

Азербайджанская Национальная Академия Наук
Институт Химических Проблем им. академика М.Ф. Нагиева

На правах рукописи

БЕЙБАЛА ТАДЖИ ОГЛЫ УСУБАЛИЕВ

**СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С
МОНОКАРБОНОВЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ**

2303.01- Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени доктора химических наук

БАКУ – 2014

Работа выполнена в лаборатории «Химические реагенты и сенсоры» НИИ Геотехнологические Проблемы Нефти, Газа и Химия при Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Ганбаров Д.М.

Официальные оппоненты:

член коор. НАН Азербайджана,
д.х.н., профессор

Салахов М.С.

д.х.н., профессор

Алиев У.М.

д.х.н., профессор

Агагусейнова М.М.

Ведущая организация: Азербайджанский Технический Университет
(кафедра «Химия»)

Защита состоится «_28_» _03_____ 2014 г. в ___ часов на заседании Диссертационного Совета Д01.021 при Институте Химических проблем им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана по адресу: AZ 370143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 29

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Институте Химических проблем им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по указанному адресу Ученому секретарю Диссертационного Совета

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
доктор философии по химии

Алиева С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Супрамолекулярная химия считается молодой дисциплиной, которая берёт свое начало с конца 60-х начала 70-х годов прошлого века. Следует признать, что на сегодня супрамолекулярная химия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей исследований. Быстрое распространение супрамолекулярной химии в последние 15 лет привело к огромному разнообразию химических систем, полученных как целенаправленно, так и случайно, которые по происхождению или природе могут претендовать на супрамолекулярность. Одним из ключевых разделов супрамолекулярной химии являются соединения «хозяин-гость».

Конструирование молекулярных и супрамолекулярных материалов, содержащих микроскопические поры или обладающих канальной структурой, представляет собой сложную, но необыкновенно плодотворную область исследований. Подобные материалы могут найти применение в нефтехимической промышленности, в экологии - для очистки окружающей среды. К настоящему времени в перечисленных выше областях широко используются кремнеземы и алюмосиликаты, обладающие микропористой структурой, подобной структуре цеолитов, из-за их термической устойчивости, а также из-за возможности изменять размеры каркасных молекул при темплатном синтетическом подходе. К сожалению, этот метод не позволяет создавать более универсальные хозяева вследствие слишком простой природы строительных блоков. Проведенные исследования показали, что более разнообразные каркасные структуры хозяев можно получить при использовании неорганических координационных соединений. Конструирование жестких лигандов с расходящимися точно позиционированными центрами связывания представляет огромный интерес для синтеза специальных пористых материалов.

При конструировании неорганических координационных соединений определяющую роль играет лиганд. Если лиганд достаточно большой, то между соседними металлическими центрами будут оставаться большие полости, поэтому выбор лиганда также имеет большое значения. Однако на самом деле ситуация не столь проста. Взаимодействия металл-лиганд зачастую являются сильными и, следовательно, стабильными. В результате этого продукты могут

быстро осаждаться в виде аморфных порошков; при этом образуются в основном кинетические продукты, обладающие нерегулярной структурой. Проблемы такого рода могут быть частично преодолены за счет применения методик выращивания кристаллов. Поэтому разработка методик синтеза также является актуальной задачей.

Специфические физические свойства такие, как электрические, магнитные, спектральные, а также теплоемкость и эффект Мессбауэра нестехиометрических соединений типа «хозяин-гость» зависят, в основном, от характера «гостевого» компонента, его взаимодействия с окружающей средой, взаимодействия «гостей» с «хозяевами», ориентации «гостевых» молекул и их расположения в структурах. В таком случае выбор «гостевых» молекул также имеет большое значение.

В образовании соединений «хозяин-гость» участвуют различные типы химических связей. Изучение типа химических связей между молекулами «хозяина» и «гостя» представляет большой интерес как с теоретической, так и с прикладной точек зрения.

Устойчивость соединений «хозяин-гость», влияние «гостевого» компонента на общую устойчивость структуры и реакционную способность «гостевого» компонента по отношению к составляющему окружающую основную структуру компоненту, также имеет научный и практический интерес.

Соединения типа «гость-хозяин» являются и микрореакторами. Существует огромный набор микрореакторов разной природы, масштаба и молекулярного порядка: комплексы, кристаллосольваты, газогидраты, соединения-включения, макромолекулы, полости цеолитов и пористых сред, мицеллы и везикулы. В микрореакторах изменяется молекулярная динамика реагентов, механизмы и скорости химических превращений, рН кислот и оснований, локальные заряды и их распределение, потенциалы и сродство к электрону, конформации и реакционная способность. В них реализуются новые «принудительные» реакции, проявляются другие аномалии.

Нестехиометрические соединения вызвали к себе большой интерес не только с теоретической точки зрения, но и вследствие большого их значения в различных областях прикладной химии, в частности: селективное разделение фракций углеводов, получение чистых n-парафинов и олефинов, обработка углеводов, депарафинизация, разделение ненасыщенных соединений, разделение веществ нормального и изо- строения и т.д. Химия комплексов «гость-

хозяин» широко применяется в биологии, например, синтезирован ряд комплексов для воспроизведения действия ферментов.

Методы химии комплексов «гость-хозяин» можно использовать для конструирования макромолекул, восприимчивых к распознаванию молекул и образованию специфических связей. В этих методах, главным образом, внутренняя поверхность конструируемой молекулы («хозяина» или рецептора) взаимодействует с поверхностью гостя или лиганда, а энергия слабых связей, образующихся между ними, определяет степень прочности специфического связывания и возможность распознавания молекул.

Цель работы. Исследование процессов клатратообразования в системах, состоящих из комплексов одноосновных ароматических карбоновых кислот с металлами в качестве «хозяев» и «гостевых» молекул в виде органических кислот, спиртов и т.д. с учетом структурных особенностей первых, химических свойств, молекулярных размеров и геометрических форм последних.

Выявление механизма образования и деструкции клатратов и установление корреляционной зависимости состав-структура-свойства в них. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение исходных комплексов меди, серебра, цинка, кадмия, свинца, марганца, кобальта, никеля и стронция с бензойной кислотой и её производными.

2. Подбор молекул «гостя» для получения соединений включения и изучение влияния природы включаемых молекул на структуру клатратов.

3. Получение и структурно-химическое исследование клатратных соединений.

4. Изучение процесса термолиза полученных клатратных соединений.

5. Изучение бактерицидного свойства *n*-оксибензоата серебра.

Научная новизна. Установлена возможность образования клатратных соединений на основе комплексов металлов с бензойной кислотой и ее производными только с димерной и полимерной структурой (всего 35 соединений), которые классифицированы как цеолито- и глиноподобные.

Выявлена роль «гостевых» молекул в процессах клатратообразования и установлено, что структура клатратов

диктуется «гостевыми» молекулами, удаление которых приводит к восстановлению исходной структуры комплексов.

Выявлен механизм процессов кристаллизации и деструкции клатратов, который происходит по принципу максимального унаследования.

Впервые изучена зависимость между длиной гостевых молекул с параметрами решетки и устойчивостью кристаллической структуры клатратного соединения.

Установлено, что все полученные клатратные соединения при определенной температуре после потери гостевых молекул приобретают исходную структуру и это делает их практически и экономически ценными продуктами.

Выявлены главные критерии структурно – химических основ процессов клатратообразования, которые непосредственно связаны со структурными особенностями и химическими свойствами компонентов исходных клатратообразующих систем: комплексное соединение и гостевая молекула.

Расшифрованы кристаллические и молекулярные структуры 6 соединений включений $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$ и $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (ромбическая модификация), $\text{Ag}_2(n\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 0,6n\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $[\text{Zn}(o\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ и двух комплексных соединений: $\text{Pb}(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(o\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Впервые произведена структурно-химическая классификация соединений включения комплексных соединений металлов с бензойной кислотой и её производными.

Практическая ценность. Установленные структурно-химические особенности процессов образования и деструкции клатратных соединений могут быть использованы для реализации заранее заданных структур с практически важными свойствами.

Результаты по получению и исследованию соединений включения могут быть успешно применены в аналитических целях в качестве молекулярных сит, очистки, извлечения и разделения не только различных по структуре и составу соединений, но и отдельных модификаций молекул одного и того же вещества путем их селективного включения.

Изучены бактерицидные свойства *n*-оксибензоата серебра (I) как противогрибковый препарат «Argentinol» и получено патент I

20050073 Азербайджанской Республики.

Клатратное соединение $[\text{Cu}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,25n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ проверено в процессе окисления циклоолефинов как инициатор и получено Авторское Свидетельство №1267958.

Комплексное соединение $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ проверено как ранозаживляющее и регенерирующее средство и получен патент I 20050072 Азербайджанской Республики как препарат «Sinkom».

В настоящее время ведется работа по получению лицензии по серийному выпуску и продаже препаратов «Argentinol» и «Sinkom».

Положения, выносимые на защиту. Изучение клатратообразования на основе комплексов металлов с бензойной кислотой и ее производных с выявлением основных факторов, влияющих на процесс кристаллизации клатратов.

Прогнозирование и управление процессами клатратообразования с учетом структурно-химических особенностей «хозяев» и «гостей».

- реализация гипотетических структур клатратов;
- разработка принципиально нового нетрадиционного подхода к процессам образования клатратов;
- установление пределов устойчивости клатратных соединений в зависимости от линейных размеров включаемых молекул;
- расшифровка кристаллических структур клатратных соединений;
- сорбционные и бактерицидные свойства соединений включения.

Достоверность результатов исследований, на которые опираются научные положения и выводы, обосновывается на применении современных экспериментальных методов элементного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, ИК - спектроскопического, термографического анализов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на III Всесоюзном совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Новосибирск, 1983); на XXVII International Conference on Coordination Chemistry (Gera/GDR, august 13-18, 1990); на 13-ом Европейском кристаллографическом симпозиуме (Любляна, Словения, 26-30 августа, 1991); на 35-ом конгрессе ЮПАК, конгрессе профессора А.Риза (Иstanbul, 14 август 1995); на республиканской конференции, посвященной 70-летию со дня рождения Х.С.Мамедова (Баку, 9-10 декабря, 1997г.); на 11-ом Всесоюзном совещании по неорганической

кристаллохимии и кристаллохимии координационных соединений (Тбилиси, 1980); на 8th International conference on thermal analysis (Bratislava, Czechoslovaikiya, 1985); на XV Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Киев, 1985); на XXVI International conference on coordination Chemistry (Porto, Portugal, 1988, august 28-September 2); MPI-nin 10 illiyinə həsr olunmuş elmi-praktiki konfrans (2001); Materials II International Conference on «URGENTPROBLEMS» of Biochemical theories (Gəncə, 2011, 25-27 noyabr); на Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2012).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 43 печатных работах, опубликованных в зарубежных и республиканских научных изданиях, а также получено два патента и одно авторское свидетельство.

Объем и структура работы. Диссертация содержит 275 страниц компьютерного текста, в том числе 54 рисунков, 59 таблиц и список литературы, включающий 230 наименований. Она состоит из введения, 7 глав, обсуждение результатов и выводов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методики эксперимента

Исследованные в работе комплексы и клатраты на их основе синтезированы путем реакции взаимодействия свежеприготовленных растворов натриевой соли соответствующих кислот с водорастворимыми солями металлов в водной среде при pH 6-7. С целью получения клатратов синтезированные порошкообразные кристаллические продукты комплексных соединений растворялись в избыточном растворе заранее выбранных по геометрии и размеру гостевых молекул (пиридин, ДМФА, ДМСО, HCOOH, CH₃COOH, C₆H₅COOH, *n*-CNC₆H₄COOH, *n*-NO₂C₆H₄COOH, C₂H₅OH, NH₂C₆H₄SO₃H (сульфаниловая кислота) Cl₃CCOOH, H₃BO₃).

Процесс термического разложения комплексов и клатратных соединений исследован в атмосфере воздуха на Венгерском дериватографе фирмы MOM с электронными регистрирующими устройствами в интервале температур 20-1000⁰C при скорости нагрева печи 10 град./мин. В качестве эталона использована окись алюминия.

С целью выявления индивидуальности синтезированных

соединений, промежуточных и конечных продуктов было проведено рентгенографическое и рентгенофазовое исследования на приборе ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni фильтр).

Элементный состав полученных продуктов определяли методом газовой хроматографии на анализаторе CHNSO «Е» фирмы Carlo ERBA. Содержание металлов рассчитывали из кривой потери массы по количеству оксида, полученного после нагревания на дериватографе до 1000°C .

С целью установления способа координации лигандов и «гостевых» молекул было проведено ИК-спектроскопическое исследование. Спектры снимали на спектрографе SPECORDM-80 в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Пробы изготовлены в вазелиновом масле.

Методом рентгеноструктурного анализа расшифрованы два комплексных и шесть клатратных соединений. Все структуры расшифрованы методом тяжелого атома и уточнены МНК в изотропном (изо) и анизотропном (анизо) приближении. Для всех исследованных соединений трехмерный набор интенсивностей получен на четырехкружном дифрактометре «Синтекс P2₁» ($\theta:2\theta$ сканирование, MoK_α излучение). Все расчеты проведены по программе «SHELX».

В главе 1 дан литературный обзор, посвященный стереохимии и кристаллохимии карбоксилатов металлов. В главе 1 также приведены результаты работ, посвященных клатратным соединениям на основе комплексов.

Рассмотрение существующего литературного материала по карбоксилатам металлов показывает, что вопрос о природе соединений, «хозяин-гость» на основе координационных соединений, формах и условиях их образования сравнительно мало освещен. Получения клатратов на основе комплексных соединений не являлись прогнозируемыми. Они получены либо при изучении растворимости комплексных соединений в органических растворителях, либо при попытке получения аддуктов комплексных соединений с различными органическими соединениями.

Конструирование молекулярных или супрамолекулярных соединений, содержащих микроскопические поры или обладающих канальной структурой, представляет собой сложную, но необыкновенно плодотворную область исследований. А также очень трудно заранее предсказать наличие молекулярной кристаллической структуры клатратных соединений. Поэтому обнаружение нового

клатратного соединения было и до сих пор остается вопросом случая. Однако многочисленные структурные исследования координационных соединений металлов с карбоновыми кислотами дают основание сделать предположение о возможности образования клатратных соединений, особенно в тех случаях, когда известен ряд родственных структур.

Во второй главе диссертации приводятся результаты исследования процессов клатратообразования на основе комплексов бензойной кислоты и ее производных с медью (II). С целью получения клатратов в качестве «хозяина» были выбраны следующие комплексные соединения бензоатов меди (II) - $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{m-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Cu}_2(\text{n-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{n-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{n-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{n-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{n-HOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. А в качестве «гостевых» - муравьиная, уксусная, сульфаниловая кислоты и пиридин.

Выбор этих комплексов в качестве исходной структуры был продиктован наличием в них полимерных лент (цепочек) и дискретных димерных молекул фонарикового типа.

Комплексное соединение бензоата меди является координационным полимером. Учитывая структурные особенности бензоата меди (II), нами прогнозирована возможность образования клатратного соединения на основе его. Для получения прогнозируемого клатрата была выбрана сульфаниловая кислота $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ в качестве «гостевой» молекулы. Выбор этой «гостевой» молекулы был продиктован низкой электродонорной активностью NH_2 -группы в сульфаниловой кислоте по сравнению с анилином и пиридином.

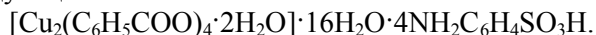
Прогноз о возможности образования клатрата основывается существованием пара-положение SO_3H -группы относительно NH_2 -групп в бензольном кольце. Электронно-акценторные свойства смещают электронную плотность вдоль молекулы в сторону NH_2 -группы, в результате чего повышается электронная плотность атома азота. А это является одним из факторов, диктующих структуры соединений включения.

Следует отметить, что помимо других факторов, основную роль в клатратообразовании играет соответствие геометрических размеров кристаллографических пустот и «гостей». В других случаях, как правило, монокристаллы не образуются, продукты кристаллизуются в виде поликристаллов.

С другой стороны, «гостевые» молекулы не должны обладать химически активными свойствами и не должны входить в координацию центральных атомов. Выбранная сульфаниловая кислота по геометрической форме и размеру, а также по химической активности отвечает предъявленным к «гостевым» молекулам требованиям.

Процесс клатратообразования выполнялся в двух этапах: получение исходного комплекса $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ и перекристаллизация его в растворе сульфаниловой кислоты.

По результатам анализов установлено, что полученный продукт является новым клатратным соединением и характеризуется следующим химическим составом:



Термографический анализ клатратного соединения показывает, что его термическое разложение происходит в трех стадиях:

первая – удаления кристаллизационных молекул координационных вод и образование достаточно устойчивого (до 300°C) промежуточного соединения $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 4\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$.

вторая – удаления 4 мол. сульфаниловой кислоты и образования бензоата меди $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$:

третья – разложения $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$, выгорания органики и образования конечного продукта, которым является CuO .

Образование простых структур данного клатратного соединения предполагается в двух вариантах: первое – димерные динамические дискретные молекулы $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находятся в центре кристаллической решетки и между молекулами расположенными в различных ячейках образуются пронизанные вытянутые каналы в виде гексагональной призмы одного типа (рис. 1, 3а); второе – димерные молекулы находятся в вершинах кристаллической решетки и между ними образуются пронизанные вытянутые каналы в виде гексагональной призмы двух типов, отличающихся по своему размеру (рис. 2, рис. 3б). В каждом из двух вариантов между каналами имеются узкие проходы, которые связывают их, но эти проходы так узки, что не дают возможность миграции «гостевых» молекул между каналами. Таким образом, создается двухмерная сетка каналов. В этом случае молекул - «гости» сульфаниловой кислоты размещаются внутри решетки в процессе ее кристаллизации.

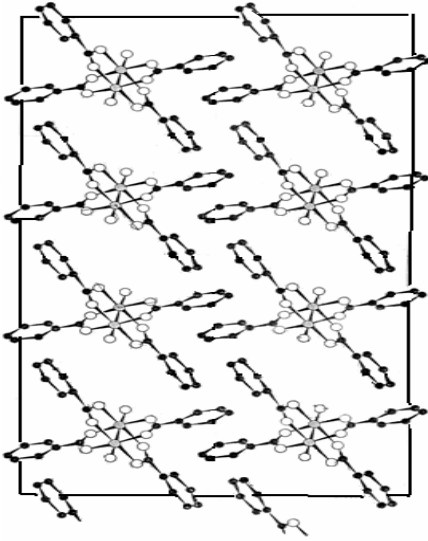


Рис. 1. Предполагаемая структура клатратного соединения $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (вид вдоль [100])

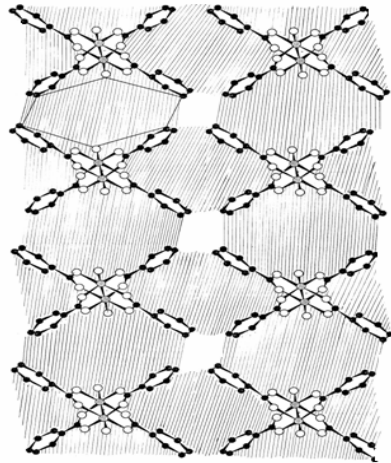
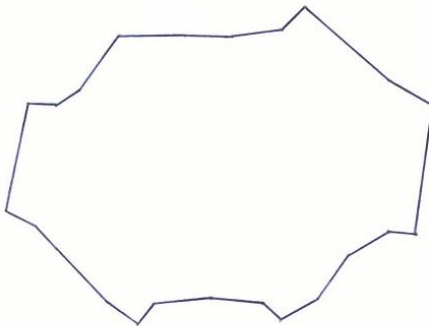
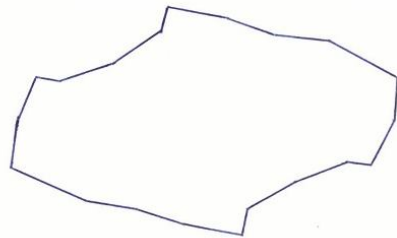


Рис. 2. Предполагаемая структура клатратного соединения $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ (вид вдоль [100])



а)



б)

Рис. 3. Форма полости в предполагаемых структурах клатратного соединения $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$

В этих структурах полиэдры несколько искажены по сравнению со своими идеально правильными формами. Надо отметить, что второй вариант считается более подходящим, так как, как видно из формулы клатратного соединения, на одну молекулы «хозяина»- $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приходится 4 мол. «гостя» - $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и 16 мол. воды.

Мы считаем, что такое огромное количество молекул воды (16 мол.) может находиться между молекулами сульфаниловой кислоты, размещающимися в пронизанных каналах друг против друга и имеющие достаточные активные центры для образования водородных связей (рис. 4). Активные NH_2 -концы сульфаниловых кислот образуют водородные связи с координационно связанными молекулами воды.

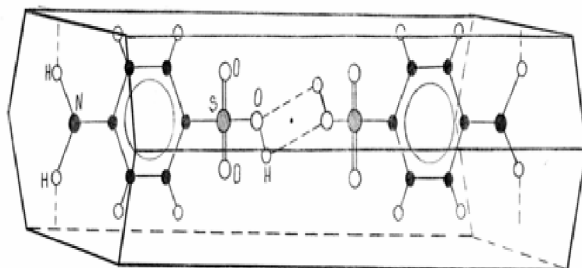


Рис. 4. Расположение гостевых молекул в межмолекулярных колонках в соединении $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Так как кристаллическая структура клатратного соединения не расшифрована, поэтому вычислить точные размеры канала пока невозможно.

Расшифрована кристаллическая структура цеолитоподобного клатратного соединения *n*-нитробензоата меди (II)- $[\text{Cu}_2(n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,25n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Кристаллическая структура клатратного соединения построена из дискретных молекул - $\text{Cu}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5).

Координация меди – искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости располагаются четыре атома кислорода четырех карбоксильных групп ($\text{Cu}-\text{O}$ 1,972 – 1,981 Å). Две остальные вершины октаэдра заняты кислородом молекулы воды и атомом меди соседнего комплекса на расстояниях 2,122 и 2,615 Å соответственно.

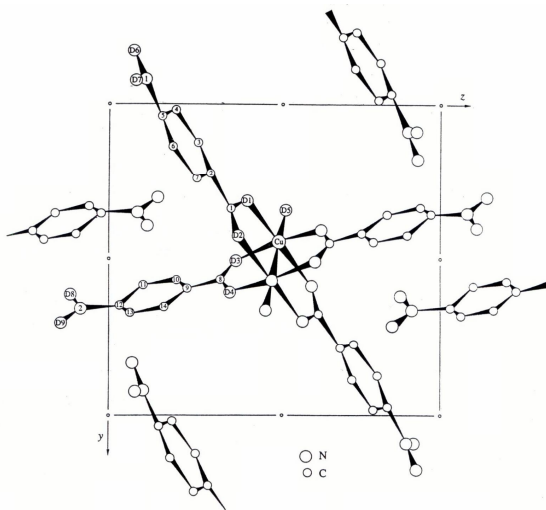


Рис.5. Проекция кристаллической структуры $\text{Cu}_2(n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,25n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (вид вдоль $[100]$).

лоты, позиции которых установить не удалось.

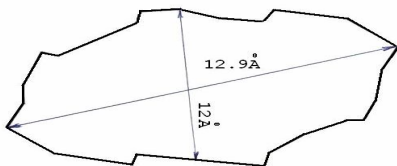


Рис. 5а. Форма и размеры полости в структуре клатратного соединения $[\text{Cu}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,25n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Наличие включенных молекул *n*-нитробензойной кислоты установили количественно. Также установили, что при удалении «гостевых» молекул структура клатратного соединения не меняется.

Указанное клатратное соединение было использовано как инициатор окисления циклоолефинов, на что получено Авторское свидетельство Государственного Комитета СССР по делам изобретений и открытий (№ 1267958, Москва 1986 г.).

С целью получения клатратного соединения в качестве исходных комплексов были использованы мета-аминобензоат меди (II) и с

Длины связей в димерном фрагменте обычны для подобных димерных карбоксилатов меди (II) не зависят от *n*-нитро группы. Однако расстояние между соседними лигандами (стороны NO_2) и димером, где имеются координационные молекулы воды, настолько велико, что в структуре между димерными молекулами образуются довольно значительные пустоты (рис. 5а), и в этих пустотах располагаются те молекулы *n*-нитробензойной кислоты,

легким нагреванием освободившийся от гостевых молекул $\text{Cu}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве гостевой молекулы муравьиной и уксусной кислот.

Для получения клатратных соединений эти комплексы были растворены в избытке 90%-ного раствора муравьиной и 70%-ном растворе уксусной кислоты соответственно. Результаты анализов показали, что при растворении комплексных соединений в растворе муравьиной и уксусной кислот соответственно происходит реакции замещения и в результате образуются новые клатратные соединения состава $[\text{Cu}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{HCOOH}$ и $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (орторомбическая модификация).

На основании проводимых исследований и на основе структурных данных известных, подобных комплексов предложена предполагаемая структура для полученных клатратных соединений. В структурах строительных единиц являются димер $\text{Cu}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с коротким расстоянием Cu-Cu, а две молекулы муравьиной и уксусной кислот располагаются в межмолекулярных пустотах и удерживаются за счет водородных связей.

Мы на автоматическом дифрактометре «Синтекс P2₁» определяли параметры элементарной ячейки ново-синтезированного монокристалла - $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Сравнение параметров показало, что параметры ново-полученного монокристалла существенно отличаются от параметров ранее изученного соединения.

РСА-ом расшифрована кристаллическая структура последнего (рис. 6).

Кристаллическая структура молекулы представляет собой димер фонарикового типа (рис. 6). Включаемая в структуру нейтральная молекула уксусной кислоты связана с димерными молекулами сильными водородными связями O(W)...O(3) 2,97 и O(1)...O(4) 2,95Å. Вода образует водородную связь одновременно с тремя кислородами карбоксильных групп, которая осуществляется за счёт неподелённой пары электронов кислородного атома.

Таким образом, можно сделать такой вывод, что для получения ромбической модификации данного клатрата, важную роль играет структура исходного комплекса. Уместно отметить, что попытки синтеза ромбической модификации путем растворения формиата и ацетата меди в муравьиной и уксусной кислотах, не увенчались успехом.

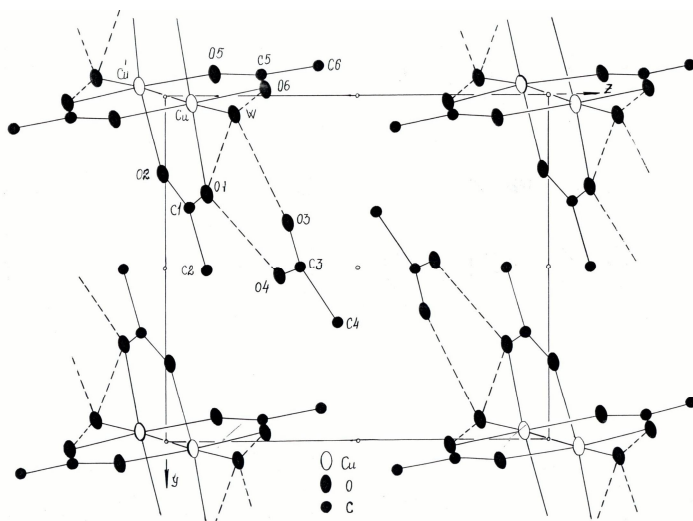


Рис. 6. Проекция кристаллической структуры – $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (вид вдоль $[010]$).

При этом кристаллизуется только триклиническая модификация последнего клатрата. Иными словами, кристаллизация ромбической модификации происходит по принципу унаследования структурной особенности исходного комплекса. А это еще раз подтверждает мнение о том, что структура клатрата является структурой блоков исходного кристалла даже после замещения лиганда $n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ на CH_3COO^- .

Изучены клатратообразования комплексных соединений меди (II) с $n\text{-NH}_2$ -, $n\text{-Cl}$, $n\text{-Br}$ - и n -оксibenзоатов с пиридинами. Установлено, что из этих комплексных соединений меди (II) только n -оксibenзоат меди(II)- $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(n\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует клатратное соединение. В состав клатратного соединения входит семь молекул пиридина. Из них два полностью вытесняют из координационной сферы шесть молекул воды и при этом n -оксibenзоатные анионы входят в координацию центрального атома в экваториальное положение, а две молекулы пиридина занимают аксиальное положение. Рентгенофазовый анализ показывает, что при этом не нарушается слоистая структура. Только за счет пиридинов, которые занимают аксиальное положение, увеличиваются межслоевые

расстояния. Естественно, это создаёт условия для образования межслоевых каналов, которые могут удерживать дополнительные молекулы пиридина (5 мол.). Некоординированные молекулы пиридина за счет водородных связей с ОН-группами выдерживаются в межслоевых каналах.

Третья глава посвящена синтезу, рентгеноструктурному и термогравиметрическому исследованию комплексных соединения серебра (I) с бензойной кислотой и производными. Расшифрованы кристаллические структуры трех комплексных соединений серебра (I): $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ (1), $\text{Ag}(n\text{-НОС}_6\text{НCOO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ag}(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})\cdot 0,6n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (3).

Кристаллические структуры 1-3 построены из димерных молекул.

Общая конфигурация и характер упаковки молекул в структурах 1 и 2 существенно не различаются.

Конфигурация димерных молекул определяется формированием восьмичленных колец с участием двух атомов Ag. В структуре 1 димерная молекула находится в общем положении, но имеет не кристаллографический центр симметрии. Короткие межатомные расстояния наблюдаются между атомами Ag и O двух карбоксилатных групп. С учетом второго атома Ag, который находится на расстоянии 2,902Å от первого, каждый атом Ag может считаться трехкоординированным. Плоскость фенильного кольца почти компланарна с плоскостью хелатного кольца AgCOAg .

В структуре 2 димерная молекула центросимметричная. Средние расстояния Ag-O и Ag-Ag составляют соответственно 2,21 и 2,92Å и близки по значениям к структуре 1. Угол между плоскостями фенильного кольца и хелатного кольца AgOCOAg составляет $21,0^\circ$.

Обнаруженная в структуре при расшифровке единая молекула кристаллизационной воды является некоординированной и образует сильные водородные связи с (O...O 2,70 и 2,90Å) с гидроксильной группой *n*-оксибензойной кислоты.

Сопоставление двух (1 и 2) исследованных структур показало, что ОН-заместитель в пара-положение в пределах точности не оказывает заметного влияния на конфигурацию комплексного ядра на расстоянии Ag-Ag, которое меняется в интервале 2,87-2,97Å.

В структуре 3 димерная молекула также центросимметричная (рис. 7).

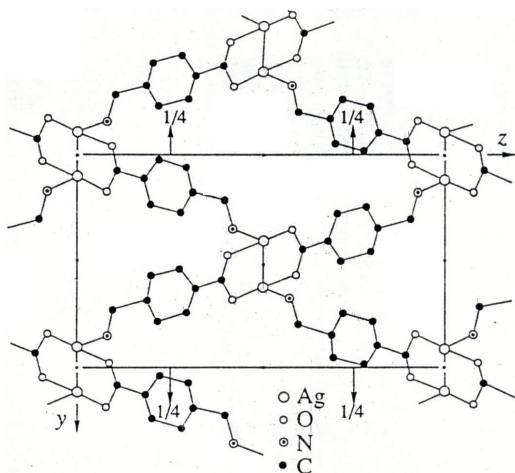


Рис. 7. Кристаллическая структура n -цианобензоата серебра (I) – $\text{Ag}_2(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 0,6n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (вид вдоль $[100]$).

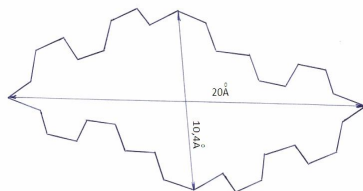


Рис. 7а. Форма и размеры полости в структуре клатратных соединений $[\text{Ag}(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})] \cdot 0,6n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ и $[\text{Ag}(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})] \cdot 0,6\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Как видно из рис. 7 карбоксильная группа бидентатная. Центросимметрично связанные кислороды карбоксильной группы и атомы серебра образуют восьмичленные кольца, характерные для соединения серебра. Атом азота $n\text{-CN}$ группы соседней димерной молекулы входит в координацию атома серебра. Координационный полиэдр серебра с учетом Ag-Ag связи – искаженный тетраэдр. Также из рис. 6 видно, что в структуре образуются каркасные пустоты, как в цеолитах, в которых располагаются нейтральные гостевые молекулы n -цианбензойной кислоты (рис. 7а). Наличие и количество «гостевой» молекулы определено методом РФА и количественным анализом соответственно.

Также высокотемпературной дифрактометрией на приставке ГПВТ-1500 установлена устойчивость кристаллической структуры соединения 3 после выделения гостевых молекул из каркасных пустот. Следует отметить, что такая структура для комплексов серебра впервые встречается.

Структурные особенности (цеолитоподобность) данного клатратного соединения и клатратных соединений $[\text{Cu}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,25n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $[\text{Zn}(n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$

·1,5H₂O и устойчивость их структуры после выделения гостевых молекул служили основой для их исследований как молекулярных сит, подобных цеолитам.

Молекулярно-ситовые способности *n*-цианбензоата серебра (I) *n*-нитробензоата меди(II) и *n*-аминобензоата цинка (II) изучены после удаления «гостевых» молекул *n*-цианбензойной кислоты, *n*-нитробензойной кислоты и молекул воды соответственно в температурном интервале 75-100⁰С.

Молекулярная-ситовая способность *n*-цианбензоата серебра (I) изучена в двух вариантах: первое - проводили сорбцию из смеси *n*-, *m*- и *o*-изомеров цианбензойной кислоты, и второе - из смеси *n*-нитробензойной и бензойной кислот.

По результатам анализов установлено, что *n*-цианбензоат серебра (I) из смеси *n*-, *m*- и *o*-изомеров цианбензойных кислот сорбирует только молекулы *n*-цианбензойной кислоты, а из смеси *n*-цианбензойной и бензойной кислот только молекулы бензойной кислоты, с сохранением исходного соотношения «хозяин»: «гость» 1:0,6, и при этом каких-либо структурных изменений не происходит.

Молекулярная ситовая способность клатратных соединений [Cu₂(*n*-NO₂C₆H₄COO)₄·2H₂O]·0,25*n*-NO₂C₆H₄COOH и [Zn(*n*-NH₂C₆H₄COO)₂]·1,5H₂O соответственно была изучена в смесях *n*-, *m*- и *o*-изомеров нитробензойной кислоты и в насыщенных парах CH₃OH и C₂H₅OH при комнатной температуре. Результаты анализов показали, что в состав клатратов входят молекулы *n*-нитробензойной кислоты и CH₃OH соответственно. Соотношения «хозяин»: «гость» в этих клатратах составляют соответственно 1:0,25 и 1:1.

Как следует из этих примеров, полученные и исследованные нами соединения ведут себя как цеолиты и, поэтому, мы их называем «цеолитоподобными» клатратами. Однако, в отличие от цеолитов, они характеризуются не только гидрофильными свойствами, но и способностью к адсорбции органических молекул.

Еще одно преимущество этих клатратных соединений перед цеолитами связано с тем, что расположенные в пустотах цеолитных каркасов катионы в большинстве случаев мешают свободному проникновению молекул адсорбата, тогда как в каналах «хозяина» подобных барьеров нет. Следует отметить, что из-за неопределенности места локализации гостевых молекул характер химической связи точно не установлен. По-видимому, связь между

молекулами «гостя» и «хозяина» является межмолекулярной или водородной.

Результаты исследования дают основания полагать, что молекулярные-ситовые свойства клатратов зависят не только от размеров кристаллографических пустот, но и от положения функциональных групп в молекуле.

Наличие жесткой димерной и полимерной структуры в исследованных клатратных соединениях позволяет использовать их в качестве молекулярных сит для извлечения, разделения и отчистки отдельных органических веществ в следующих системах: пара-, мета-, орто-нитробензойная кислота; CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; пара-, мета-, орто-цианбензойная кислота; *n*-нитробензойная и бензойная кислоты и др. Клатратообразование также может быть использовано как аналитический способ определения селективно включаемых молекул в соответствующих смесях.

В этой главе также проведен термический анализ ряда комплексов серебра с бензойной кислотой и ее производными: $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ (1), $\text{Ag}(n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Ag}(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Ag}(n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Ag}(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})\cdot 0,6n\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (5), $\text{Ag}(n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})$ (6), $\text{Ag}(n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})$ (7), $\text{Ag}(n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (8).

Результаты термических анализов комплексных соединений и клатратного соединения (5) показали, что все соединения разлагаются до металлического серебра.

Установлена корреляция между термической устойчивостью изучаемых соединений и значением константы заместителя (σ).

Как видно из экспериментальных данных, температура разложения безводных комплексов (за исключением соединения 8) закономерно изменяется в зависимости от природы заместителя в бензольном кольце.

	<i>n</i> -NH ₂	<i>n</i> -OH	<i>m</i> -NH ₂	H	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -CN	<i>n</i> -NO ₂
σ	-0,66	-0,37	-0,161	0	0,227	0,232	0,66	0,778
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	165	190	220	250	285	295	350	270

Для математического описания этой зависимости была выбрана в качестве стандарта температура разложения бензоата серебра ($T_0=250^\circ\text{C}$) и найдены отношения T_{max}/T_0 для остальных комплексов. Зависимость $\lg(T_{\text{max}}/T_0)$ от σ приведена на рис.8.

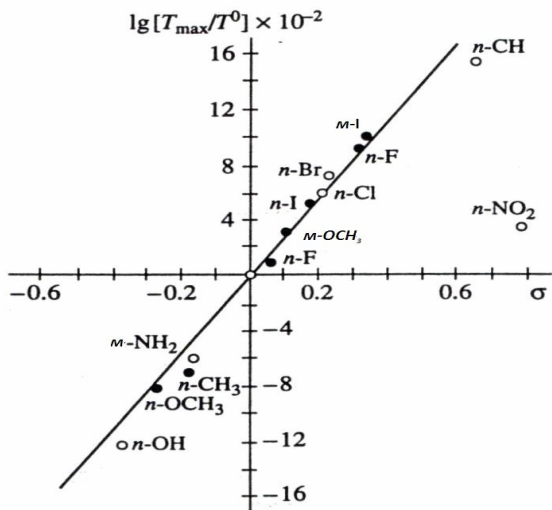


Рис. 8. Зависимость $\lg(T_{\max}/T^0)$ от экспериментальных (светлые кружки) и вычисленных (зачерненные кружки) значений температуры разложения соединений.

Обработка экспериментальных данных привела к уравнению типа Гамета.

$$\lg(T_{\max}/T_0) = \alpha\sigma + \beta$$

Значения коэффициентов $\alpha = 28,51 \cdot 10^{-2}$ и $\beta = 2,77 \cdot 10^{-3}$ были вычислены методом наименьших квадратов. Экспериментальные и вычисленные температуры разложения комплексов представлены в табл. 1. Для ряда соединений, термолит которых еще не изучен экспериментально, приведены только прогнозирующие значения T_{\max} .

Следует отметить, что при нахождении параметров α и β не была учтена температура разложения $\text{Ag}(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, так как вычисленное значение T_{\max} существенно отличается от экспериментального (табл. 1), что по-видимому, связано с взрывным характером термолита комплекса. При вычислении коэффициента корреляции было использовано теоретическое значение T_{\max} для комплекса 8. Коэффициент корреляции составил 0.99.

Таблица 1.

Значения σ для пара- и мета-заместителей и температуры разложения комплексов

Соединение	σ_n	σ_m	$T_{max}, ^\circ C$	
			эксп.	выч.
Ag(C ₂ H ₅ COO)	0	0	250	248.4
Ag(<i>n</i> -НОС ₆ Н ₄ COO)	-0.37		190	193.6
Ag(<i>n</i> -Н ₂ NC ₆ Н ₄ COO)	-0.66		165	159.95
Ag(<i>m</i> - Н ₂ NC ₆ Н ₄ COO)		- 0.161	220	221.1
Ag(<i>n</i> -CNC ₆ Н ₄ COO)	0.66		350	383.3
Ag(<i>n</i> -ClC ₆ Н ₄ COO)	0.227		285	288.3
Ag(<i>n</i> -BrC ₆ Н ₄ COO)	0.232		295	289.2
Ag(<i>n</i> -O ₂ NC ₆ Н ₄ COO)	0.778		270	342
Ag(<i>n</i> -FC ₆ Н ₄ COO)	0.062			258.7
Ag(<i>n</i> -CH ₃ C ₆ Н ₄ COO)	-0.170			222.2
Ag(<i>n</i> -IC ₆ Н ₄ COO)	0.180			279.5
Ag(<i>m</i> - IC ₆ Н ₄ COO)		0.352		313.0
Ag(<i>n</i> -OCH ₃ C ₆ Н ₄ COO)	-0.268			208.3
Ag(<i>m</i> - OCH ₃ C ₆ Н ₄ COO)		0.115		267.9
Ag(<i>m</i> - FC ₆ Н ₄ COO)		0.337		309.9

Кроме того, в этой главе изучены бактерицидные свойства *n*-оксибензоата серебра (I)-Ag(*n*-НОС₆Н₄COO)·Н₂O и выявлены структурно-химические основы бактерицидных свойства комплексов серебра (I). Показано, что причина биологической активности соединений серебра вызвана тем, что атомы серебра, легко заменяя водороды между нуклеиновыми и карбоновыми кислотами, сами входят в координации с донорными концами кислот и при этом их общая ориентация фактически не меняются.

Таким образом, причина биологической активности соединений серебра, по нашему мнению, вызвана его структурообразованием.

В четвертой главе диссертации проводятся результаты синтеза и структурных исследований комплексных соединений $Pb(n-NO_2C_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O(1)$ и $Pb(o-HOC_6H_4COO)_2 \cdot H_2O(2)$ с целью изучения зависимости структурообразования от природы заместителя в анионе бензойной кислоты и от не поделенных пар ($6s^2$) электронов в атоме свинца.

Кристаллы триклинные: $a=7,22(1)$, $b=11,60(2)$, $c=6,98(3)\text{Å}$, $\alpha=114,48(1)$, $\beta=111,69(1)$, $\gamma=65,06(1)^\circ$, $V=463,78\text{Å}^3$, $Z=1$, пр.гр. $P1'$ и моноклинные: $a=11,19(2)$, $b=4,90(1)$, $c=14,87(2)\text{Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $Z=2$, пр.гр. $P2_1$ соответственно 1 и 2.

Кристаллическая структура комплекса 1 островная. Атом Pb находится в частном положении. Окружения атома Pb октаэдр, вершина которого заняты четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп и двумя молекулами воды (рис.9).

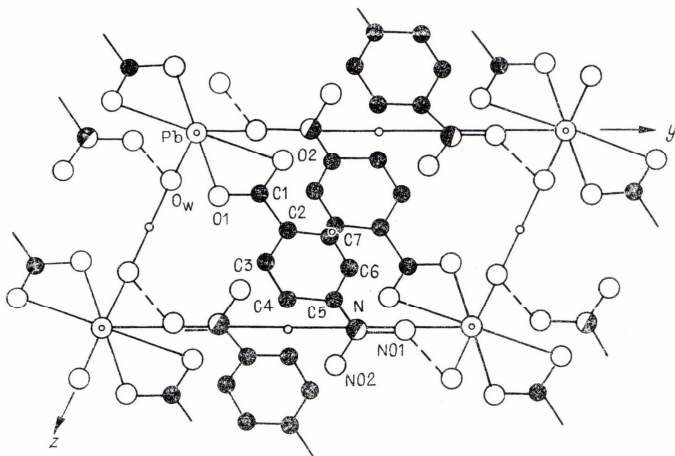


Рис. 9. Кристаллическая структура *n*-нитробензоата свинца (II) $Pb(n-O_2NC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$ (вид вдоль $[100]$).

Центросимметричные карбоксильные группы образуют хелат с атомом металла (Pb-0(1) 2,48(6), Pb-0(2) 2,71 (3) Å).

Расстояние Pb – O_w до центросимметричной молекулы воды составляет 2,55(7) Å.

Атом кислорода координированной молекулы воды образует межмолекулярную водородную связь с атомами кислорода NO₂-группы аниона (O_w... NO(1) 2,46 Å). Таким образом, дискретные молекулы комплекса «сшиваются» между собой водородными связями и образуют полимерную ленту вдоль диагонали элементарной ячейки. Получаются не связанные друг с другом параллельные полимерные ленты.

Кристаллическая структура комплекса 2 построена из одномерных полимерных спиралей, расположенных вокруг винтовой оси второго порядка (рис. 10).

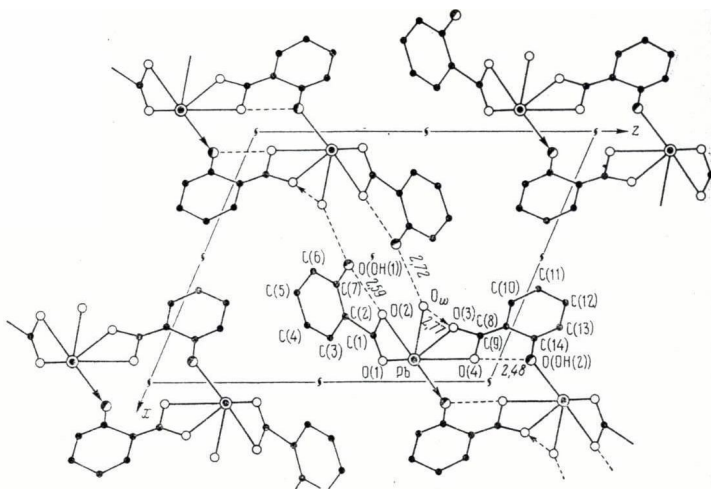


Рис. 10. Кристаллическая структура салицилата свинца(II)

Карбоксильные группы двух кристаллографически неэквивалентных анионов салициловой кислоты образуют хелаты с атомом (Pb-O(1) 2,88(3), Pb-O(2) 2,40(4), Pb-O(3) 2,40(3) и Pb-O(4) 2,64(3)Å). В координационную сферу атома Pb входит также молекула воды (Pb-OH₂ 2,45Å) и кислород OH-группы одного из органических анионов соседней молекулы (Pb-OH(2) 2,99(4)Å). Атом кислорода OH группы другого лиганда в координацию Pb не входит, а образует внутри- и межмолекулярные водородные связи. Молекула воды также образует водородную связь с O_w...O(1), O_w...O(3) со значениями 2,72 и 2,77Å соответственно.

Таким образом, одномерные полимерные спирали «сшиваются» водородными связями. Если учесть более слабую связь (контакт) $\text{Pb-O}(1) 3,18\text{\AA}$, то координационное число Pb дополняется до 7.

В этой главе также приводятся результаты синтеза, структурно-химического, термографического исследований клатратных соединений, полученных на основе комплексных соединений $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(n\text{-НОС}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Подчеркиваем, что эти комплексы выбраны не случайно, так, что они имеют почти одинаковую структуру, полимерные слои, только разница у них том, что в комплексе $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ между полимерными слоями существует межмолекулярное взаимодействие, а в комплексе $\text{Pb}(n\text{-НОС}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сильные водородные связи. С целью получения клатратных соединений в качестве «гостевых» молекул выбрали муравьиную и уксусную кислоты.

Клатратные соединения получены растворением комплексных соединений $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(n\text{-НОС}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в муравьиной и уксусной кислотах с легким нагреванием.

Сравнение дифрактограммы комплексного соединения $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и клатратных соединений $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 10\text{НСООН}$ и $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{СН}_3\text{СООН}$, полученных на его основе показало, что при клатратообразовании структура комплексного соединения сохраняется, но один параметр элементарной ячейки в зависимости от размеров гостевых молекул увеличивается. По нашему мнению, это будет тот параметр, который перпендикулярен слоям.

Следует подчеркнуть, что кристаллы клатратных соединений через некоторое время теряют прозрачность, но при этом форма кристаллов сохраняется. ИК-спектроскопические исследования комплексного, клатратных и не прозрачных кристаллов показало, что наблюдаемые широкие полосы в области $3440\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ спектров комплексного и клатратных соединений, в спектре непрозрачных кристаллов клатратных соединений исчезают. Это объясняется тем, что молекулы воды со временем втесняются из кристаллов клатратных соединений молекулами «гостя» и получают клатратные соединения с составами $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot 10\text{НСООН}$ и $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot 4\text{СН}_3\text{СООН}$.

В этом случае предполагаем два варианта: первый-место втесненной молекулы воды занимают атомы кислорода карбоксильных групп аниона, которые не входят в координацию

центрального атома и образуют водородные связи с водой; второй-одна из «гостевых» молекул, втесняя из координационной сферы металла вод, и занимает ее место и образует водородные связи с «гостевыми» молекулами.

В ИК-спектрах клатратных соединений $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 10\text{HCOOH}$ и $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ наблюдаются полосы поглощения в областях 1720-1700; 1425cm^{-1} и 1720-1700; 1435cm^{-1} соответственно, что доказывает вхождение нейтральных молекул муравьиной и уксусной кислоты в состав соединений в качестве «гостевых» молекул.

Исследование процессов термических разложений клатратных соединений и сравнение их с термограммой комплексного соединения показали, что разложения клатратных соединений начинаются, соответственно, в температурных интервалах 55-140 и 31-110⁰С соответствующими максимумами при 81 и 62⁰С с удалением одной молекулы воды, а дегидратация комплексного соединения попадает в температурный интервал 80-145⁰С и сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 110⁰С. Как видно, в комплексном соединении начало температуры удаления молекулы воды гораздо выше, чем в клатратных соединениях. Мы объясняем этот факт тем, что гостевые молекулы всегда стремятся в координацию металла и тем самым ускоряют процесс удаления воды. После удаления молекулы воды образующиеся промежуточные $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot 10\text{HCOOH}$ и $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ устойчивы соответственно до температуры 200 и 185⁰С. В температурных интервалах 200-242 ($T_{\text{max}}208^0\text{C}$) и 185-225⁰С ($T_{\text{max}}208^0\text{C}$) соответственно начинается удаление «гостевых» молекул – муравьиной и уксусной кислот. Конечными продуктами разложения комплексного и клатратных соединений являются PbO.

Также, с целью получения соединения включения на основе комплексного соединения $\text{Pb}(n\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, последнее было растворено в избытке 70%-ной уксусной и муравьиной кислот. Обнаружили, что в результате реакции замещения получают соединения состава $n\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{CH}_3\text{COOH}$ (1) и $n\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COOH} \cdot 10\text{HCOOH}$ (2), что доказано элементным, рентгенографическим и термографическим методами анализа.

Органические клатраты (1) и (2) осаждаются в виде удлиненных пластинчатых прозрачных кристаллов. Кристаллы через несколько суток теряют прозрачность и становятся белыми, превращаясь,

соответственно, в соединения $n\text{-НОС}_6\text{Н}_4\text{СООН}\cdot 2\text{Н}_2\text{О}\cdot 4,5\text{СН}_3\text{СООН}$ (3) и $n\text{-НОС}_6\text{Н}_4\text{СООН}\cdot 9\text{НСООН}$ (4). При этом форма кристаллов сохраняется. Попытка получить эти клатратные соединения непосредственным растворением n -оксибензойной кислоты в 70%-ной уксусной или муравьиной кислотах не увенчалась успехом.

Соединение 1 устойчиво до температуры 55°C , выше которой идет удаление молекул воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом в интервале $55\text{-}140^{\circ}\text{C}$ с максимумом при 81°C . Экспериментальная и вычисленная потери массы составляют, соответственно, 6,8 и 7,6% от общего веса. Промежуточное соединение $n\text{-НОС}_6\text{Н}_4\text{СООН}\cdot 4,5\text{СН}_3\text{СООН}$ – устойчиво до температуры 200°C . После 200°C постепенно удаляется уксусная кислота. Сначала удаляется 0,5 моль уксусной кислоты, что сопровождается небольшим эндотермическим эффектом в интервале $200\text{-}242^{\circ}\text{C}$ с максимумом при 208°C . Выше 242°C с большой скоростью удаляется оставшаяся часть уксусной кислоты.

Термическое разложение клатратного соединения 2 начинается при температуре 230°C и сопровождается четким эндотермическим эффектом в интервале $230\text{-}290^{\circ}\text{C}$ с максимумом при 250°C . Эта стадия соответствует удалению одной молекулы муравьиной кислоты: потеря массы составляет 7,2% (эксп.), вычислено 7,7%. Остальная часть муравьиной кислоты удаляется в интервале $290\text{-}368^{\circ}\text{C}$, в котором наблюдается глубокий эндоэффект с двумя максимумами при 326 и 358°C на кривой ДТГ. Полное разложение остатков n -оксибензойной кислоты в обоих соединениях происходит в температурных интервалах $358\text{-}475$, $416\text{-}535^{\circ}\text{C}$ с максимумом при 430 и 492°C соответственно.

Таким образом, результаты термогравиметрических исследований также подтверждают, что полученные соединения являются органическими клатратами.

Приведенные экспериментальные данные, а также полученные ранее результаты по синтезу клатрата взаимодействием бензоата свинца с уксусной кислотой, дают основание предложить, что решающее влияние на механизм клатратообразования оказывает наличие гидроксильной группы в бензольном кольце n -оксибензоата свинца. Эти результаты дают нам основание предложить новый механизм клатратообразования за счет не валентных связей, согласно которому каждая гидроксильная группа в пара-положении бензольного кольца связывает определенное количество молекул

уксусной или муравьиной кислоты. Промежуточные аддукты подвергаются воздействию уксусной или муравьиной кислот по связям Pb-O, образуя неустойчивые промежуточные клатратные соединения. Последние разлагаются с образованием органических клатратных соединений (1), (2) и $\text{Pb}(\text{OCOR})_2$.

В пятой главе приводятся результаты исследования клатратообразования координационного соединения бензоата цинка с различными «гостевыми» молекулами.

Проекция кристаллической структуры $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ приставлена на рис.11.

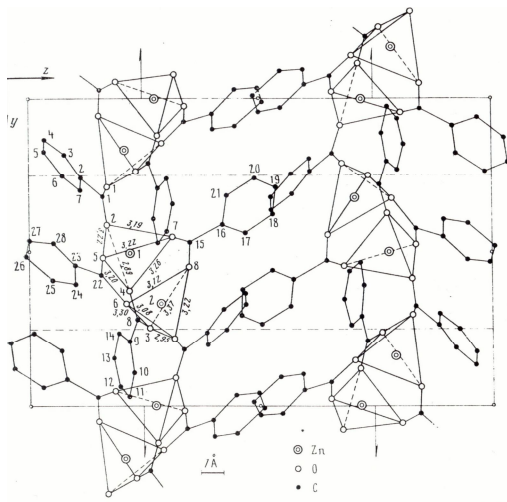


Рис. 11. Кристаллическая структура бензоата цинка $(\text{II})\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (вид вдоль $[010]$).

Специфичность кристаллической структуры бензоата цинка способствовала выявлению новых возможностей получения на его основе ряда клатратных соединений с различными «гостевыми» молекулами.

Клатратные соединения- $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (1) и $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (2) получены соответственно из ацетатов цинка и кадмия путем растворения в растворе бензойной кислоты при стехиометрическом соотношении 1:1. Отгонки из растворов уксусной кислоты проводим в течение 40 мин. при

температуре 80 – 90°C. Через несколько суток из отфильтрованных растворов выпадали пластинчатые бесцветные удлиненные кристаллы, которые устойчивы при комнатной температуре. Полученные кристаллы были подвергнуты элементному, рентгенографическому (РФА), термографическому (ДТА) и ИК-спектроскопическому анализу.

Результаты рентгенографических анализов соединений 1 и 2 показали, что они являются изоструктурными. Следует отметить, что «хозяева» соединений 1, 2 $Zn(C_6H_5COO)_2$ и $Cd(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$ соответственно не являются изоструктурными.

ДТА-ом установлено, что при нагревании соединений 1 и 2 в интервалах температур 190-250°C и 190-240°C соответственно, происходит выделение в газообразную фазу молекулы воды и бензойной кислоты, которые находятся в межмолекулярных пустотах. РФА показало, что промежуточные соединения $Zn(C_6H_5COO)_2$ и $Cd(C_6H_5COO)_2$ также не являются изоструктурными. Отсюда можно сделать вывод, что структуры клатратных соединений 1 и 2 диктуются «гостевыми» молекулами, т.е. при отсутствии «гостевой» молекулы структура соединения канального типа полностью разрушается. Наличие координационно-связанных молекул воды и «гостевых» молекул бензойной кислоты в полученных соединениях доказано также по смещениям соответствующих частот поглощения в ИК-спектрах.

Сравнения параметров комплексного и клатратных соединений показало, что в одном направлении (а) параметры элементарной ячейки в два раза уменьшаются, а в других двух (b, c) направлениях в два раза увеличиваются.

Следует отметить, что при любых мольных отношениях $ZnSO_4 : C_6H_5COONa$ образуется очень устойчивая полимерно-цепочечная структура бензоата цинка. Поэтому возникает естественный вопрос – почему при мольном отношении $Zn(CH_3COO)_2 : C_6H_5COOH$ 1:1 не образуется очень устойчивая структура бензоата цинка? По нашему мнению образование клатратного соединения происходит следующим образом. Из-за неполного обмена при взаимодействии ацетата цинка с бензойной кислотой в растворе всегда присутствует избыток последней. Размеры и геометрия $Zn(CH_3COO)_2$ не позволяют заполнить межмолекулярных пустоты в структуре бензоата цинка, и они заполняются более

подходящими по размеру и геометрии молекулами бензойной кислоты.

Была расшифрована кристаллическая структура клатратного соединения $I-[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$ (рис. 12).

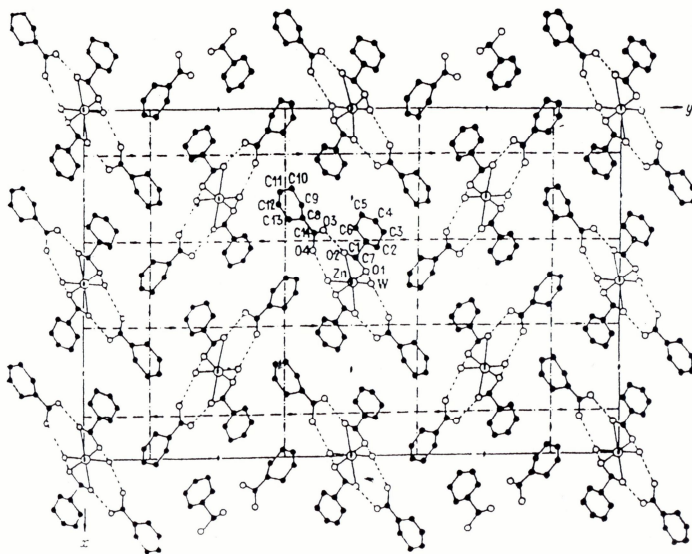


Рис. 12. Кристаллическая структура клатратного соединения $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$ (вид вдоль $[010]$).

Координационное окружение цинка представляет собой искаженный октаэдр, если считать, что второй атом кислорода карбоксильной группы входит в координацию центрального атома. Расстояние $Zn-O(2)$ составляет $2,36 \text{ \AA}$, что несколько больше, чем в структурах, где карбоксильные группы образуют хелатные кольца с центральным атомом, и несколько меньше, чем в комплексах, где карбоксильные группы монодентатные.

Как видно из рис. 12, включаемая («гостевая») нейтральная молекула бензойной кислоты связана с комплексом сильными водородными связями ($O(2)...O(3)$ $2,63$, $O(4)...OW$ $2,72 \text{ \AA}$). В кристалле с междискретными молекулами существуют ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Длины контактов $C-C$ в среднем составляет $3,49 \text{ \AA}$ и равны сумме ван-дер-ваальсовых радиусов углерода.

Структурной единицей бензоата цинка - $Zn(C_6H_5COO)_2$ является димерный фрагмент (рис.11), в котором расстояние Zn-Zn составляет 3,27 Å. А в данном клатрате ближайшее расстояние Zn-Zn составляет 6,59Å и при удалении «гостевой» молекулы и координированной молекулы воды дискретные молекулы приближаются друг к другу и формируют исходную структуру бензоата цинка, наличие которой подтверждено рентгенофазовым анализом.

Новые клатратные соединения на основе бензоата цинка были получены с «гостевыми» молекул $CH_3(CH_2)_2COOH$, CH_3COOH , Cl_3CCOOH и H_3BO_3 в виде монокристаллов.

Результаты исследований позволили установить составы полученных клатратных соединений, которые выражаются следующими химическими формулами: $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2CH_3COOH$ (1), $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2Cl_3CCOOH$ (2), $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2CH_3(CH_2)_2COOH$ (3), $[Zn(C_6H_5 COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2H_3BO_3$ (4). Параметры элементарных ячеек полученных соединений включения приведены в табл. 2.

Параметры элементарных ячеек определены с индцированием соответствующих рентгенограмм.

Следует отметить, что изоморфизм между полученными клатратными соединениями отражается и на процессах их термоллиза, о чем свидетельствует одинаковый характер термического превращения. Для всех клатратов (1-4) характерна стадийность термоллиза со следующей последовательностью: удаление «гостевых» молекул и координированной воды, восстановление исходной структуры бензоата цинка, разложение структуры бензоата цинка и выгорание органической части молекул и, наконец, образование конечных продуктов ZnO (1, 2, 3) и ZnB_4O_7 (4).

Исходя из особенности кристаллических структур исходного комплекса $Zn(C_6H_5COO)_2$ и соединения включения $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$ предложена гипотетическая структура клатратных соединений 1 и 4.

Предположительная, в случая гипотетической структуры, химическая формула полнее согласуется с химическим составом экспериментально полученного клатратного соединения.

Полученные кристаллы в виде монокристаллов подвергались рентгеноструктурному анализу и расшифрована кристаллическая структура клатратного соединения 1 (рис. 13). Как видно из рисунка

структурной единицей в структуре является $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$ как в структуре $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$.

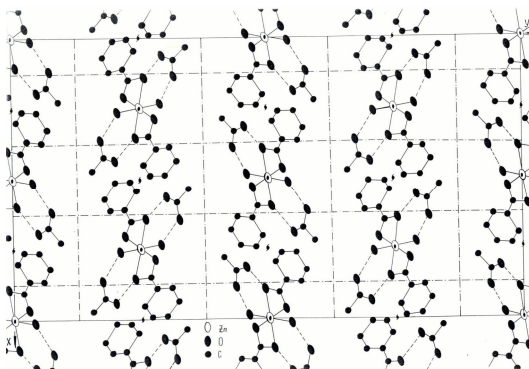


Рис. 13. Кристаллическая структура $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2CH_3COOH$ (вид вдоль $[001]$).

В структуре «гостевые» молекулы уксусной кислоты объединены с молекулой комплекса сильными водородными связями $O(2) \dots O(3)$ 2,63(2), $O(4) \dots O(H_2O)$ 2,70(2), $O(1) \dots O(H_2O)$ 2,72(3) Å.

В структуре кратчайшее расстояния $Zn \dots Zn$ составляет 5,75 Å, это свидетель того, что восстановление исходного комплекса бензоата цинка будет происходит намного легче, чем в случае клатратного соединения ($Zn \dots Zn$ 6,95 Å) $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$.

Также расшифрована кристаллическая структура клатратного соединения $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2H_3BO_3$ (рис. 14). Координационное окружение цинка и расстояния $Zn-O$ такое же, как в клатратных соединениях $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2CH_3COOH$ $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$.

В структуре, как видно из рис. 14, включаемая молекула-борная кислота, связана с молекулами «хозяина» сильными водородными связями $O(2) \dots O(3)$ 2,68 Å, $O(4) \dots O(W)$ 2,69 Å, $O(1) \dots O(W)$ 2,72 Å.

Следует подчеркнуть, что расшифрованная кристаллическая структура синтезированного клатратного соединения вполне согласуется с химической формулой $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2H_3BO_3$.

Клатратные соединения, полученные на основе бензоата цинка, имеющие составы $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$ (1); $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2CH_3(CH_2)_2COOH$ (2); $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2Cl_3CCOOH$ (3); $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2CH_3COOH$ (4);

$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$ (5), являются изоморфными соединениями. Расшифровка структур представителей этих клатратных соединений (1, 4, 5) также показала, что они образуют схожие структуры, различие только в том, что у них параметры элементарной ячейки в одном направлении изменяются в зависимости от линейных размеров «гостевых» молекул (табл. 2).

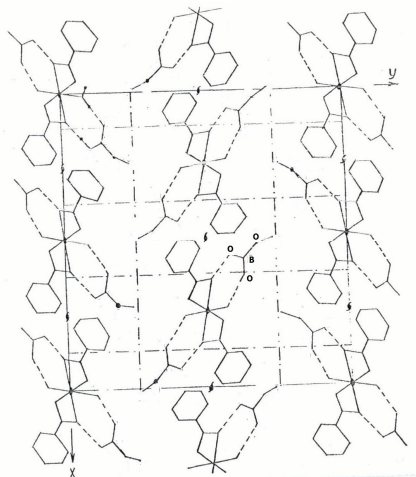


Рис. 14. Кристаллическая структура $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$ (вид вдоль $[001]$).

Как видно из структур, при клатратообразовании полимерные цепочки бензоата цинка разделяются на дискретные молекулы $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и эти молекулы включают к себе соответствующие «гостевые» молекулы.

Некоторые определенные и вычисленные кристаллографические данные всех клатратов на основе бензоата цинка- $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что параметр «а» кристаллической ячейки во всех клатратах меняется от 26,05 до 20,4Å, а два других параметра («в» и «с») остаются почти постоянными. В табл. 2 также даны линейные размеры «гостевых» молекул, которые меняются в пределах 3,42-7,62Å. Из сравнения линейных размеров «гостевых» молекул и значений параметра «а» элементарной ячеек клатратных соединений, между ними выявлена корреляционная зависимость. При этом возник логический вопрос о том, до какого предела можно увеличить данный параметр, т.е. расширять расстояния между полимерными цепочками в структуре исходного комплекса. Установление этого расстояния дает возможность определить предел устойчивости данной структуры. Для удовлетворительного ответа на этот вопрос сочли целесообразным рассматривать отношения между абсолютным молекулярным объемом и соответствующим числом атомов в молекуле и числом химических связей в элементарной ячейке кристаллов соединений.

Таблица 2.

Изменение параметров элементарных ячеек в зависимости от длины гостевых молекул гипотетических структур и химических формул клатратных соединений.

Соединение	Гостевые молекулы	Длины гостевых молекул	Параметры элем. ячейки.			V, Å ³	Кол-во связей в элем. ячейках	Объем, приход. на одну хим. связь, Å ³
			a, Å	b, Å	c, Å			
ZnL ₂	-	-	10,77	13,07	19,26	2702,29	250	10,3
ZnL ₂ ·2H ₂ O·2L ¹	C ₆ H ₅ COOH	7,62	26,05	39,39	5,187	5322,43	576	9,2
ZnL ₂ ·2H ₂ O·2L ²	CH ₃ (CH) ₂ COOH	6,20	24,20	39,35	5,16	4913,71	544	9,03
ZnL ₂ ·2H ₂ O·2L ³	Cl ₃ CCOOH	5,36	22,48	39,31	5,14	4542,16	448	10,14
ZnL ₂ ·2H ₂ O·2L ⁴	H ₃ CCOOH	4,81	22,43	39,27	5,13	4519,79	448	10,00
ZnL ₂ ·2H ₂ O·2L ⁵	H ₃ BO ₃	4,78	22,38	39,23	5,13	4509,59	416	10,08
	HCOOH	3,42	20,40	39,26	5,11	4092,6	398	10,3

L = C₆H₅COO⁻; L¹=C₆H₅COOH, L²= CH₃(CH)₂COOH, L³= Cl₃CCOOH, L⁴= H₃CCOOH, L⁵= H₃BO₃

Вычисленные V_r для полученных клатратов в пределах 9,03-10,1Å³ в зависимости от линейных размеров «гостевых» молекул приведены в табл.2. Это дает возможность оценить область существования прогнозируемых клатратов. Иными словами, заметные отклонения от величины 10Å³ могут являться причиной неустойчивости реализованных клатратных соединений, и вообще, основным фактором, исключаяющим возможность образования соединений включения. Эти значения, объем приходящийся на одну химическую связь, может использоваться в составлении гипотетических структур и химических формул клатратных соединений.

Пользуясь зависимостью параметров элементарной ячейки полученных клатратов от их «гостевых» молекул, нами прогнозирована возможность образования нового клатратного соединения, при условии сохранения структурного мотива исходной структуры. В этом случае предлагается оксибензойная кислота *n*-НОС₆H₄COOH в качестве «гостевой» молекулы. При этом длина «гостевой» молекулы, число связей, параметр и объем элементарной

ячейки будут составлять соответственно 10 \AA ; 592 ; 29 \AA и 5943 \AA^3 . В этой элементарной ячейке объем (V_r) приходящийся на одну химическую связь будет равен $10,04 \text{ \AA}^3$. Это значение хорошо согласуется с табличными значениями для клатратов на основе бензоата цинка (табл.2), что свидетельствует о сравнительно высокой устойчивости прогнозируемого клатратного соединения состава $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2 n\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Как видно из табл.2 средний объем приходящийся на одну химическую связь в клатратном соединении $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2 \text{НСООН}$ составляет $10,3 \text{ \AA}$, как в бензоате цинка $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$. А это значит, что структура этого клатрата будет значительно напряженной, и под влиянием каких-либо воздействий он может терять «гостевых» молекул и превращаться на структуру бензоата цинка, или же из этого раствора будут осаждаться монокристаллы бензоата цинка. Результаты опытов показали что, клатратное соединение осаждается из раствора, но сразу же разлагается при комнатной температуре и превращается в структуру бензоата цинка.

Таким образом, установленная зависимость между V_r и линейными размерами «гостевых» молекул может быть использована одним из основных критериев направленного синтеза клатратных соединений.

Практическое значения данной зависимости может быть представлено селективным извлечением «гостевых» молекул в процессах клатратообразования.

Учитывая значение объема (V_r), приходящегося на одну химическую связь для каждого полученного клатрата, нами запланированы опыты по разделению уксусной и муравьиной кислот при клатратообразовании. С этой целью приготовлены растворы, содержащие этих кислот при соотношении 1:1. Селективность процесса клатратообразований бензоата цинка $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ по отношению к молекулам $\text{СН}_3\text{СООН}$ и НСООН изучили путем прослеживания процесса кристаллизации в растворах кислот $\text{СН}_3\text{СООН} \cdot \text{НСООН} = 1:1$ при комнатной температуре.

Результаты анализов показали, что в состав полученного клатрата входят лишь молекулы $\text{СН}_3\text{СООН}$, а молекулы НСООН не проникают во внутрь кристаллического пространства.

Как видно из табл.2 объем (V_r) для клатратного соединения с уксусной кислотой составляет $10,0 \text{ \AA}^3$, а для клатрата с муравьиной кислотой $10,3 \text{ \AA}^3$. По нашему мнению, селективность процесса

клатратообразования по отношению к «гостевым» молекулам непосредственно связана со значениями V_T в клатратах. Отсюда можно сделать вывод о том, что из смеси «гостевых» молекул в первую очередь кристаллизуется тот клатрат, V_T которого относительно меньше отклоняется от среднего коэффициента отношений.

Самой подходящей «гостевой» молекулой из выбранных (табл. 2) для клатратообразования является уксусная кислота.

Результаты по селективной перекристаллизации бензоата цинка с уксусной кислотой позволяют высказать мнение о том, что средний объем, приходящийся на одну химическую связь, не только свидетельствует об устойчивости образующихся клатратов, но и об избирательности процесса их кристаллизации.

В шестой главе приведены результаты клатратообразования комплексных соединений марганца (II) с *n*-амино- и *n*-хлорбензойной и цинка, кадмия, никеля (II), кобальта(II) с метааминобензойной кислотами.

В качестве «гостевых» молекул выбрана CH_3COOH , HCOOH , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}$ (ДМФА). Комплексы MnL_2^1 и $\text{MnL}_2^1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($L^1 = n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) растворяли при 80°C в уксусной и муравьиной кислотах, $\text{MnL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($L^2 = n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO}$) в изоамиловом спирте и ДМФА.

Результаты исследований позволили установить состав (химический) соединений. $[\text{MnL}_2^1] \cdot 3\text{HCOOH}$ (1), $[\text{MnL}_2^1] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (2), $[\text{MnL}_2^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (3), $[\text{MnL}_2^2 \cdot x \text{ ДМФА}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (3,5-x)(\text{CH}_3)_2\text{NOCH}$ (4).

ИК-спектроскопические исследование соединения MnL_2^1 , 1 и 2 показало, что в MnL_2^1 частоты поглощения NH_2 - группы снижены по сравнению с таковыми в спектре кислоты, что свидетельствует о наличии водородных связей. В соединениях 1 и 2 подобные смещения не наблюдаются, т.е. NH_2 – группы обоих соединений не участвуют в координации с металлом или H-связях.

В спектрах соединений 1, 2 также наблюдаются полосы поглощения: 1690, 1718, 1303, 1330 и 1693, 1705, 1300, 1320 cm^{-1} , отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям

карбоксильных групп муравьиной и уксусной кислот, которые, очевидно, не координированы металлом. Следует подчеркнуть, что указанные полосы поглощения при температурах 280, 170⁰ соответственно для 1 и 2 исчезают.

ИК-спектр диметилформамидного соединения характеризуется двумя типами полос поглощения. Первый тип – связь C=O в области 1670 – 1678, C–N в области 1102 – 1126 и деформационные колебания N–C=O в области 675 – 680 см⁻¹. Второй тип – полосы поглощения (C=O) 1700, (C–N) 1087, (N–C=O) 638 – 660 см⁻¹ (для свободного ДМФА (C=O)1685, (C–N) 1094, (N–C=O) 655 см⁻¹).

Из этого следует, что в соединении существуют два типа молекул ДМФА: одна из них координирована металлом, а другая – нет. Характер смещения первого типа полос поглощения ДМФА указывает на координацию его через атом кислорода. Значения частот координированных ДМФА удовлетворительно согласуются с результатами других работ.

Разложение клатратного соединения 1-4 происходит в три стадии:

первая – удаление двух молекул кристаллизационной воды и образование промежуточных соединений;

вторая – разложение промежуточных комплексов с удалением «гостевых» молекул;

третья – разложение безводных комплексов и образование конечных продуктов.

Установлено, что в клатрате при повышении температуры до 150⁰С удаляются молекулы ДМФА. Следует отметить, что на кривой убыли массы в этом интервале не наблюдается какой-либо ступени, которая свидетельствовала бы о последовательном удалении молекул диметилформамида. Однако наличие двух максимумов эндоэффекта 210, 220⁰ и данные, полученные из ИК-спектров, дают достаточное основание для предположения о раздельном удалении молекул ДМФА и образовании промежуточного соединения.

Возможность образования подобных клатратов вытекает из структуры комплексных соединений. Действительно, как уже отмечено выше, структура MnL_2^1 состоит из полимерных цепочек, направленных вдоль оси x . В комплексе MnL_2^1 аминогруппы лиганда в координации с металлом не участвуют. Они включены в систему Н–связей типа N–H ... O на расстояниях N ... O 3,16; 3,20 Å.

Несмотря на то, что муравьиная и уксусная кислоты являются более сильными, чем аминокислоты, они при воздействии на комплекс не способны разрушить полимерные цепочки. Эти кислоты легко разрывают слабые водородные связи и освобождают полимерные цепи. Свободные полимерные молекулы в растворе, легко переупаковываясь, образуют межмолекулярные каналы, включающие молекулы «гостя».

Как видно из результатов, на основе двух различных структур – безводного и водного комплекса $Mn(II)$ образуется клатратное соединение одного и того же состава. Если клатратные соединения образуются по структурному унаследованию, то возникает вопрос, почему же из двух различных структур получается один и тот же клатрат? Следует подчеркнуть, что MnL_2^1 получается при 80° из водного раствора $MnL_2^1 \cdot 4H_2O$. Следовательно, образование клатрата происходит путем взаимодействия безводного комплекса с уксусной и муравьиной кислотой.

Кристаллическая структура *n*-хлорбензоат марганца состоит из полимерной ленты, ориентированной параллельно оси *x*. Полимерные ленты связаны друг с другом ван-дер-ваальсовыми силами. Исходя из структуры комплексного соединения, образование клатратов 3 и 4 может быть объяснено следующим образом: при действии растворителя полимерные ленты смещаются относительно друг друга в направлении оси *x* и в результате увеличиваются межмолекулярные расстояния. При кристаллизации образовавшиеся межмолекулярные каналы захватывают молекулы изоамилового спирта (соединение 3). А в случае соединения 4 молекулы ДМФА, вытесняя молекулы воды, располагаются в координационной сфере. В образующихся межмолекулярных полосках размещаются некоординированные молекулы ДМФА и воды.

С целью получения на основе комплексных соединений ZnL_2 , CdL_2 , $NiL_2 \cdot 2H_2O$, $CoL_2 \cdot 2H_2O$ ($L = m-NH_2C_6H_4COO^-$) клатратов комплексы растворяли в муравьиной и уксусной кислотах при нагревании. Из растворов осаждались кристаллические порошки. В результате анализов выявлен состав соединений: $ZnL_2 \cdot 2H_2O \cdot 3L^1$ (1); $CdL_2 \cdot 2H_2O \cdot 3L^1$ (2); $ZnL_2 \cdot 2H_2O \cdot 2L^2$ (3). $CdL_2 \cdot 2H_2O \cdot L^2$ (4); $NiL_2 \cdot 2H_2O \cdot 2L^2$ (5); $CoL_2 \cdot L^2$ (6); ($L^1=HCOOH$, $L^2=CH_3COOH$).

Рентгенографические исследования показали изоструктурность соединения 1 и 2.

В спектрах выделенных соединений также наблюдаются полосы поглощения 1700, 1720, 1300, 1320; 1700, 1720, 1300, 1340; 1700, 1720, 1300, 1340; 1720, 1690, 1322, 1340; 1720, 1690, 1300, 1340; 1700, 1730, 1300, 1340 см^{-1} для 1 – 6 соответственно, отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильных групп муравьиной и уксусной кислот, которые, очевидно, не координированы металлом. Следует подчеркнуть, что указанные полосы поглощения в спектрах исчезают при температурах 240, 235, 350, 260, 200, 350 $^{\circ}\text{C}$ для 1 – 6 соответственно.

В высокочастотной области спектров соединений 1–6 наблюдаются также полосы поглощения: 3340, 3340, 3340, 3350, 3350, 3400; 3220, 3220, 3220, 3220, 3220, 3135 см^{-1} соответственно, характеризующиеся асимметричными и симметричными колебаниями NH_2 -группы (в спектре кислоты 3364, 3383, 3460 см^{-1} – асимметричное, 3248 см^{-1} – симметричное колебание).

Как видно, интенсивность полос поглощения NH_2 -группы (асимметричные и симметричные колебания) заметно уменьшается, что указывает на наличие связей M–N.

Термографическим анализом установлено, что разложения клатратных соединений 1, 2, 4 происходит в трех этапах:

первый – удаление кристаллизационной молекулы воды и части «гостевых» молекул;

второй – удаление оставшейся части «гостевых» молекул;

третий – разложение комплексных соединений, выгорание органической части молекул и образование конечных продуктов.

А соединение 3 разлагается в четыре этапа: в первых трёх этапах частично удаляются молекулы кристаллизационной воды и «гостевые» молекулы: I мол. H_2O ; II. 1 мол. H_2O ; 0,5 CH_3COOH ; III. 1,5 мол. CH_3COOH и IV этап – разложение комплексного соединения, выгорание органической части молекул и образование конечного продукта.

В клатрате 5 молекулы воды и «гостевые» молекулы удаляются раздельно: сначала удаляются две молекул воды, а потом две молекулы уксусной кислоты.

Таким образом, по результатам термических исследований, следует отметить увеличение термоустойчивости клатратов в ряду металлов $\text{Zn} < \text{Cd} = \text{Ni} < \text{Co}$.

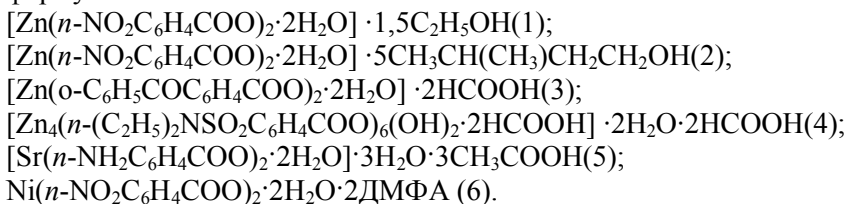
Результаты ИК-спектроскопических исследований показывают, что NH_2 -группы входят в координацию с металлом. Несомненно, они

выполняют роль аксиального лиганда. По результатам термографических исследований можно сказать, что молекулы воды в соединениях 1 – 5, не являются координированными, так как в этих соединениях молекулы воды удаляются при низких температурах.

Учитывая вышесказанное, можно предположить два варианта структур клатратных соединений: первый вариант заключается в том, что NH₂-группы аниона *m*-аминобензойной кислоты координируются атомом металла соседней молекулы, при этом образуется каркас с определенным размером пустоты, который может захватывать и удерживать молекулы «гостя»; второй вариант представляет собой слоистую структуру, состоящую из полимерных цепочек, которые в межслоевых каналах удерживают «гостевые» молекулы. Надо отметить, что в обоих вариантах молекулы воды не являются координационными.

Седьмая глава этой работы посвящена получению новых представителей клатратов на основе ранее известных ZnL₂·2H₂O, [Zn₄L₆²·(OH)₂·4H₂O]·2H₂O, SrL₂³·2H₂O и новополученных ZnL₂³·2H₂O, NiL₂·2H₂O, ZnL₂¹·2H₂O (L=*n*-NO₂C₆H₄COO⁻, L¹=*o*-C₆H₅COC₆H₄COO⁻, L²=(C₂H₅)₂NSO₂C₆H₄COO⁻, L³=*n*-NH₂C₆H₄COO⁻) комплексных соединений. В качестве «гостевых» молекул выбраны C₂H₅OH, C₅H₁₁OH, HCOOH, CH₃COOH, HCON-(CH₃)₂(ДМФА).

Результаты анализов позволили установить химический состав полученных кристаллов, выражающийся следующими химическими формулами:



Интерпретация первых полос в соединениях 1 и 2 затруднена вследствие перекрывания полос OH группы и молекул воды.

В спектрах выделенных соединений наблюдаются полосы поглощения 1700, 1720, 1310, 1330; 1700, 1720, 1310, 1330; 1698, 1708, 1300, 1320 см⁻¹ для 3-5 соответственно, отвечающие асимметричным ν_{ас}(C=O) и симметричным ν_с(C=O) валентным колебаниям карбоксильной группы муравьиной кислоты, которая, очевидно, не

координирована металлом. Следует подчеркнуть, что указанные полосы поглощения исчезают при температурах 148, 160 и 145⁰ для 3-5 соответственно.

Сравнение ИК-спектров комплексного – $\text{SrL}_2^3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и клатратного – $\text{SrL}_2^3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$ соединений показало, что частоты поглощения NH_2 – группы понижены по сравнению с таковыми в спектре кислоты, что свидетельствует о наличии водородных связей. Этот результат хорошо согласуется с результатом рентгеноструктурного анализа.

ИК-спектр диметилформамидного соединения (6) характеризуется двумя типами полос поглощения. Первый тип – связи $\text{C} = \text{O}$ в области 1670-1678 cm^{-1} ; $\text{C} - \text{N}$ в области 1102-1126 cm^{-1} и деформационных колебаний $\text{N} - \text{C} = \text{O}$ в 675 – 680 cm^{-1} . Второй тип – полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ 1690, ($\text{C} - \text{N}$) 1110, ($\text{N} - \text{C} = \text{O}$) 638-660 cm^{-1} (для свободного ДМФА), ($\text{C} = \text{O}$) 685, ($\text{C} - \text{N}$) 1094, ($\text{N} - \text{C} = \text{O}$) 665 cm^{-1} .

Из этого следует, что в соединении существует два типа молекул ДМФА. Одна из них координирована металлом, а другая – нет. Характер смещения первого типа поглощения ДМФА указывает на координацию его через атом кислорода. Значения частот координированных ДМФА удовлетворительно согласуются с результатами других работ.

Слишком низкая температура удаления молекул воды в соединении 1 показывает, что координированные молекулы воды связаны с молекулой спирта довольно сильными водородными связями и поэтому удаляются вместе со спиртом. В результате образуется полимерная структура *n*-нитробензоата цинка. Высокая температура (350⁰) разложения *n*-нитробензоата цинка – подтверждение этому.

Образование клатратного соединения $\text{ZnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ вытекает из структуры «хозяина», которым является $\text{ZnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В структуре водородные связи скрепляют дискретные структурные единицы между собой, превращая их в компактный слой.

Вышеизложенное дает нам основание предположить, что образование клатратного соединения происходит в следующем порядке. Как известно, спирт с молекулами воды образует сильные водородные связи. Поэтому при растворении комплекса в спирте молекулы этилового спирта стремятся к образованию водородных связей с молекулами воды. В результате этого разрываются слабые

межмолекулярные водородные связи, и координационно связанные молекулы воды образуют сильные водородные связи с молекулами спиртов. Эти водородные связи так сильны, что, как отмечено выше, при термоллизе клатрата они удаляются вместе со спиртом.

Как видно из рис. 15, в кристаллической структуре $[\text{Zn}_4\text{L}_6^2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ атомы кислорода гидроксильных групп находятся в sp^3 -гибридном состоянии и координированы тремя атомами Zn и одним атомом кислорода OH групп по вершинам тетраэдра. Расстояние между centrosymmetricно связанными атомами кислорода OH-группы составляет $2,99\text{\AA}$. По-видимому, при растворении комплекса в муравьиной кислоте неионизированная муравьиная кислота, вытесняя из координационной сферы центрального атома четыре молекулы воды, образует донорно-акцепторную связь с металлом. При этом увеличивается объем межмолекулярных каналов и в этих каналах размещаются дополнительные молекулы муравьиной кислоты и воды.

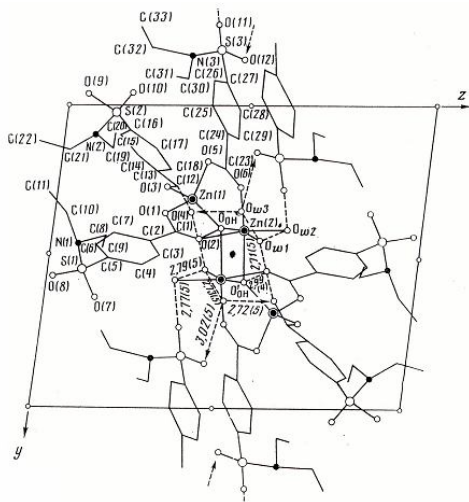


Рис. 15. Кристаллическая структура $[\text{Zn}_4\text{L}_6^2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) (вид вдоль $[011]$).

Это предположение подтверждается результатами ИК-спектроскопического и термогравиметрического анализов.

По-видимому, после удаления «гостевых» молекул, неионизированных двух молекул муравьиной кислоты и конденсационной молекулы воды, centrosymmetricно связанные фрагменты тетрамера стягиваются вдоль оси ω , а атом кислорода,

находящийся в окружении четырех атомов цинка, использует все свои sp^3 -гибридные орбитали, вступая в координацию с теми же четырьмя атомами цинка по вершинам тетраэдра. При этом координация цинка дополняется атомами кислорода мостиковых карбоксильных групп до октаэдра.

ИК-спектроскопические данные также подтверждают, что в продукте $Zn_4L_6^2$ пара-заместители в бензольном кольце, как и в исходном соединении, не являются активными центрами. Полосы поглощения с максимумами 1310 и 1172 cm^{-1} относятся к $\nu_{as}(SO_2)$ и $\nu_s(SO_2)$. Они практически не меняют свое положение в спектре $Zn_4L_6^6$ по сравнению с их положением в центре исходного соединения. Это свидетельствует об отсутствии координации цинка с атомами кислорода SO_2 -группы. В спектре $Zn_4L_6^2$ исчезают полосы поглощения в области 3440 cm^{-1} , характеризующие полосы валентных колебаний OH -групп в исходном соединении. Также полосы поглощения 1585 и 1430 cm^{-1} , относящиеся к $\nu_{as}(COO)$ и $\nu_s(COO)$ практически не меняют своего положения, по сравнению с их положением в исходном соединении, что может свидетельствовать о бидентатной координации карбоксилат – иона цинком.

Возможность образования клатратного соединения 6 вытекает из структуры комплекса $SrL_2^3 \cdot 2H_2O$ которая является «хозяином». Действительно, структура $SrL_2^3 \cdot 2H_2O$ состоит из полимерных цепочек, направленных вдоль оси *a*. Аминные концы молекул *n*-аминобензойных кислот в координационную сферу атомов стронция не входят, что приводит к повышенной растворимости комплекса.

По нашему мнению, при растворении комплекса в уксусной кислоте, которая сильнее, чем аминобензойная, она стремится заменить аминобензойный анион в координационной сфере стронция. По пути она разрывает все межмолекулярные водородные связи, но не может разорвать полимерную цепочку. Образую водородную связь с координационно-связанной водой, она размещается в межцепочечных каналах.

Структура комплекса $NiL_2^1 \cdot 2H_2O$ не расшифрована, поэтому нет возможности сделать какое-нибудь предположение об образовании клатратного соединения $NiL_2^1 \cdot 2H_2O \cdot 2DMFA$.

Расшифрована кристаллическая структура клатратного соединения бис-пиридин-бис-(*n*-оксибензоата) цинк (II) дипиридина.

Структура клатратного соединения состоит из дискретных молекул состава $[\text{Zn}(n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ и двух молекул пиридина (рис. 16).

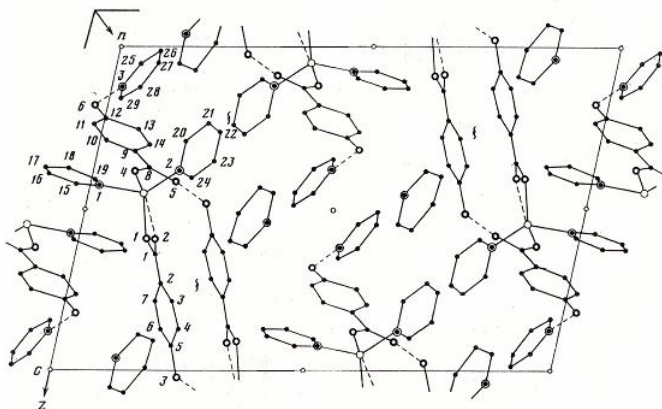


Рис. 16. Кристаллическая структура клатратного соединения - $[\text{Zn}(n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (вид вдоль $[010]$).

Искаженный тетраэдр вокруг атома Zn образован двумя атомами кислорода карбоксильных групп двух депротонированных молекул ПОБК ($\text{Zn}-\text{O}$ 1,99(1) и 2,03(1)Å) и двумя атомами азота двух молекул пиридина ($\text{Zn}-\text{N}$ 2,08(2)Å). Второй атом кислорода одной из карбоксильных групп (атом O(2)) также втягивается в координационную сферу цинка, создавая псевдохелатное координирование этой группы ($\text{Zn}-\text{O}(2)$ 2,50(1)Å) и повышая координационное число Zn до 5. Не входящие в координационную сферу атома металла две молекулы пиридина заполняют пустоты между комплексами, одна из них образует при этом Н-связь с гидроксильной группой одного аниона ПОБК ($\text{N}\dots\text{O}$ 2,66(2)Å). OH-группа второй молекулы кислотного остатка образует водородную связь с атомом кислорода O(5) комплекса, $1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$ ($\text{O}(3)\dots\text{O}'(5)$ 2,67(2)Å).

Таким образом, с помощью Н-связей образуются бесконечные спирали, вытянутые вдоль оси *b*.

В заключение убедились в том, что нестехиометрические соединения, в частности соединения включения, далеко не редки как среди природных минералов, так и среди искусственно полученных

веществ. Нестехиометрические соединения вызывают к себе большой интерес не только с теоретической точки зрения, но и вследствие большого их значения в различных областях прикладной химии. Кроме того, рассматриваемые соединения представляют научный интерес для получения соединений с заранее заданными свойствами.

В литературе вопрос о природе соединений включения и формах их образования сравнительно мало изучен. В виду того, что теоретические воззрения на природу нестехиометрических соединений стали разрабатываться лишь в последние годы, нет четкой классификации соединений включения и рациональной терминологии в этой области.

Однако, несмотря на отсутствие единой четкой классификации соединений включения, исходя из полученных результатов, их можно подразделить на следующие типы:

- каналные структуры, являющиеся неупругими и способные включать в себя молекулу-«гостя» лишь определенного размера. В таких клеточных (цеолитоподобных) структурах все три размера молекулы-«гостя» ограничены размерами и формой включающей полости;

- полимерные цепочки, в которых при взаимодействии с гостевой молекулой происходит смещение цепочек и увеличение межцепочечных расстояний в зависимости от размера проникающих молекул (глиноподобные);

- слоистые структуры, при взаимодействии с гостевой молекулой которых происходят плоскостные деформации в результате нарушения порядка упаковки слоев (смещение, вращение и смещение с вращением отдельных слоев), увеличиваются межслоевые расстояния в зависимости от размера включенных молекул, подобно глинам;

- динамические островные молекулы, которые при взаимодействии с гостевой молекулой легко изменяют свое расположение.

Подобная классификация соединений включения проведена в соответствии с типом каркасной решетки, формой полостей, образующихся в каркасе, и, следовательно, тем положением, которое занимает молекула-«гость» в каркасной решетке «хозяина».

В клатратных соединениях первого типа каналы имеют форму деформированных многогранников (рис. 3 (а, б), 5а, 7а), размеры которых составляют приблизительно 12 и 13 Å для клатратов меди (II), 10,4 и 20 Å для пара-цианбензоата серебра (I) и для *n*-аминобензоата цинка (II). В медных клатратах каналы между собой связаны узкими проходами, но эти проходы так узки, что не дают возможность молекулам «гостя» мигрировать между каналами, поэтому каналы можно

считать изолированными. Эти каналы еще доступны и для бензойной кислоты. Гостевые молекулы в этих каналах лежат вдоль оси x .

Цинк пара-аминобензоат и серебро (I) пара-цианбензоат также образуют соединения включения с цеолитоподобными свойствами, имеющие каркасную структуру, в которых «гостевыми» молекулами являются метиловый спирт, пара-цианобензойная и бензойная кислоты соответственно. В этих структурах образуется двухмерная сетка каналов, исключительно похожих по форме и размерам (рис. 5а). Эти каналы, в отличие от медных соединений включения, полностью изолированы и имеют форму ромбоэдрической призмы.

Кристаллические структуры клатратных соединений схожи в том отношении, что имеют полости, занятые или не занятые молекулами-«гостями». Других общих структурных признаков, очевидно, нет. Включенная молекула вступает во взаимодействие со своей клеткой, но не может очень прочно удерживаться в ней, если последняя не обладает достаточной прочностью. Отсюда следует, что компоненты этой клетки должны быть прочно связаны между собой. Любая клеточная структура может быть образована за счет связей более чем одного типа. Комбинация связей различных типов при образовании соединений создает две возможности. Первая состоит в том, что компонентами клеточной структуры, вследствие участия ковалентных связей, могут быть атомные группы различных форм. Вторая и, возможно, наиболее важная состоит в том, что эти довольно жестко связанные компоненты могут быть получены в растворе или иным путем в виде устойчивых образований, которые затем могут соединяться с помощью некоторой другой формы связи при условии, если присутствует также включаемое вещество. Ковалентную связь в молекуле можно рассматривать в этом случае как постоянную, а любую другую связь между такой группой и какими-либо другими компонентами клеточной структуры – как легче разрушаемую.

В исследованных нами соединениях молекулы так называемых «хозяев» имеют сочетание ковалентных связей с донорно-акцепторными. Некоторые молекулы этих видов имеют замкнутую форму с отверстиями молекулярного размера, но большинство молекул представляет собой плотные ряды атомов, которые играют роль перегородок, препятствующих перемещению включенных молекул. Связь между цепочками или слоями относительно слабая (водородные, ван-дер-ваальсовы (межмолекулярные)), а расстояния между ними изменяются в зависимости от размеров молекул

вещества, находящегося между ними. В основном, «набухание» представляет собой обратимый процесс. Между этим типом межслоевого захвата и образованием клатратных соединений можно установить различие. В одних соединениях клетка полностью закрыта, и она не может сильно изменяться по форме, хотя и происходит небольшое «приспособление» клеток по форме и размерам к включаемым молекулам. В таких структурах пространство, предназначенное для включаемой молекулы, ограничено очень узкими пределами, а, это, в свою очередь, сильно ограничивает возможный состав включений и состав структуры в целом.

Поскольку ван-дер-ваальсовы связи являются в данном случае единственными, которые могли бы участвовать в образовании трехмерной клеточной структуры, постоянство размеров каких-либо структурных единиц не является обязательным, как и размеров межплоскостных расстояний в структуре графита или других слоистых структур. Но здесь уже все размеры элементарной ячейки способны изменяться почти в равной степени. Следует ожидать большой приспособляемости клеток к форме включаемой молекулы. Равновесные ван-дер-ваальсовы расстояния между соседними атомами изменяются в большей мере, чем длины наиболее прочных связей. Ван-дер-ваальсовы притяжения не ограничиваются атомами, которые имеют определенные положения в молекуле или особыми направлениями в пространстве по отношению к остальной части молекулы. Качественно это взаимодействие между включаемой и включающей молекулами в клатратном соединении такого типа подобно взаимодействию между любыми двумя молекулами включающей структуры. Таким образом, на расположение клеткообразующих молекул может влиять их взаимодействие с включенным компонентом.

Если молекулы «хозяина» связаны между собой водородными связями, то образуется довольно крупный структурный компонент. Он может представлять собой ограниченную группу из определенного числа молекул или сложное образование вытянутой формы, подобной форме полимера. Эту объемистую структуру можно рассматривать как молекулу, которая составляет структурную единицу, обеспечивающую захват молекулы «гостя» при образовании клатратного соединения. Водородные и ковалентные связи внутри каждой гигантской молекулы являются причиной, обеспечивающей образование связи, топологической, а не химической, между

гигантскими молекулами. При этом прочность клеток зависит от прочности водородных связей.

Соединения включения, о которых шла речь в этой диссертационной работе, являются очень устойчивыми системами. Фактически они при обычных условиях находятся в метастабильном состоянии. Но два из них - $n\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 5\text{CH}_3\text{COOH}$ и $n\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 10\text{HCOOH}$ при комнатной температуре теряют 1 молекулу HCOOH и 0,5 молекулы CH_3COOH . Соединения включения с 9 молекулами муравьиной и 4,5 молекулами уксусной кислоты при обычных условиях находятся в метастабильном состоянии.

Так как исследованные клатратные соединения устойчивы очень длительное время, то процесс разложения должен характеризоваться значительной энергией активации. Исследование термического разложения соединений включения дает интересную качественную информацию об этих процессах. Следует отметить, что разложение клатратных соединений (без участия жидкой фазы) протекает в следующих стадиях:

- сублимация или удаление «гостевых» молекул;
- перестройка структур решетки «хозяев»;
- деструкция структур «хозяев»;
- выгорание органических частей молекул и образование конечных продуктов (MeO).

Изучая разложение клатратных соединений, пришли к выводу, что, во-первых, процесс миграции «гостевых» молекул внутри решетки является быстрым процессом; во-вторых, в клатратных соединениях разложение начинается сублимацией «гостевых» молекул.

Практичность клатратных соединений определяется длинами, количеством и температурой удаления «гостевых» молекул. В табл. 3 приведены длина, температура удаления и количество «гостевых» молекул, приходящихся на одну молекулу «хозяина».

Из таблицы видно, что линейная длина «гостевых» молекул в изученных клатратных соединениях изменяется в очень широких пределах – от 2,62 до 9,2Å. Количество гостевых молекул, приходящихся на одну молекулу хозяина, также изменяется в очень широких пределах – от 0,25 до 10, температура удаления (десорбция) «гостевых» молекул изменяется в пределах 60 – 300 °С. Это указывает на то, что полученные соединения включения могут применяться в

различных отраслях производства, таких как: селективное разделение фракций углеводородов, получение чистых *n*-парафинов и олефинов, обработка углеводородов, депарафинизация бензина и смазочных масел, разделение ненасыщенных соединений, различающихся структурой, разделение веществ нормального и изо-строения, «молекулярная упаковка» веществ, разделение смесей распределительной хроматографией, стереоспецифическая полимеризация, а также проведение «канальных» реакций по изучению свойств и реакций молекул-«гостей».

Таблица 3

Длина, температура удаления и количество «гостевых» молекул в клатратных соединениях

№	Соединение	Длины «гостевых» мол., Å	Темп. удал. «гостевых» мол., C ⁰	Кол. «гостевых» мол.
1	$\text{Cu}_2(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0,25n\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	8,97	60	0,25
2	$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4n\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	9,2	300	4,0,16H ₂ O
3	$[\text{Cu}(n\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{Py}] \cdot 5\text{Py}$	2,62	205	5,0
4	$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	4,66	-	2,0
5	$[\text{Cu}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{HCOOH}$	3,26	40	2,0
6	$[\text{Ag}_2(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 0,6n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	9,11	60	0,6
7	$[\text{Ag}_2(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 0,6\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6,28	60	0,6
8	$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6,28	190	2,0
9	$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	4,66	145	2,0
10	$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	5,42	-	2,0
11	$[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$	4,72	200	2,0
12	$[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6,28	190	2,0
13	$[\text{Zn}(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 3\text{HCOOH}$	3,26	200	3,0
14	$[\text{Zn}(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$	4,66	120	2,0
15	$[\text{Zn}(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4,68	135	1,5
16	$[\text{Zn}(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 5\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	7,48	185	5,0
17	$[\text{Zn}(o\text{-C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{HCOOH}$	3,26	148	2,0
18	$[\text{Zn}_4(n\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{HCOOH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCOOH}$	3,26	160	2,0, H ₂ O
19	$[\text{Zn}(n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	4,66	-	1,0
20	$[\text{Cd}(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{HCOOH}$	3,26	215	3,0
21	$[\text{Cd}(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	4,66	210	2,0

Продолжение табл. 3

22	[Mn (<i>n</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ ·2H ₂ O]·3HCOOH	3,26	215	3,0
23	[Mn (<i>n</i> -NH ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ ·2H ₂ O]·3CH ₃ COOH	4,66	115	3,0
24	[Mn (<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ COO) ₂ ·2H ₂ O]·2C ₅ H ₁₁ OH	7,48	157	2,0
25	[Mn (<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ COO) ₂ ·2H ₂ O]·2H ₂ O]·3,5ДМФА	4,86	150	3,5
26	[Pb(C ₆ H ₅ COO) ₂ ·H ₂ O]·10HCOOH	3,26	208	10,0
27	[Pb(C ₆ H ₅ COO) ₂ ·H ₂ O]·4CH ₃ COOH	4,66	200	4,0
28	<i>n</i> -НОС ₆ H ₄ COOH·H ₂ O·5СН ₃ COOH	4,66	200	5,0
29	<i>n</i> -НОС ₆ H ₄ COOH·H ₂ O·10HCOOH	3,26	230	10,0
30	Ni(<i>m</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂ ·2H ₂ O]·2СН ₃ COOH	4,66	300	2,0
31	Ni(<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₂ ·2H ₂ O]·2ДМФА	4,86	190	2,0
32	[Co(<i>m</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂]·2СН ₃ COOH	4,66	165	2,0
33	[Sr(<i>n</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COO) ₂ ·2H ₂ O]·2СН ₃ COOH	4,66	145	1,0
34	[Zn(<i>n</i> -НОС ₆ H ₄ COO) ₂ ·2С ₅ H ₅ N]·2С ₅ H ₅ N	2,80	-	2,0

ВЫВОДЫ

1) Систематические химические, структурно-химические и кристалло-химические исследования дали возможность прогнозировать получения заранее заданных структур и синтезировать принципиально новые клатратные соединения комплексов металлов с бензол монокарбонными кислотами. Синтезированы и исследованы 35 новых клатратных соединений комплексов металлов (Cu, Ag, Zn, Ni, Co, Mn, Cd, Pb, Sr) с этими лигандами.

2) Комплексными физико-химическими методами (РФА, РСА, ДТА, ИК-спектроскопия, химический элементный анализ) исследования установлена индивидуальность, синтезированных комплексов и клатратов, способ координации лигандов и «гостевых» молекул, типы связей «гостевых» молекул с молекулами «хозяина», место расположения «гостей» в структурах клатратных соединений и составлены точные химические и кристаллохимические формулы синтезированных клатратов.

3) Показано, что клатратообразование в системе «хозяин-гость» происходит по двум направлениям: первое – путем обмена лигандов «хозяина» исходного комплекса на молекулы «гостей». При этом «гостевые» молекулы выступают в трех функциях:

- в качестве основного лиганда и «гостевых» молекул;
- «гостевые» молекулы полностью разрушают комплексное соединение и при этом освободившиеся лиганды образуют с

«гостевыми» молекулами органические клатраты;

- «гостевые» молекулы в комплексе вытесняют молекулы воды и сами входят в координацию металла в качестве аксиального лиганда и «гостевых» молекул.

Второе направление клатратообразования является следствием взаимодействия «гостевых» молекул с «хозяином» путем образования сильных водородных связей между ними. Все остальные полученные нами клатраты кристаллизуются по этому направлению.

4) Методом РСА расшифрованы кристаллические и молекулярные структуры шести соединений включения:

а) $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (орторомбическая модификация)

б) $[\text{Ag}_2(n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2] \cdot 0,6 n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{COOH}$

в) $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

г) $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$

д) $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$

е) $[\text{Zn}(n\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$

и двух комплексных соединений:

$\text{Pb}(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Pb}(o\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5) Показано изменение параметров кристаллических решёток клатратных соединений на основе бензоата цинка в зависимости от длины гостевых молекул. Установлено, что при изменении длины «гостевых» молекул сильно изменяется параметр решеток в одном направлении, а в двух других – параметры изменяются незначительно. Также установлено, что основным критерием существования соединений включения является объем, приходящийся на одну химическую связь в элементарной ячейке, который меняется в пределах $9,03 - 10,08^0 \text{ \AA}^3$.

6) По результатам термографического и рентгенографического анализов выяснен механизм термических деструкций клатратных соединений.

Установлено, что деструкция клатратов происходит, в основном, в три стадии:

I. Удаление гостевых молекул.

II. Разложение исходных соединений и выгорание органических частей.

III. Образование конечных продуктов – MeO.

Термическая устойчивость клатратных соединений зависит от характера местонахождения «гостевых» молекул в кристаллической решетке и от силы связей между «хозяином» и «гостем».

Установлена корреляция между термической устойчивостью изучаемых соединений и значением σ и выведено уравнение типа Гамета:

$$\text{Lg}(T_{\text{max}}/T_0) = \alpha\sigma + \beta$$

Обнаружено, что водородная связь между этиловым спиртом и координационно-связанной водой является очень сильной, что не позволяет раздельного выделения «гостевой» молекулы и координированной воды и обеспечивает их удаление на одной стадии в клатратном соединении $[\text{Zn}(n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

7) Исследована молекулярная ситовая способность комплексных соединений *n*-цианбензоата серебра(I), *n*-нитробензоата меди(II), *n*-аминобензоата цинка(II), установлено, что из смеси *n*-, *m*- и *o*-изомеров цианбензойной кислоты кристаллы сорбируют лишь молекулы *n*-цианбензойной кислоты, а из смеси *n*-нитробензойной и бензойной кислот – только молекулы бензойной кислоты и при этом каких-либо структурных изменений не происходит. Нитробензоатный комплекс меди(II) из смеси *n*-, *m*- и *o*-изомеров нитробензойной кислоты сорбирует только молекулу *n*-нитробензойной кислоты, а *n*-амино-бензоат цинка из смеси насыщенных паров CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ селективно сорбирует только молекулы CH_3OH .

8) На основе безводного и четырёхводного комплексного соединения марганца (II) с *n*-аминобензойной кислотой получено соединение включения с гостевыми молекулами муравьиной и уксусной кислот. Обнаружено, что на основе комплексов $\text{Mn}(n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ с различной структурой образуются клатратные соединения одного и того же состава. Это объясняется условием синтеза, при котором, теряя координационные молекулы воды при температуре 80°C , превращается в безводный комплекс. С последующим взаимодействием с муравьиной и уксусной кислотами образуются соответствующие клатраты - $[\text{Mn}(n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{HCOOH}$ и $[\text{Mn}(n\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH}$.

9) Впервые произведена структурно-химическая классификация соединений включения комплексных соединений металлов с бензойной кислотой и её производными и выделены соединения

включения следующих типов:

а) соединения включения канального типа (каркасные-цеолитоподобные) с жесткой и неупругой структурой, способные включать в себя молекулы «гостей» лишь определенного размера;

б) соединения включения с полимерно-цепочечными структурами, в которых при взаимодействии с гостевой молекулой происходит смещение цепочек и увеличение межцепочечных расстояний в зависимости от размера проникающих молекул:

в) соединения включения со слоистыми структурами (глиноподобные), в которых при взаимодействии с «гостевой» молекулой происходят плоскостные деформации в результате нарушения порядка упаковки слоев (смещение, вращение и смещение с вращением отдельных слоев), увеличиваются межслоевые расстояния в зависимости от размера включенных молекул;

г) соединения включения с динамическими островными молекулами, которые при взаимодействии с гостевыми молекулами легко изменяют свое расположение;

10) В результате систематического структурно-химического исследования реакций в системе «хозяин-гость» выяснен механизм и разработана структурно-химическая основа процессов клатратообразования с комплексами металлов с бензол монокарбоновыми кислотами, основными критериями (положениями) которых являются:

а) клатратные соединения образуются только на основе комплексов с димерной и полимерной структурами;

б) участие или действие неподелённых пар $6s^2$ электронов в формировании координационных полиэдров свинца (II) приводит к деформации этих полиэдров, что обуславливает образование слоистой и цепочечной структуры комплексных соединений, которые легко образуют соединения включения, принимая в свою полость органические молекулы;

в) клатраты образуются в тех случаях, когда линейные размеры и геометрические формы «гостевых» молекул совпадают с размерами полостей.

г) клатраты образуется в тех случаях, когда объем, приходящийся на одну химическую связь в элементарной ячейке, должен меняться только в пределах $9,03-10,08 \text{ \AA}^3$.

д) «гостевые» молекулы должны обладать относительно низкой электронодонорной активностью и не должны входить в координацию

центрального атома.

е) условия синтеза клатратных соединений.

11) Изучены бактерицидные свойства *n*-оксибензоата серебра (I), на что получен патент Азербайджанской Республики (I 2005 0073) и выявлены структурно-химические основы бактерицидных свойств соединений серебра. Установлено, что в основе бактерицидных свойств лежат восьмичленные кольца, образованные при получении комплексных соединений с нуклеиновыми и карбоновыми кислотами.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах.

1. Наджафов Г.Н., Усубалиев Б.Т., Амирасланов И.Р. и др. Кристаллическая структура бис-пиридин-бис-(*n*-оксибензоата) цинк (II) дипиридинна. // Координационная химия. 1981. Т.7. Вып.5. С.770-775.
2. Усубалиев Б.Т., Мусаев Ф.Н., Амирасланов И.Р. и др. Кристаллические структуры бензоатов цинка(II). / Всесоюзное совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Новосибирск. 1983. С.172.
3. Усубалиев Б.Т., Гусейнов Г.А., Мусаев Ф.Н. и др. Кристаллическая структура бензоата цинка(II). // Координационная химия. 1984. Т.10. №1. С.117-122.
4. Musaev F.N., Guseynov G.A., Mamedovkh.S., Usubaliyev B.T. The crystal structures of some zinc (II) complexes with benzoic acid its *p*-substituted derivatives. // Acta Cryst. 1984. V.A40. P.313.
5. Usubaliyev B.T. Nachafov G.N., Musaev A.A., Mamedovkh.S. Terminal decomposition of silver arylcarboxylates. // Thermochemical Acta 1985(93). P.57-60. Amsterdam.
6. Usubaliyev B.T. Nachafov G.N., Musaev A.A. MamedovKh.S. Thermal decomposition of silver Aryl carboxylates. / 8th International conference on termalanalisis. 1985. Bratislava Chechoslovakiya.
7. Усубалиев Б.Т., Мовсумов Э.М., Мамедов Х.С., Аббасова Ф.Г., Алиев С.Т. Соединения включения тетра-пара-нитробензоата, как инициатор окисления циклоолефинов. 1986. Авторское свидетельство. №1267958. Москва.
8. Усубалиев Б.Т., Амиров А.С., Амирасланов И.Р., Наджафов Г.Н., Мусаев А.А., Мамедов Х.С. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса-[Pb(*o*-НОС₆Н₄СОО)₂·H₂O]. // Координационная химия. 1987. Т.13. В.10. С.1418-1421.
9. Usubaliyev B.T. Shnylin A.N., Mamedov I.M. Clathrate benzoate complexes of Zn(II), Cd(II) and Cu(II). / XXVI International conference on coordination chemistry. 1988. August 28-september2. Porto Portugal.
10. Усубалиев Б.Т., Амиров А.С., Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С. Кристаллическая структура *n*-нитробензоат свинца (II). // Ж. структурной

химии. 1989. Т.30.№5.С.179-182.

11. Usubaliyev B.T. Klatrate benzoate complexes of Zn and Cd. / XXVII International conference on coordination chemistry. 1990. August 13-18. Gera/GDR.

12. Мовсумов Э.М., Ганбаров Д.М., Усубалиев Б.Т. и др. Синтез и исследование салицилатов Ag(I) и Cd(II). / Всесоюзная конференция «Проблемы экологии» 17 сентябрь 1990. Ташкент УЗ. ССР.

13. Усубалиев Б.Т., Мусаев Ф.Н., Гулиев Ф.И., Мовсумов Э.М., Ганбаров Д.М. Пиридиновые аддукты комплексных соединений меди (II) с *n*-аминобензоатом, *n*-Cl-, *n*-Br-бензоатом и *n*-оксибензоатом // Ж. неорганической химии. 1991. Т.36. В.4. С.936-968.

14. Усубалиев Б.Т., Мовсумов Э.М., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М. Исследование клатратных соединений цинка и кадмия с бензойной и *m*-аминобензойной кислотами. // Координационная химия. 1991. Т.17. В.11. С.1533-1537.

15. Усубалиев Б.Т., Кулиев Ф.И., Мовсумов Э.М., Ганбаров Д.М., Ашурова С.А. Образование канальных соединений включения с комплексами Mn(II). // Координационная химия. 1991. Т.17. В.11. С.1497-1504.

16. Usubliyev B.T., Guliyev F.I, Ganbarov D.M., Movsumov E.M., Ashurova S.A. The formation of the canal compounds of including with complexes of Zn (II) and Sr (II). / 13thEuropenCrustallo-graphic meeting. 1991. August 25-30. P.309. Ljubuana. Solvenia.

17. Усубалиев Б.Т., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М., Мовсумов Э.М., Ашурова С.А. Образование и молекулярная структура клатратного соединения бензоата цинка $[Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2C_6H_5COOH$. // Ж. структурной химии. 1992. Т.33. №6. С.203-207.

18. Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М., Мовсумов Э.М., Мирзаи Дж. М., Ашурова С.А., Гулиев Ф.И. Образование соединений включения с комплексами *m*-аминобензойной кислоты с металлами. // Ж. неорганической химии. 1992. В.2. Т.37. С.397-402.

19. Усубалиев Б.Т., Гулиев Ф.И., Ганбаров Д.М., Мовсумов Э.М., Ашурова С.А. Образование канальных соединений включения с комплексами свинца (II). // Координационная химия. 1992. Т.18. В.12. С.1167-1172.

20. Usubliyev B.T., Alosmanova V.M., Ashurova S.A. Synthesis and investigation of clathrate complex $[Cu(HCOO)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2HCOOH$. / 35th IUPAC Congress. 1995. august 14. Istanbul.

21. Ашурова С.А., Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М. Клатратные соединения бензоатов меди (II), цинка (II) и серебра (I) с трехмерной каркасной структурной. // Координационная химия 1996. Т.22. №7. С.1-5.

22. Усубалиев Б.Т., Мехтиев М.С., Ганбаров Д.М., Ашурова С.А. Термографическое исследование комплексов серебра с бензойной кислотой и ее производными. // Координационная химия. 1997. Т.23. №7. С.705-710.

23. Усубалиев Б.Т., Абдурахманова П.С., Ганбаров Д.М., Мехтиев М.С.

- Синтез и исследования клатратных соединений Sr (II), Zn(II) и Ni (II). / Современные проблемы неорганической и физической химии. (Материалы республиканской конференции, посвященной 70-летию со дня рождения Х.С. Мамедова) г. Баку. 9-10 декабр. 1997. С.187-195.
24. Usubaliyev B.T., Abdurəhmədova P.S., Qənbərov D.M. $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ klatrat birləşməsinin alınması və fiziki-kimyəvi tədqiqi. // "NQGP və K" ETİ-nin elmi əsərləri. 2001. C.2. S.226-234.
25. Абдурахманова П.С., Ганбаров Д.М., Усубалиев Б.Т. Синтез и исследования клатратных соединений на основе бензоата цинка. / МРІ-nun 10 illiyinə həsr olunmuş konfransın materialları. 2001. S.15.
26. Усубалиев Б.Т., Абдурахманова П.С., Ганбаров Д.М. Образование канальных соединений включения с комплексами цинка.// Химия и нефтехимия. 2001 (7). №2- С.19-29.
27. Usubaliyev B.T. "Turşular və əsaslar haqqında nəzəriyyə" qanunundan təcrübi faktlara əsaslanan kənarəçixmələr haqqında bəzi mülahizələr. // "NQGP və K" ETİ-nin elmi əsərləri. 2002. 3-cü cild, səh. 377-386.
28. Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М. Научные основы бактерицидного свойства соединений серебра (I).// "NQGP və K" ETİ-nin elmi əsərləri. 2003 C.IV. S. 355-363.
29. Usubaliyev B.T., Mehdiyeva N.İ., Zeynalova A.A. Argentinol preparatı. P.AZ.2004. № a 20040075.
30. Usubaliyev B.T., Mehdiyeva N.İ., Zeynalova A.A. Sinkom preparatı. P.AZ.2004. № a 20040090.
31. Усубалиев Б.Т., Абдурахманова П.С., Ганбаров Д.М. Синтез и физико-химическое исследование клатратного соединения формиата меди (II) – $\text{Cu}_2(\text{HCOO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCOO}$ // Химия и нефтехимия. 2005(5).№4 С.61-65.
32. Abdurəhmanova P.S., Usubaliyev B.T., Məmmədova S.R. $[\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_3\text{BO}_3$ klatrat birləşməsinin sintezi və fiziki- kimyəvi tədqiqi// "NQGP və K" ETİ-nin elmi əsərləri. 2005. C. IV.S. 392-398.
33. Усубалиев Б.Т., Абдурахманова П.С., Ганбаров Д.М. Кристаллическая и молекулярная структура клатратного соединений - $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ // Химические проблемы. 2009.№4. С.712-715.
34. Усубалиев Б.Т., Абдурахманова П.С., Мунишиева М.К., Ганбаров Д.М. Синтез и кристаллическая структура клатратного соединения- $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.// Координационная химия. 2010. Т.36. №10.С.1-5.
35. Абдурахманова П.С., Усубалиев Б.Т., Шабанов А.Л., Ганбаров Д.М., Гасанова М.М. Синтез и структура-химические исследования органических клатратных соединений bis-пара- оксибензоатоди-акво-пента уксусной и bis-пара-оксибензоато-дека-муравьиной кислот. // Ж. общая химия. 2011.Т.81.В.9.С.1535-1539.
36. Abdurəhmanova P.S., Usubaliyev B.T., Munshiyeva M. Crystallization and stability boundaris of clathrate compounds on base of zinc benzoate. / The conference is dedicated to the 870th anniversary of great poet and philosopher

- NizamiGanjavi. Materials II International conference on “Urgent Problems of Biochemical Theries” 2011. P.43-47. November 25-27. Ganja, Azerbaijan.
37. Усубалиев Б.Т., Мусаев Ф.Н., Шнулин А.Н., Физико-химическое исследование комплексов производных бензойной кислоты с медью(II). / Тезисы докладов XV Всесоюзное Чугаевского совещания по химии комплексных соединений.г. Киев 1985. С.357
38. Усубалиев Б.Т., Рагимов К.Г., Мамедов Х.С. и др. Новые цеолитоподобные комплексы. / Тезисы докладов XV Всесоюзное Чугаевского совещание по химии комплексных соединений.г. Киев 1985. С/105
39. Ганбаров Д.М., Абдурахманова П.С., Усубалиев Б.Т. Синтез и физикохимическое исследование клатратного соединения формиата меди (II) - $\text{Cu}_2(\text{HCOO})_4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCOOH}$. // Доклады НАН Азербайджана. 2010. Т.60. №4. С.60-66.
40. Сафарова П.С., Усубалиев Б.Т., Алиев А.С., Ганбаров Д.М. Термические разложение соединения включения $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. / Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования». 2012. Москва 23-27 апрел. С.102.
41. Усубалиев Б.Т. Роль неподелённых пар s электронов в образовании клатратных соединений с комплексами свинца (II) бензойной кислотой и ее производных. Синтез клатратных соединений на основе комплексного соединения бензоата свинца (II) // Вестник. Азербайджанской Инженерной Академии. 2013. №4.С.69-83
42. Усубалиев Б.Т. Структурно особенности клатратных соединений бензоатов меди(II). // “NQGP və K” ETİ-nin elmi əsərləri. 2012. Т.13. С.173-206
43. Абдурахманова П.С., Усубалиев Б.Т., Муншиева М.К., Ганбаров Д.М. Селективная сорбция в процессах клатратообразования на основе бензоатов Zn(II). // Химические проблемы. 2010. №4. С.608-612

Metalların aromatik monokarbon turşuları ilə koordinasiya birləşmələri əsasında klatratəmələgəlmənin quruluş-kimyəvi əsasları

X Ü L A S Ə

Təqdim olunan dissertasiya işi supramolekulyar kimyanın aktual istiqamətlərindən birinə - “sahib və qonaq” birləşmələrin alınmasına, onların quruluş və fiziki-kimyəvi tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Göstərilən birləşmələr metalların aromatik monokarbon turşuları ilə koordinasiya birləşmələri əsasında alınmışdır. Birinci növbədə koordinasiya birləşmələrin quruluşuna görə analizləri aparılmış, onlardan hansılarının klatrat birləşmələr əmələ gətirmək imkanına malik olduğunu, onlara uyğun “qonaq” molekullar ölçülərinə və həndəsi formalarına görə seçilmişdir.

Müəyyən olunmuş koordinasiya birləşmələrin və uyğun “qonaq” molekulların birgə qarşılıqlı təsiri ilə klatrat birləşmələr sintez olunmuş, alınan birləşmələrin individuallıqları və kimyəvi tərkibləri, kimyəvi formulaları, “sahib-qonaq” qarşılıqlı təsir münasibətləri element analiz və kompleks fiziki-kimyəvi üsullarla müəyyən edilmişdir. Klatrat birləşmələrin alınma kriteriyaları işlənmiş və aparılan tədqiqatların nəticəsi olaraq onların 4 tipə malik olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Klatrat birləşmələrin bəziləri üçün, daha dəqiqi Zn (C₆H₅COO)₂ kompleks birləşməsi əsasında alınan klatrat birləşmələr üçün quruluşun “qonaq” molekulların xətti ölçülərindən və klatrat birləşmələrdə vahid rabitəyə düşən həcimdən asılı olaraq davamlılıq sərhədləri müəyyən olmuşdur.

Alınmış klatrat birləşmələrin termiki davamlılıqları, “qonaq” molekulların boşluqları tərk etmə temperaturaları, “qonaq” molekulların klatrat birləşmələrin termiki parçalanmalarına təsiri kompleks birləşmələrin və klatrat birləşmələrin müqaisəsi kontekstində müəyyənləşdirilmişdir.

Rentgen-quruluş analiz metodu ilə 6 klatrat və 2 kompleks birləşmənin quruluşu öyrənilmişdir. Əsas kimi götürülmüş kompleks birləşmələrin quruluşları kontekstində klatrat birləşmələrin əmələgəlmə mexanizmi və quruluşları haqqında fikir formalaşdırılmışdır.

Karkas quruluşu malik birləşmələrdə karkas boşluqların ölçüləri və formaları müəyyən edilmişdir ki, bu da həmin birləşmələr əsasında yeni klatratlar alınması üçün qabaqcadan informasiya almağa və qonaq molekulların seçilməsi üçün zəmn yaradır.

Beybala Tadjı oqlu Usubaliyev

Structure-chemical foundations of clathrate formation on the base of metal coordination compounds of aromatic monocarboxylic acids.

S u m m a r y

This dissertation work dedicated to one of the actual direction of chemistry-preparation of “Host-guest” compounds and investigation the structure and physical-chemical properties. Given compounds have been prepared on the base of coordination compounds of metals with aromatic monocarboxylic asides. First of all metal-coordination compounds have been analyzed on structure, it have been selected structures, which have possibility to form clathrate compound. In accordance to size and geometrical shape “guest” molecules have been selected. With interaction of selected coordination compounds and appropriate “guest” molecules clathrate compounds have been synthesized, individuality and chemical contents of prepared compounds, chemical formulas, “Host-Guest” interaction relations have been determined by element analysis and physical-chemical methods. It has been developed criterion of preparation of clathrate compounds and as result of carried out investigation 4 kind of these compounds have been established. For some of clathrate compounds, more exact for clathrate compounds, prepared on the base on $Zn(C_6H_5-COO)_2$ complex depends on of linear sizes of structure of “guest” molecules and corresponding unit bond- volume, have been established borders of stability. Thermal stabilities of prepared clathrate compounds, loss temperature of “guest” molecules from cavity, influence of “guest” molecules to thermal destruction of complexes and clathrate compounds have been compared in context. The structure of 6 clathrates and 2 complex compounds have been studied with X-ray method. On the bases of main complex compounds in structure context mechanism of clathrate formation and opinion about structures are forming.

Clathrate compounds have in frame work structure, the sizes and shapes of frame work cavities have been determined, the base of these compounds for preparation of the new clathrates gives information before and create base for selecting “guest” molecules.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
Akademik M.F. Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu

Əlyazması hüququnda

BƏYBALA TACI OĞLU USUBƏLİYEV

METALLARIN AROMATİK MONOKARBON TURŞULARI
İLƏ KOORDİNASİON BİRLƏŞMƏLƏRİ ƏSASINDA
KLATRATƏMƏLƏGƏLMƏNİN QURULUŞ-KİMYƏVİ ƏSASLARI

2303.01–qeyri-üzvi kimya

kimya elmləri doktoru alimlik dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiya işinin

AVTOREFERATI

Bakı – 2014