cdot 28\frac{2}{3}H_2O$ является сверхструктурной КС-I с удвоенным параметром (табл. 1), но на стехиометрии это не отразится, так как и числитель и знаменатель увеличиваются при переходе к сверхструктуре в 2^3 .

Таблица 1. Некоторые свойства полигидратов солей тетра-*n*-бутил- и тетра-*изо*-амиламмония

Формульная единица	Кристаллографическое гидратное число, h	Симметрия	Параметры ячейки			Число формульных единиц в элементарной ячейке, Z	Температура плавления, °C
			a	b	c		
$(n-C_4H_9)_4NF \cdot 28,6H_2O$	$28\frac{2}{3}$	Кубическая	24,4			12	27,4
$(n-C_4H_9)_4NF \cdot 32,3H_2O$	32,4	Тетрагональная I	23,5		12,3	5	27,2
$(n-C_4H_9)_4NOH \cdot 28,3H_2O$	$28\frac{2}{3}$	Кубическая	24,43			12	27,4
$(n-C_4H_9)_4NOH \cdot 32,3H_2O$	32,4	Тетрагональная I	24,6		12,6	5	19,0
$(n-C_4H_9)_4NHCOO \cdot 27,5H_2O$	$27\frac{2}{3}$	Кубическая	24,6			12	11,8
$(n-C_4H_9)_4NHCOO \cdot 31,6H_2O$	31,4	Тетрагональная I	23,5		12,4	5	10,9
$(i-C_5H_{11})_4NF \cdot 26,8H_2O$	27,0	Тетрагональная III	16,89		17,11	4	34,6
$(i-C_5H_{11})_4NF \cdot 32,7H_2O$	32,4	Тетрагональная I	23,73		12,47	5	31,4
$(i-C_5H_{11})_4NF \cdot 38,9H_2O$	38,0	Ромбическая	12,08	21,61	12,82	2	32,4

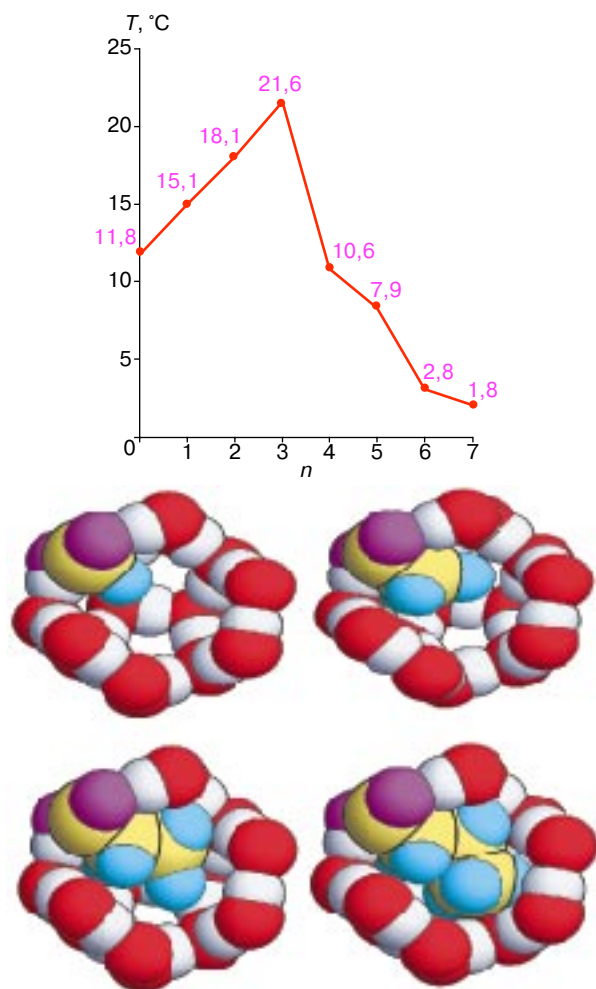


Рис. 4. Температуры плавления клатратных полигидратов карбоксилатов тетрабутиламмония с формулой $(C_4H_9)_4N^+(CH_2)_nCOO^-$ в зависимости от величины углеводородной части аниона (числа CH_2 -групп n). Внизу показано расположение формат-, ацетат-, пропионат- и бутират-анионов в D-полости. Атомы кислорода карбоксильной группы выделены сиреневым цветом

из самых малых, на три карбоксилат-аниона приходится четыре D-полости. Заполнение D-полости углеводородной частью аниона приводит к дополнительной стабилизации (температура плавления гидрата возрастает примерно на $3^\circ C$ с каждой дополнительной CH_2 -группой в анионе) до тех пор, пока размер гидрофобной части не превысит размер полости. Как только это произошло, наблюдается резкое падение температуры плавления гидрата (рис. 4). Это наглядный пример из супрамолекулярной химии, демонстрирующий, как реакционная способность компонентов и стабильность образующихся соединений в системе гость—хозяин зависят от пространственной комплементарности. Возмож-

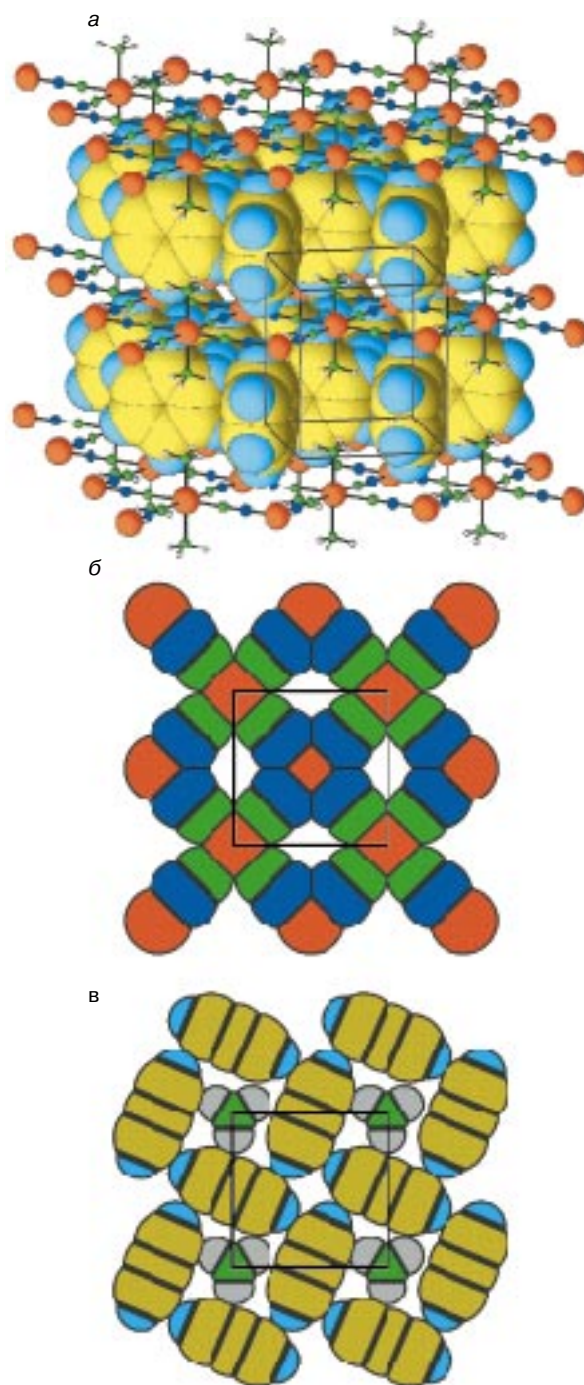


Рис. 5. Структура соединения Гофманна $[Ni(CN)_4Ni(NH_3)_2] \cdot 2C_6H_6$: а – атомы каркаса хозяина показаны малыми шариками: никель – коричневого, углерод цианида – синего, азот цианида и аммиака – зеленого цвета; б – сечение структуры через центры атомов никеля, атомы приведены в ван-дер-ваальсовых размерах; в – сечение структуры по аммиачному лиганду. Видна плотнейшая упаковка молекул гостя и хозяина

но, изменение в три градуса может показаться небольшим, но вспомним, какой дискомфорт (связанный с иным течением процессов) мы испытываем при повышении на три градуса температуры нашего тела. Следующие три градуса мы уже не можем себе позволить. Несомненно, что очень многие тонкие процессы живой природы являются надмолекулярными и большинство из них идет при участии воды. Однако только ли на живую природу “простирает руки свои” супрамолекулярная химия? В последние годы установлено, что природные газогидраты, залегающие в земной коре и на дне Мирового океана, содержат в себе углерода (в основном в виде метана) больше, чем во всех остальных видах топлива, вместе взятых.

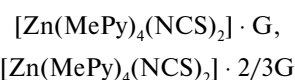
Клатраты комплексных соединений

Клатратную природу соединений Гофманна определил Пауэлл в 1952 году. Структура его показана на рис. 5. Формульной единицей, строящей каркас, является комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]$, в котором имеются два сорта атомов никеля (на рис. 5 окрашены в коричневый цвет): никель, координирующий по квадрату четыре атома углерода цианид-иона (окрашены в синий цвет), и никель, координирующий по октаэдру шесть атомов азота (окрашены в зеленый цвет); четыре из них от цианид-иона лежат в плоскости чертежа, а два (от аммиака) перпендикулярно плоскости чертежа. Построенные на ковалентных связях слои хозяйского каркаса расположены друг над другом на расстоянии 8,28 Å, соприкасаясь аммиачными лигандами (рис. 5, а). Полости между слоями эффективно заполняются молекулами гостя, например бензола (рис. 5 а, в), образуя соединение $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Ni}(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. Так как слои связаны только ван-дер-ваальсовыми силами, то при включении более длинной гостевой молекулы (которая, однако, так же эффективно, как бензол, использует пространство в двух других направлениях, как, например, дифенил) слои могут быть существенно раздвинуты (до 12,65 Å в нашем примере). Однако если слои скрепить ковалентными связями (например, два монодентатных аммиачных лиганда заменить бидентатным этилендиамином), то слои теряют способность раздвигаться и гостями могут быть только молекулы, которые входят в это прокрустово ложе (в нашем примере молекулы бензола, тиофена, пиррола, пиридина). Замена атомов октаэдрического никеля на атомы металлов, способных к такой же координации (двухвалентные Mn, Fe, Cu, Cd), не приводит к существенному изменению в картине клатратообразования. Это и понятно, так как смена центрального атома в небольшой степени отражается на конструкции хозяйского комплекса и каркаса. Замена “квадратного” никеля на Cd или Hg с координационным числом 4, но с тетраэдрической направленностью приводит к радикальному изменению структуры и формы полости,

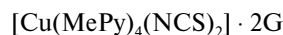
но при этом не утрачивается способность образовывать клатратные соединения¹.

Похожие клатраты образуют так называемые комплексы Шеффера с формулой $[\text{M}(\text{MePy})_4(\text{A})_2]$, выступающие в качестве хозяина (где MePy – 4-метилпиридин, М – двухвалентный металл, способный к октаэдрической координации, А – одновалентный ацидолиганд типа галогенидов, нитрата, чаще других NCS). В отличие от клатратов Гофманна–Ивамото в клатратах Шеффера комплексные молекулы не связаны ковалентными связями и упаковываются в кристалле вместе с гостевыми молекулами посредством ван-дер-ваальсовых сил. В системе гость–хозяин может образовываться больше чем один клатрат. Типичными являются клатраты $[\text{M}(\text{MePy})_4(\text{NCS})_2] \cdot \text{G}$ (G – гость, например, бензол, 4-метилпиридин, орто-ксилол) с тетрагональной симметрией и клатраты $[\text{M}(\text{MePy})_4(\text{NCS})_2] \cdot 2/3\text{G}$ тригональной симметрии. К таким соединениям как нельзя лучше подходит термин А.И. Китайгородского “упаковочный комплекс”, но в то же время эти соединения обладают типичными признаками, характерными для клатратов. Так, соединение β - $[\text{Ni}(\text{MePy})_4(\text{NCS})_2]$ (β означает клатратную модификацию в отличие от α -модификации, в которой кристаллизуется комплекс при отсутствии гостя) польский ученый Януш Липковский предложил называть органическим цеолитом не только потому, что оно может включать в себя совершенно разные по химической природе гостевые молекулы (от пара-ксилола до благородных газов), но и сохранять как цеолиты длительное время свою структуру (в метастабильном состоянии) даже при полностью вакантных полостях.

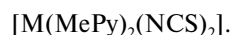
Но так бывает не всегда. Комплексы некоторых металлов (например, при М = Zn или Cu) указанного состава совершенно неустойчивы, хотя клатраты на их основе



или



вполне устойчивы, они были выделены и определены их структуры. Стоит только удалить молекулу гостя, как сразу же отщепляются два метилпиридиновых лиганда с образованием комплекса



Эти примеры демонстрируют явление контактной стабилизации молекул (в данном случае комплексных молекул хозяина), которые неустойчивы в своей собственной фазе, но стабилизируются посредством невалентных взаимодействий с молеку-

¹ Эта увлекательная глава клатратной химии создавалась примерно в течение 40 лет японским исследователем Т. Ивамото.

лами гостя, помогающими создать благоприятную упаковку. Благодаря контактной стабилизации стабильна полииодидная молекула гостя в канале хозяина (см. рис. 2).

Клатраты мочевины

Упаковка молекул мочевины в обычной кристаллической форме (α -модификация) является компромиссом между требованием соблюдения углов для оптимального образования Н-связей и требованием ван-дер-ваальсовых сил для построения плотнейшей упаковки. Плотность достаточно высока для органического вещества ($\rho = 1,335 \text{ г/см}^3$), но при этом наблюдаются существенные отклонения от оптимальной направленности Н-связей. В клатратном β -каркасе Н-связи распрямляются, но при этом катастрофически падает плотность (расчетное значение $\rho = 0,926 \text{ г/см}^3$), и в результате эта структура абсолютно неустойчива. Внедрение молекул-гостей в каналы полости (см. рис. 1, б) компенсирует потери в ван-дер-ваальсовом взаимодействии, и клатратная фаза становится более выгодной, чем смесь гостя и хозяина.

В элементарной ячейке β -мочевины содержится шесть молекул, и приходящаяся на них длина канала составляет $11,00 \text{ \AA}$. Отсюда легко рассчитать состав клатрата: число молекул мочевины, приходящихся на молекулу гостя, очевидно, равно $m = 6l$: $11,00$, где l — длина молекулы гостя в \AA . Диаметр гексагонального канала ($\approx 5,5 \text{ \AA}$) практически одинаков по всей длине. Наиболее подходящими гостями являются углеводороды, спирты, амины и другие вещества, молекулы которых имеют нормальное строение. С ростом длины гостевой молекулы растет термическая устойчивость клатратов, например клатрат с n -гексаном разлагается при 38°C , с n -гексадеканом — при 106°C , с полиэтиленом — при 148°C (на 15° выше плавления мочевины).

Канальные соединения тиомочевины похожи на соединения мочевины, но канал имеет зоны расширения ($\approx 7 \text{ \AA}$) и сужения ($\approx 6,2 \text{ \AA}$). Клатраты образуются с CCl_4 , цикло- C_6H_{12} , изо-парафинами. Холевые кислоты также являются канальными соединениями включения, хозяином в которых является дезоксихолевая кислота, а гостями — стеариновая, пальмитиновая, олеиновая кислоты.

Соединения графита и другие слоистые соединения

На рис. 1, в показана структура слоистого соединения графита с калием C_8K . Слои графита расположены друг над другом (в отличие от чистого графита, где слои смещены друг относительно друга и чередуются через один) на расстоянии $5,4 \text{ \AA}$, а между ними расположены ионы калия, как показано на рисунке. Могут быть соединения, когда на слой калия приходится 2, 3 и т.д. слоев графита. Это так называемые соединения второй, третьей ступеней в

отличие от C_8K — соединения первой ступени. Аналогичные соединения образуют рубидий и цезий. При определенных ухищрениях можно получить и соединения графита с железом и никелем. Графит образует слоистые соединения с бромом, хлорными железами и алюминием, с серной и фосфорной кислотами, ацетоном и многими другими соединениями. Графит во всех этих реакциях выступает как единое целое. Поэтому мы и говорим “соединения графита”, а не карбиды. Кроме графита слоистые соединения способны образовывать дисульфиды молибдена и вольфрама, фосфат циркония и нитрид бора, ряд алюмосиликатов и многие другие вещества. При внедрении молекул гостя слои могут раздвигаться на $10\text{--}12 \text{ \AA}$ (см. выше соединение Гофманна–Ивамото с дифенилом).

СТЕХИОМЕТРИЯ

Мы видели, что стехиометрия легко определяется из структурных данных и численно равна соотношению полостей и молекул в каркасе хозяина. Реальная стехиометрия может отличаться от структурной вследствие частичного заполнения полостей молекулами гостя. Целесообразно выделить три случая.

1. Клатратное соединение постоянного состава, что возможно при крайне неустойчивом при отсутствии гостя каркасе хозяина. Например, соединение мочевины с n -деканом $\text{C}_{10}\text{H}_{22}(8,06 \pm 0,06)(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ или гидрат $(i\text{-C}_3\text{H}_{11})_4\text{NF}(26,8 \pm 0,03)\text{H}_2\text{O}$. И в том и в другом случае состав в пределах точности эксперимента соответствует структурному и остается постоянным во всей области устойчивости этих соединений.

2. Каркас хозяина термодинамически устойчив и без гостя. В этом случае образуются клатратные твердые растворы на базе α -модификации хозяина, то есть новая фаза не образуется. При включении гостя происходит дополнительная стабилизация структуры и, например, α -гидрохинон с включенным криптоном плавится на 1° выше.

3. Клатратный каркас метастабилен по отношению к исходной α -модификации, но при некоторой степени заполнения полостей молекулами гостя становится устойчивее ее. Здесь клатрат представляет собой новую фазу переменного состава за счет изменения степени заполнения полостей с изменением условий равновесия. Примерами являются классические клатраты гидрохинона на базе β -каркаса с такими гостями: Ag, Kr, Xe, H_2S , SO_2 , HCl, HBr.

ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Аналогия в химическом поведении атомов, молекул или их фрагментов (функциональных групп) определяется аналогией в их электронном строении. Достаточно взглянуть на элементы по группам таблицы Менделеева или сопоставить химические реакции в ряду, например, аминов, кетонов или

спиртов. В супрамолекулярной химии определяющую роль играют размер и форма молекул, а не их химическая природа. Так, аналогами с точки зрения клатратной химии являются ксенон, сероводород, хлор, метан, сернистый газ, фосфин и т.д. Несмотря на крайне разную химическую природу, общее у них то, что молекулы этих веществ в той или иной мере по размеру и форме соответствуют геометрии полостей гидратного каркаса КС-1¹ и все они образуют гидрат этой структуры. Эти же вещества могут быть гостями в клатратах гидрохинона (кроме хлора, который окисляет гидрохинон). И наоборот, химические аналоги, например нормальные и разветвленные вторичные алкиламины, ведут себя совершенно по-разному при взаимодействии с мочевиной: первые образуют тубулато-клатраты, вторые нет. Это позволяет легко и эффективно разделять их.

По мере усложнения формы полости сильно возрастает селективность реакций клатратообразования. В 1894 году канадский ученый Эмиль Фишер ввел принцип ключ–замок для объяснения высокоспецифичных ферментативных реакций. Иначе, если комплементарность субстрата с ферментом (в нашей терминологии гостя с хозяином) такова, как у ключа с замком, то реакция протекает. Однако, как правило, хозяин (да и гость, если его молекула достаточно сложна) в клатратной форме заранее не существует. Нужная модификация хозяина и конформация молекулы гостя образуются при их взаимодействии.

Возможны каскадные процессы включения. Так, супермолекула гемоглобина состоит из белковой части глобина, включающей в себя без валентного связывания небелковую молекулу гема (железопорфириновый комплекс), которая приобретает конформацию, имеющую полость в виде корзины, в

¹ Свободное пространство D- и T-полостей может быть аппроксимировано сферой с диаметром 5,2 Å и сплюснутым сфероидом вращения ($d = 5,3$ и $6,4$ Å) соответственно. Молекулы гостей свободно вращаются в полостях и поэтому могут быть представлены теми же фигурами.

свою очередь включающую в себя молекулу кислорода или углекислого газа, которые, как известно, достаточно легко обмениваются.

Клатратная химия — наиболее продвинутой частью супрамолекулярной химии, так как ее объектами, несмотря на относительную сложность, поддаются строгому количественному эксперименту и интерпретации, что позволяет сформировать концепции, облегчающие понимание более сложных надмолекулярных объектов (как в приведенном примере).

Автор приносит глубокую благодарность Евгению Грачеву и Денису Нурмухаметову за помощь в оформлении рисунков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Powell H.M. // J. Chem. Soc. 1948. P. 61.
2. Lehn J.-M. // Struct. Bonding. 1973. Vol. 16. P. 1.
3. Пожарский А.Ф. Супрамолекулярная химия. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 9. С. 32–47.
4. Дядин Ю.А., Удачин К.А., Бондарюк И.В. Соединения включения. Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1988. 92 с.
5. Никитин Б.А. Избранные труды. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 344 с.

* * *

Юрий Алексеевич Дядин, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, зав. лабораторией клатратных соединений Института неорганической химии СО РАН. Область научных интересов: клатратные соединения, супрамолекулярная химия. Автор около 200 научных публикаций, двух монографий и двух учебных пособий.