

**Акцепторы  
нейтральных молекул.  
Клатраты**

**Клатраты** (от лат. *clathratus* - защищенный решеткой) (соединения включения), образованы включением молекул, называемых "**гостями**", в полости кристаллического каркаса, состоящего из молекул другого сорта, называемых "**хозяевами**" (**решетчатые клатраты**), или в полость одной большой молекулы-хозяина (**молекулярные клатраты**).

Среди **решетчатых клатратов** в зависимости от формы полости различают:

**газовые гидраты,**

**клеточные (крипатолатраты),** например, клатраты гидрохинона,

**канальные (тубулатоклатраты),** например, клатраты мочевины и тиомочевины

**слоистые (интеркалаты),** например, соединения графита.

**Молекулярные клатраты** подразделяются на:

**кавитаты,** имеющие полость в виде канала или клетки, например, соединения циклодекстрина с  $I_2$  или амилазы с  $I_2$ ,

**адикюлаты,** у которых полость напоминает корзину. Белковые клатраты называют **клатринами**.

Решетчатые клатраты существуют только в кристаллическом состоянии, молекулярные - также и в растворе. Часто не все полости хозяина заполнены молекулами гостя.

*Историческая справка*

Исследователь	Даты (годы)	Что сделано
1	2	3
Дж. Пристли*	1777—1778	Наблюдал "аномальный лед", образующийся при положительных температурах и тонущий в водных растворах открытого им $\text{SO}_2$
Б. Пеллетье и В. Карстен	1785—1786	Описали твердую "окись мурия" при $-40^\circ \text{F}$ , что впоследствии оказалось гидратом хлора
Х. Дэви	1810	Показал, что "окись мурия" — простое вещество (назвал его хлором), не кристаллизующееся при $-40^\circ \text{F}$ ; при этих условиях кристаллизуется гидрат хлора
М. Фарадей	1823	Впервые определил состав клатрата: $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
А. де ля Рив	1829	Показал, что "аномальный лед" Пристли — $\text{SO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Ф. Велер	1840, 1848	Определил состав гидрата с сегодняшней точностью $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , обнаружил соединения гидрохинона с $\text{H}_2\text{S}$
А. Клемм	1859	Получил соединение $\text{SO}_2$ с гидрохиноном и допустил, что $\text{SO}_2$ , попадая в кристаллическую решетку, не меняет своей природы
Ф. Милиус	1886	Подвергая термическому разложению соединение $\text{HCOOH}$ с гидрохиноном, сделал правильный вывод о том, что угарный газ (продукт термолиза $\text{HCOOH}$ ) содержится в полостях его каркаса в химически несвязанном состоянии
Р. де Форкран и П. Вилляр	1880—1925	Обнаружены гидраты $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ , $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{CH}_3\text{Cl}$ , $\text{CH}_3\text{I}$ , $\text{H}_2\text{Se}$ , $\text{Ar}$ , $\text{Kr}$ , $\text{Xe}$ и др. Двойные гидраты. Разработан метод определения состава гидратов

А. ле Шателье	1884—1885	Изучение разложения гидрата хлора
Б. Роозебоом	1884—1885	Фазовые диаграммы систем $\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$ , $\text{Br}_2\text{—H}_2\text{O}$ , $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . "Нижняя" и "верхняя" квадрупольные точки
К. Гофман	1897—1907	Синтезировал соединение $\text{Ni}(\text{CN})_2 \times \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ . Заменяя бензол на тиофен, пиридин, толуол и др., показал, что не химическая природа органического растворителя, а его мольный объем определяет реакцию синтеза
А.П. Дианин	1911—1914	Проводя реакцию конденсации фенола с окисью мезитила, обнаружил, что продукт реакции захватывает и достаточно прочно удерживает все растворители
К. Фреденхаген	1926	Впервые показал, что графит энергично взаимодействует с жидкими и газообразными тяжелыми щелочными металлами
Б.А. Никитин	1936—1939	Показал образование соединений фенола (толуола) с газами $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_3\text{Br}$ , $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , аргоном и ксеноном. Использовал прием сокристаллизации для определения состава и свойств гидрата радона $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Сформулировал <i>правило аналогии</i> , показав, что только ван-дерваальсовы силы и размер молекул ответственны за образование соединений
М. Бенген	1940	Обнаружил кристаллические аддукты мочевины с <i>n</i> -октиловым спиртом

Г.М. Пауэлл	1945—1983	<p>Определена структура тригидрата гексаметилизоцианожиелеза(II), найдено, что молекулы воды, расположенные в полостях, не связаны со своим окружением. Определена структура соединения гидрохинона с SO<sub>2</sub>, показано, что молекулы SO<sub>2</sub> существуют в полостях каркаса, образованного молекулами гидрохинона, без химического взаимодействия с ним. Введены основные термины и понятия клатратной химии, термин "клатрат". Определена структура соединения Гофмана. Проведены рентгенографические исследования около 60 соединений включения три-<i>орто</i>-тимотида. Определена структура α-гидрохинона</p>
М. Штакельберг	1949—1958	<p>Рентгеноструктурные определения. Нахождение двух структур газогидратов: так называемой кубической структуры I (КС-I) и кубической структуры II (КС-II). Структура фенольного клатрата</p>
В.Клауссен	1951—1952	<p>Моделирование водных клатратных каркасов и нахождение двух кубических структур: КС-I и КС-II</p>
Л. Полинг, Р. Марш	1952	<p>Определение КС-I на гидрате хлора</p>

## Исторический бэкграунд

Вещества, которые в настоящее время рассматривают как соединения включения, первыми, по-видимому, наблюдали А. Кронстедт, открывший в 1756 г. **цеолит стильбит (цеолит = кипящий камень)**, и Дж. Пристли, в 1778 г. обнаруживший «аномальный лед», оказавшийся гидратом  $\text{SO}_2 \times 10\text{H}_2\text{O}$  ("аномальный лед" образовывался при положительных температурах в водном растворе открытого им же сернистого газа и тонул в нем.). В 1785 – 1786 гг. Б. Пелетье и В. Карстен, а в 1811 г. Г. Дэви наблюдали образование кристаллов при охлаждении газообразного хлора, впоследствии (в 1823 г.) М. Фарадей установил, что это  $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , однако структура данного гидрата была установлена лишь в 1952 г. М. Штакельбергом и Г. Мюллером.

(В. Карстен и Б. Пеллетье описали образование твердой "окиси мурия" при  $-40^\circ\text{C}$ . Хемфри Дэви (1810) установил, что "окись мурия" является простым веществом, которому дал название "хлор" (от греч. *chlwroz* - зеленоватый), последний кристаллизуется при указанной температуре лишь при наличии паров воды, то есть является гидратом. )

Фридрих Вёлер (хорошо известный как первый исследователь, которому удалось синтезировать органическое вещество из неорганических) обнаружил в 1840 году гидрат  $\text{H}_2\text{S} \times 6\text{H}_2\text{O}$  (это первый правильный состав гидрата, определенный с точностью нашего времени), а в 1848 году, восстанавливая хинон в гидрохинон, получил аддукт  $\text{H}_2\text{S} \times 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  и отметил, что это вещество имеет природу, аналогичную кристаллогидратной

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  $\text{H}_2\text{S} \times 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , но и оценил его состав и устойчивость. Таким же образом он охарактеризовал соединение радона с фенолом, соосаждая его с другими открытыми им же клатратами фенола.

В 1948 г. Пауэлл опубликовал основополагающую работу, в которой впервые ввел термин "клатрат" и сформулировал новый принцип образования соединения между двумя компонентами — не за счет химических связей, а за счет их пространственной комплементарности. Исследуя структуры соединений гидрохинона с летучими компонентами (такими, как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Xe}$ ), 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.

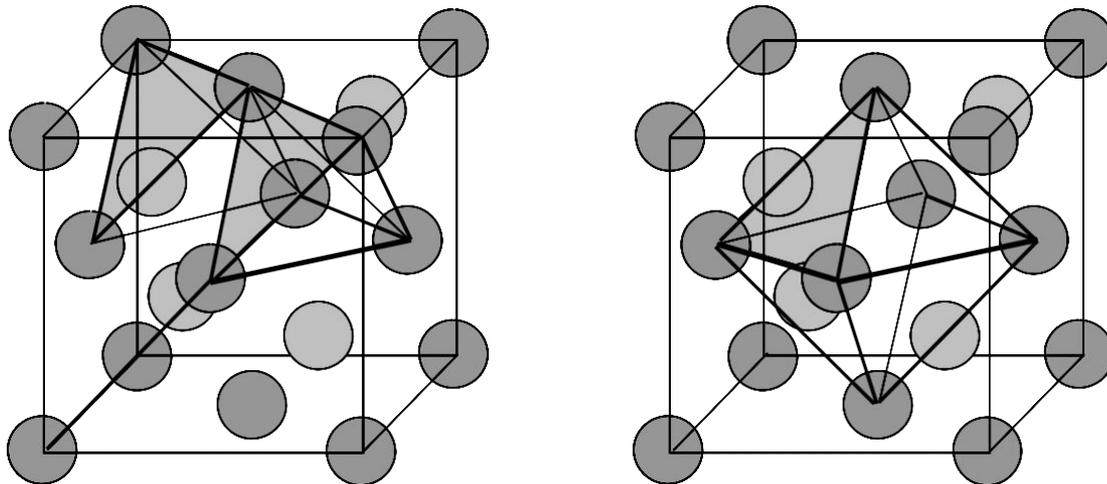
## Einschlussverbindungen

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.



Основоположник клатратной химии Г.М. Пауэлл  
на II Симпозиуме по явлениям включения (Парма, 1982)  
Фото любезно предоставлено профессором Тошитаке Ивамото

С позиций принципа плотной упаковки образование соединений включения характерно для молекул-хозяев, которые не могут быть плотно упакованы в собственной фазе. Примером такой структуры является алмазоподобная решетка, в которой существует значительное количество тетраэдрических и октаэдрических пустот



Образование этих пустот обусловлено  $sp^3$ -гибридизацией (тетраэдрической координацией) каждого из атомов. Плотная упаковка за счет самих атомов такого типа (или молекул) в таком случае невозможна, поэтому она достигается заполнением молекулами-гостями полостей рыхлого каркаса, образованного молекулами-хозяевами (клатраты гидрохинона, клатратные гидраты, соединения включения мочевины, клатраты три-о-тимотида, гексахозяева и др.). Движущей силой процесса включения является большая термодинамическая устойчивость упорядоченной фазы соединения включения по сравнению с механической смесью исходных компонентов, т.е. определяющим является энтропийный фактор.

Наиболее благоприятные для образования клатратов характеристики хозяина - **объемность и направленность связей при малых координационных числах атомов, их образующих** (например, в каркасах из тетраэдрических группировок). Поскольку длины связей Si—O—Si и O—H—O приблизительно одинаковы, гости в клатратном гидрате и в клатрате на основе SiO<sub>2</sub> (клатрасил) могут быть одними и теми же. Например, известны клатратный гидрат и клатрасил метана кубической сингонии (a = 1,2 нм); но различаются эти соединения термической устойчивостью. Клатраты аналогичных структур образуют Ge и Si (алмазоподобная модификация) со щелочными металлами. Известны клатраты на основе комплексных соединений, например, в соединении Шеффера [Cd(4-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>0,67</sub>(4-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>0,33</sub>H<sub>2</sub>O 4-метилпиридин является одновременно и лигандом и гостем.

**Способность гостя к клатратообразованию в основном определяется размером и формой его молекул, а не их химической природой.** Если внедряемые молекулы по размерам намного меньше размера полости, то энергии дисперсионных взаимодействий может быть недостаточно для стабилизации таких соединений. Так, водород ( $H_2$ ) вообще не образует клатратов, а при увеличении размеров атомов при переходе от аргона к ксенону давление, при котором образуются гидраты, уменьшается от  $1.013 \cdot 10^7$  Па до  $1.013 \cdot 10^5$  Па при  $0^\circ C$ , а для хлора в тех же условиях требуется еще вдвое меньшее давление.

Гостями могут быть как молекулы, так и ионы. Например, в клатратном гидрате  $(\text{изо-}C_5H_{11})_4NF \cdot 38H_2O$  гость-катион, а хозяин - каркас, построенный из молекул воды и анионов  $F^-$ . В гидрате  $HPF_6 \cdot 6H_2O$  гость - анион  $PF_6^-$ . **Если каркас хозяина имеет полости разного типа, то возможно включение двух или нескольких типов гостей одновременно.** Частичное или полное заполнение полостей гостями подходящего размера приводит к дополнит. стабилизации клатратного каркаса. Например, Тпл. клатратного гидрата  $TGF \cdot 17H_2O$  равна  $5.1^\circ C$ , а двойного гидрата  $TGF \cdot H_2S \cdot 17H_2O$  выше на 16 градусов -  $21.3^\circ C$ .

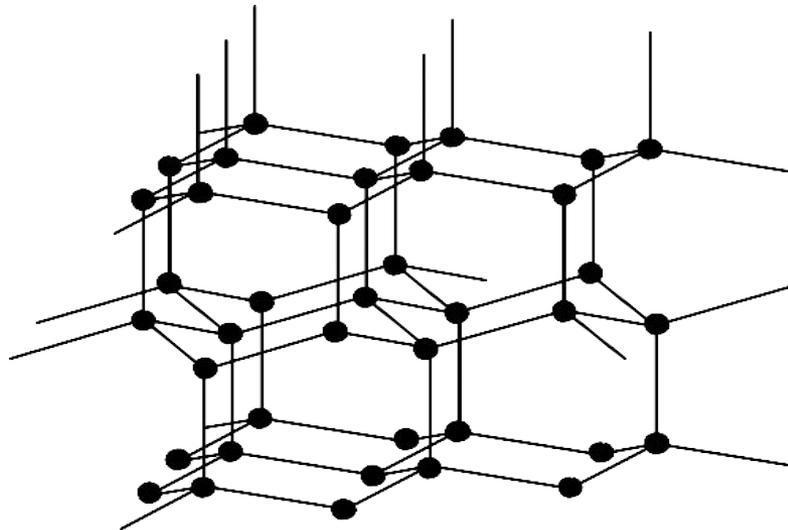
## Гидраты газов (газовые клатраты)

Одна из низкотемпературных структур льда характеризуется невысокой плотностью заполнения пространства, вследствие чего лед легче воды. Эта структура может быть легко представлена как гексагональная решетка, в которой удалены слои плотной упаковки через 2 слоя; она содержит большое количество пор, которые могут быть заполнены молекулами-гостями:

Гексагональная структура (ГПУ) ... - А - В - А - В - А - В - А - В - А - ...

Структура льда ... - А - В - х - В - А - х - А - В - х - ...

В такой структуре существует большое количество полостей



Однако в случае воды (льда) в образовании клатратов чаще участвуют другие метастабильные модификации льда - кубические и более рыхлые (плотность  $0.79 \text{ г/см}^3$ ), чем обычная. Тетраэдрическая координация в структуре льда и гибкость водородной связи по длине и углу позволяют строить из молекул воды рыхлые и близкие по энергии структуры, из которых наиболее устойчивой при обычных условиях является структура льда Ih (обычный лед). В ней все длины связей и углы между ними практически одинаковы и равны  $2,76 \text{ \AA}$  и  $109,5^\circ$ . Но, несмотря на связанный с этим очень низкий для твердого тела коэффициент упаковки ( $k = 0,43$ ; напомним, что при плотнейшей упаковке шарообразных молекул одного размера  $k = 0,74$ ), полости в этой структуре невелики и могут включать в себя разве лишь такие малые молекулы, как  $\text{H}_2$  и  $\text{He}$ .

Более рыхлые модификации льда образуются при кристаллизации воды в присутствии достаточного количества некоторых газов. Одна из таких модификаций на каждые 46 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  содержит 6 пустот с диаметром  $5.9 \text{ \AA}$  и 2 пустоты с диаметром  $5.2 \text{ \AA}$ . Заполнение всех пустот молекулами газа (X) приводит к составу  **$\text{X} \times 5.75\text{H}_2\text{O}$** , а заполнение только более крупных – к составу  **$\text{X} \cdot 767\text{H}_2\text{O}$** . Другая (реже встречающаяся) структура на каждые 136 молекул воды содержит 8 пустот размером  $6.9 \text{ \AA}$  и 16 пустот с диаметром  $4.8 \text{ \AA}$ . Заполнение всех пустот этой структуры приводит к составу  **$\text{X} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$** , а заполнение только крупных – к составу  **$\text{X} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$** .

Каждая включенная в пустоту той или иной структуры частица X оказывается окруженной очень большим числом (10 – 28) молекул H<sub>2</sub>O, т.е. попадает как бы в «клетку», образованную этими молекулами. Благодаря аддитивности дисперсионных сил общая энергия взаимодействия между подходящими по объему X и окружающими молекулами воды оказывается довольно значительным (порядка 25 – 420 кДж/моль X), что определяет устойчивость рыхлых структур, которые сами по себе неустойчивы. Характерной особенностью таким продуктов соединения является определяющая роль структурных возможностей «вещества-хозяина» (льда), тогда как «вещество-гость» (например, инертный газ) включается лишь в меру этих возможностей. В общем случае состав клатратов может быть переменным, но существует предел по количеству захваченного вещества.

В отличие от льда клатраты обладают большей плотностью по сравнению даже с водой, поэтому оказываются на дне.

Обычно гидраты газов описываются округленными формулами -  $X \cdot 6H_2O$  и  $X \cdot 8H_2O$ . Как правило, они принадлежат к первому типу ( $X \cdot 5.75H_2O$ ). Гидраты эти весьма неустойчивы, что видно из приводимых в таблице температур, при которых давление диссоциации достигает 1.013 кПа.

## Температура разложения гидратов газов

Таблица 1

X	Ar	Kr	Xe	CH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
T°С	-43	-28	-3	-29	-6	-19	-24

Состав аддуктов не связан с химическими особенностями «гостя», что нельзя отнести к его размеру или форме. Так, метан, пропан и изобутан образуют клатраты, тогда как для *n*-бутана и других нормальных углеводородов клатраты не получены

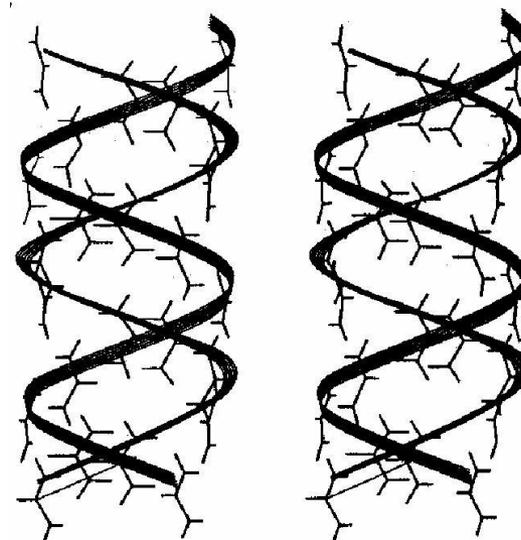
Составы типа  $X \cdot 17H_2O$  более характерны для включаемых в лед молекул жидкости. Примером может служить кристаллический гидрат хлороформа  $CHCl_3 \cdot 17H_2O$ .

Газовые гидраты являются твердыми кристаллическими веществами, внешним видом напоминающие снег или рыхлый лед. Вследствие отсутствия сильных химических взаимодействий гидратообразующие вещества, будучи заключенными в водный клатратный каркас, в основном сохраняют свою химическую индивидуальность, равно как и вода. Так, гидрат природного газа горюч – при его горении создается впечатление пылающего комка снега, а после сгорания газа остается лужица воды.

## Клатраты

### мочевины

Простая органическая молекула, мочевины, как и ее серосодержащий аналог, тиомочевина, образуют твердые клатраты с длинноцепными углеводородами типа *n*- алканов. Мочевина способна действовать как хозяин благодаря сильным межмолекулярным водородным связям между кислотными протонами NH<sub>2</sub>-групп и атомами кислорода или серы соседних молекул. В результате образуется хиральная спиральная полая трубка из молекул мочевины с минимальным ван-дер-ваальсовым диаметром 5.5 - 5.8 Å, в которую могут войти гости с малым поперечным сечением. Такое спиральное расположение позволяет каждой молекуле мочевины образовывать водородные связи со всеми ее NH-протонами, максимизируя межмолекулярные взаимодействия. Это означает, что каждый атом кислорода (или серы) должен принять всего четыре водородные связи. Сходные, но большие каналы образует тиомочевина, что позволяет включать разветвленные углеводороды, но не небольшие *n*-алканы



Удаление гостя (например, внешним вакуумом) приводит к немедленному разрушению каналов и образованию тетрагональной мочевины, неспособной к включению и имеющей совершенно другую структуру. Одна из главных причин интереса к соединениям включения мочевины состоит в их возможном применении для разделения линейных и разветвленных углеводородов в нефтехимической промышленности. Поскольку диаметр канала лишь ненамного превышает ван-дер-ваальсов диаметр сечения линейной углеводородной цепи, для осуществления реакции включения допустимо лишь незначительное разветвление. Возможность мочевины образовывать данное соединение включения можно просто оценить, сравнивая размер канала с диаметром соответствующего гостя. Например, найдено, что молекула бензола шире, чем канал, и включение происходит с трудом. Интересно, однако, что увеличение длины цепи допускает наличие больших, более разветвленных концевых групп. Так, 1-фенилоктан в качестве гостя не образует соединения включения, а намного более длинный 1-фенилэйкозан дает его. Измерение равновесного давления пара показало, что энтальпия комплексообразования возрастает примерно на 10.0 кДж·моль<sup>-1</sup> при увеличении линейной цепи на одну CH<sub>2</sub>-группу. Следовательно, дополнительная стабилизация, достигаемая при комплексообразовании более длинного гостя, перевешивает неблагоприятные стерические взаимодействия с концевой фенильной группой. В общем алкановые молекулы-гости проявляют одномерное упорядочение, располагаясь вдоль канала мочевины, но структура в одном канале никак не соотносится со

