

УДК 539.26+541.12.011+541.123.22+541.66+546.212

В.И. КОСЯКОВ, Т.М. ПОЛЯНСКАЯ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ ВОДНЫХ КАРКАСОВ В КЛАТРАТНЫХ И ПОЛУКЛАТРАТНЫХ ГИДРАТАХ**

Рассмотрены способы оценки энергии образования клатратного каркаса из льда  $Ih$  по данным о структуре клатратных и полуклатратных гидратов. Энергию реальных каркасов в клатратных гидратах, а также энергию идеальных недеформированных каркасов для 8 структур рассчитывали по данным о кристаллической структуре с использованием квази-гармонического потенциала Циммермана и Пиментела. Предложено два варианта оценки энергии каркасов в полуклатратных гидратах. Оценки, проведенные для 7 гидратов аминов и солей четвертичных аммониевых оснований, показали, что образование полуклатратных гидратов связано со значительными затратами энергии на деформацию каркасов. Описаны два метода оценки энергии каркасов по топологической информации. Первый основан на подсчете числа циклов с различным числом сторон в элементарной ячейке и применим к каркасам, включающим напряженные циклы с 4, 7 и 8 сторонами. Во втором методе энергия решетки представляется через парциальные энергии блоков полиэдров, из которых составляется решетка. Он применим к наиболее распространенному классу каркасов, построенных из полиэдров Аллена. Проведена оценка энергии тетрагонального и ромбического каркасов, относящихся к этому классу. Составлен ряд относительной стабильности пустых недеформированных каркасов, включающий 9 структур.

Структурные исследования клатратных и полуклатратных гидратов показали, что в основе этих соединений лежат трехмерные сетки из молекул воды, соединенных водородными связями [ 1, 2 ]. Наиболее распространены каркасы в виде конструкции из полиэдров с вершинами третьей степени и с гранями, содержащими от 4 до 8 сторон. В истинно клатратных соединениях, например газовых гидратах, все узлы каркаса заняты тетраэдрически координированными молекулами воды, а молекулы-гости расположены в полиэдрических полостях. В полуклатратах можно выделить структурообразующие фрагменты гостей, размещенные в полостях каркаса, и каркасообразующие фрагменты (ионы, функциональные группы, тетраэдрически координированные центральные атомы элементоорганических соединений), замещающие молекулы воды в каркасе с образованием водородных связей вода — фрагмент или без подобного связывания. Идеализируя такие каркасы подстановкой и во все их узлы четырехкоординированных молекул воды, их обычно удается свести к каркасам газогидратного типа.

Согласно [ 3 ] клатратные каркасы из молекул воды можно рассматривать как твердые фазы с меньшей, чем у гексагонального льда  $Ih$ , плотностью, и потому нестабильные в отсутствие молекул-гостей. Количественные характеристики нестабильности каркасов крайне важны для теоретических моделей клатратных фаз [ 4 — 6 ]. Для понимания многих закономерностей образования клатратных и полу-

клатратных гидратов достаточно разработки порядковой шкалы, т.е. расстановки каркасов в ряд по мере увеличения нестабильности. Естественной характеристикой этой величины является разность химических потенциалов воды в каркасе и во льду  $lh$  [ 4, 6 ]. В большинстве случаев в качестве меры нестабильности можно использовать величины энтальпии или энергии фазового перехода клатратный каркас — лед  $lh$ . Так как в настоящее время отсутствуют методы экспериментального измерения этих характеристик каркасов, их обычно рассчитывают из термодинамических моделей клатратных фаз и условий фазовых равновесий в системе вода — клатратообразующее вещество. Однако фазовые диаграммы изучены далеко не для всех систем вода — гость, в которых образуются клатратные соединения. Кроме того, даже при наличии такой диаграммы для определения термодинамических свойств каркаса необходима не только модель гидрата, но и знание энергетических и энтропийных характеристик гостей в полостях каркаса, а также термодинамических свойств растворов, находящихся в равновесии с клатратами. Такая информация в большинстве случаев отсутствует.

Непосредственному измерению поддаются лишь структурные характеристики каркасов, поэтому целесообразна разработка способов оценки термодинамических свойств каркасов по структурным данным. Для описания структуры достаточно знания ее топологии и метрических характеристик, следовательно, оценки свойств каркасов могут быть основаны на использовании топологической или метрической информации. Отметим, что методы оценки энергии каркасов по их топологическим свойствам основаны на результатах расчетов этой величины по структурным параметрам решетки гидратов. Поэтому удобнее вначале рассмотреть методы определения энергии каркаса по количественной информации о структуре клатратных и полуклатратных гидратов.

**Использование метрической информации.** Наиболее корректный метод расчета энергии каркаса по структурным данным основан на применении потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия. Для сравнительной оценки этой величины будем использовать простейший квазигармонический потенциал Циммермана и Пиментела [ 7 ]. Энергия фазового перехода клатратный каркас — лед  $lh$  в этом случае описывается выражением [ 8, 9 ]

$$U = U_R + U_\theta, \quad (1)$$

где

$$U_R = \frac{K_R}{n_0 R_0^2} \sum_i n_i \Delta R_i^2; \quad U_\theta = \frac{K_\theta}{n_0} \sum_j m_j \Delta \theta_j^2. \quad (2)$$

Здесь  $K_R$  и  $K_\theta$  — пересчитанные значения силовых постоянных;  $n_0$  — число молекул воды в элементарной ячейке каркаса;  $\Delta R_i = R_i - R_0$  ( $R_i - i$ -е расстояние между соседними атомами кислорода в каркасе,  $R_0$  — средняя длина водородной связи во льду  $lh$ );  $n_i$  — число  $i$ -х расстояний в ячейке,  $\Delta \theta_j = \theta_j - \theta_0$  ( $\theta_j$  —  $j$ -й валентный угол водородной связи,  $\theta_0$  — тетраэдрический угол);  $m_j$  — число  $j$ -х углов в элементарной ячейке.

Применение этого потенциала для расчета координат базисных атомов, длин и углов водородных связей в каркасах КС-I и КС-II показало, что расчетные результаты мало отличаются от экспериментальных [ 8, 9 ]. Энергии каркасов, найденные этим методом, хорошо согласуются с литературными оценками энтальпий каркасов, что дает основание для использования потенциала Циммермана и Пиментела при количественных оценках энергии каркасов в клатратных и полуклатратных гидратах [ 8, 10 — 12 ].

Для проведения расчетов использовали данные о симметрии решетки и литературные таблицы длин и валентных углов водородных связей, при отсутствии последних рассчитывали их сами по параметрам элементарной ячейки и координатам базисных атомов. Результаты расчета для клатратных гидратов по данным работ [ 13 — 19 ] приведены в табл. 1 под индексом А. Полученные оценки характеризуют водные каркасы в реальных клатратных гидратах. В табл. 1 и табл. 2 обозначения типов каркасов соответствуют в основном приведенным в работе [ 2 ]. Различия касаются только типа ГС-II и вызваны следующим обстоятельством. В работе [ 20 ] тип ГС-II был предложен для обозначения идеализированного водного каркаса в кристаллической структуре октагидрата изопропиламина [19], образованного 80 молекулами воды и содержащего полиэдры четырех сортов: шестнадцатигранников с двенадцатью пятиугольными и четырьмя шестиугольными гранями  $5^{12}6^4$ , четырнадцатигранников  $4^25^86^4$ , пентагондодекаэдров  $5^{12}$  и гексагональных призм  $4^66^2$ . В работе [ 2 ] обозначение ГС-II приписано вышеназванному соединению, но совсем другому каркасу, гипотетическому, той же симметрии, образованному 68 молекулами воды и содержащему полиэдры только двух сортов ( $5^{12}$  и  $5^{12}6^4$ ). Последний тип подробно рассмотрен в [ 18 ] и вошел в табл. 1 как тип ГС-II. Поскольку каркас в структуре октагидрата изопропиламина представляет самостоятельный тип, он дан в табл. 1 как тип ГС-IV.

Подобным образом можно проводить оценки энергий каркасов в полуклатратных гидратах, если их идеализировать до газгидратного типа. Для этого нужно заменить каркасообразующие фрагменты гостя молекулами воды. Полученный таким образом каркас обычно сильно деформирован, особенно большие искажения наблюдаются в узлах, занятых ранее фрагментами гостей. Часто эти искажения нереалистичны из-за того, что расстояния между фрагментом и ближайшими молекулами воды существенно превышают длину недеформированной водородной связи. Поэтому оценки энергии каркасов по формуле (1) дают неправдоподобные величины. Для более реалистичных оценок можно не учитывать искажения этих связей, т.е. считать, что связи добавляемых молекул воды не искажены (вариант С), либо считать энергии напряжения водородных связей для таких молекул равными средней энергии остальных молекул каркаса (вариант D). Оценки энергии по этим вариантам связаны соотношением

$$U_D = U_C \frac{n_0}{n_0 - b}, \quad (3)$$

где  $b$  — число узлов каркаса в ячейке, занятых фрагментами молекул-гостей. Эти варианты ограничивают сверху и снизу энергию гипотетического идеализированного каркаса, в полостях которого размещены гости с размерами, близкими к размерам гидрофобных фрагментов молекул-гостей в полуклатратном гидрате.

Результаты расчетов энергий каркасов в полуклатратных гидратах на основе структурных данных из работ [ 21 — 27 ] приведены в табл. 2. Следует пояснить, что значение  $b = -1$  для гидрата триметиламина обусловлено наличием молекул воды в полостях каркаса. Определение их парциальной энергии является специальной задачей. Для приближенных оценок приемлемо усреднение энергии всех молекул воды в решетке гидрата. Все каркасы характеризуются значительными напряжениями водородных связей. Энергия каркасов в полуклатратах может превышать энергию однотипного каркаса в клатратных гидратах в два и более раз. Это обстоятельство свидетельствует о большой роли гидрофильного взаимодействия в полуклатратах. Величина энергии каркаса сильно зависит от молекул-гостей.

Т а б л и ц а 1

## Энергии каркасов в клатратных гидратах

| Тип идеализированного каркаса | Симметрия идеализированного каркаса | $n_0$ | Формула соединения   | Ссылка | $T$ , К | Параметры элементарной ячейки, $\text{Å}$ | $U$ , Дж/моль | Способ расчета |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------|--|--------|---------|---|---------------|----------------|
| КС-II                         | $Fd\bar{3}m$                        | 136   | $7,33\text{H}_2\text{S}\cdot 8\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\cdot 136\text{H}_2\text{O}$ | [13]   | 253     | $a = 17,31$                               | 832           | A              |
|                               |                                     |       |  |        | 273,15  | $a = 17,164$                              | 772           | B              |
| КС-I                          | $Pm\bar{3}n$                        | 46    | $6,4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$                            | [14]   | 248     | $a = 12,03$                               | 1175          | A              |
|                               |                                     |       |  |        | 273,15  | $a = 11,912$                              | 1056          | B              |
| ГС-I                          | $P6/mmm$                            | 40    |  |        | 273,15  | $a = 11,850$<br>$c = 12,136$              | 1315          | B              |
| ГС-III                        | $P6/mmm$                            | 34    | HME $\cdot 5\text{H}_2\text{S}\cdot 34\text{H}_2\text{O}$ *                            | [15]   | 80      | $a = 12,268$<br>$c = 9,997$               | 2166*         | A              |
|                               |                                     |       | DMB $\cdot 5\text{H}_2\text{S}\cdot 34\text{H}_2\text{O}$ *                            | [15]   | 80      | $a = 12,149$<br>$c = 10,006$              | 2113**        | A              |
|                               |                                     |       |  |        | 273,15  | $a = 12,268$<br>$c = 9,956$               | 1865          | B              |
| КС-III                        | $I\bar{4}3d$                        | 156   | $16(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2\cdot 156\text{H}_2\text{O}$                             | [16]   | 243     | $a = 18,81$                               | 7304          | A              |
|                               |                                     |       |  |        | 273,15  | $a = 18,535$                              | 6700          | B              |
| КС-IV                         | $Im\bar{3}m$                        | 12    | $\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | [17]   | 291     | $a = 7,678$                               | 8720          | A              |
|                               |                                     |       |  |        | 273,15  | $a = 7,812$                               | 8592          | B              |
| ГС-II                         | $P6_3/mmc$                          | 68    |  | [18]   | 273,15  | $a = 12,152$<br>$c = 19,906$              | 816           | B              |
| ГС-IV                         | $P6_3/mmc$                          | 80    | $10(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2\cdot 80\text{H}_2\text{O}$                             | [19]   | 113     | $a = 12,30$<br>$c = 24,85$                | 5471          | A              |

\* HME — гексаметиленэтан, DMB — 2,2-диметилбутан.

\*\* Координаты базисных атомов в [15] не определены, поэтому их значения находили, минимизируя  $U$  при экспериментально найденных параметрах элементарной ячейки.

Т а б л и ц а 2

## Оценка энергии каркасов в полуклатратных гидратах при 273,15 К

| Тип идеализированного каркаса | Симметрия идеализированного каркаса | $n_0$ | Формула соединения   | Ссылка | $b$ | Симметрия реального каркаса | Параметры элементарной ячейки, Å          | $T$ , К* | $U$ , Дж/моль | Способ расчета |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------|--|--------|-----|-----------------------------|---|----------|---------------|----------------|
| ГС-I                          | $P6/mmm$                            | 40    | $4(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot 41\text{H}_2\text{O}$                                   | [21]   | -1  | $P6/mmm$                    | $a = 12,378$<br>$c = 12,480$              | 243      | 2496<br>2435  | С<br>D         |
|                               |                                     |       | $2(i\text{-C}_3\text{H}_{11})_4\text{NF}\cdot 76\text{H}_2\text{O}$                    | [22]   | 2   | $Pbmm$                      | $a = 12,08$<br>$b = 21,61$<br>$c = 12,82$ | 293      | 3787<br>3986  | С<br>D         |
| ТС-I                          | $P4_2/mnm$                          | 172   | $4(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot 158\text{H}_2\text{O}$ | [23]   | 16  | $P4_2/mnm$                  | $a = 23,57$<br>$c = 12,45$                | 243      | 3158<br>3482  | С<br>D         |
|                               |                                     |       | $5(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}\cdot 164\text{H}_2\text{O}$                      | [24]   | 10  | $P4_2/m$                    | $a = 23,52$<br>$c = 12,30$                | 248      | 4000<br>4247  | С<br>D         |
| ТС-II                         | $I4/mcm$                            | 68    | $2(i\text{-C}_3\text{H}_{11})_4\text{PBr}\cdot 64\text{H}_2\text{O}$                   | [25]   | 4   | $P\bar{4}$                  | $a = 15,442$<br>$c = 12,022$              | 153      | 3322<br>3530  | С<br>D         |
| КС-IV                         | $Im3m$                              | 12    | $4(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$                                 | [26]   | 2   | $Cmcm$                      | $a = 12,57$<br>$b = 10,96$<br>$c = 7,91$  | 298      | 6710<br>8052  | С<br>D         |
| РС-II                         | $Pbcn$                              | 112   | $12(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot 104\text{H}_2\text{O}$                     | [27]   | 8   | $Pbcn$                      | $a = 13,44$<br>$b = 11,77$<br>$c = 27,91$ | 243      | 4874          | С              |

\* Указана температура, при которой изменены кристаллоструктурные параметры. Их же использовали для оценок энергии при 273,15 К, т.е. предполагали, что длины связей и валентные углы слабо зависят от температуры.

Замена триметиламина на фторид изоамиламмония приводит к увеличению энергии каркаса ГС-I более чем в 1,5 раза. Замена иона фтора на бензоат-ион в примерах с каркасом ТС изменяет его энергию почти на 20 %. Такие различия являются количественной мерой влияния гостей на энергию каркаса в полуклатратных гидратах. Следует отметить, что искажения каркаса при образовании гидрата могут привести к понижению его симметрии по сравнению с симметрией недеформированного каркаса. Поэтому в табл. 2 указана симметрия как идеального, так и реального каркаса. Интересен случай с каркасом КС-IV, энергия которого в полуклатрате меньше энергии недеформированного каркаса. Он показывает, что для напряженных каркасов образование полуклатратов, по-видимому, может сопровождаться некоторым снижением энергии деформации водородных связей.

Проведенные оценки показывают возможность реализации каркасов с широким диапазоном величин их энергий.

**Использование топологической информации.** Наиболее полное топологическое описание водного каркаса включает указание группы симметрии, списка базисных атомов кислорода молекул воды с указанием вида занимаемых ими позиций и графов всех структурно различных полиэдров с указанием их количества в элементарной ячейке. Используя эту информацию, несложно выразить энергию каркаса в виде функции параметров решетки и варьируемых координат базисных атомов. Минимизируя данную функцию, находим значения метрических характеристик каркаса с минимальной энергией и величину этой энергии [ 8, 9 ]. В этом случае рассчитывается энергия идеального недеформированного каркаса. Результаты расчетов по данным работ [ 8 — 12 ] приведены в табл. 1 (способ В). Различие между энергией реального каркаса, определенной по способу А, и энергией идеального каркаса является мерой его деформации при включении в его полости молекул-гостей. Так, например, энергии деформации каркаса ГС-III при включении в большие полости молекул НМЕ и ДМВ равны 301 и 248 Дж/моль соответственно.

При дефиците топологической информации можно использовать более простые, но менее точные методы. Ниже описаны два таких метода.

Сравнение значений  $U_R$  и  $U_\theta$  для каркасов в клатратных гидратах из табл. 1 показывает, что основной вклад в энергию каркаса вносит работа деформации углов водородных связей [ 8 — 12 ]. Это обстоятельство позволило в [ 28 ] ввести топологический индекс для оценки энергии каркасов:

$$T_u = \frac{1}{n_0} (2F_4 + F_6 + 3F_7 + 5F_8) . \quad (4)$$

Здесь  $F_i$  — число  $i$ -членных циклов из молекул воды в элементарной ячейке. Энергия сильно напряженных каркасов примерно пропорциональна  $T_u$ :

$$U = 5100T_u, \quad (5)$$

где 5100 Дж/град — эмпирический множитель. В таких каркасах наряду с пяти- и шестиугольными гранями присутствуют энергетически невыгодные грани с меньшим или большим числом сторон. Примерами каркасов, имеющих подобные грани, являются ГС-III, КС-III, КС-IV, ГС-IV. Слабонапряженные каркасы построены из полиэдров Аллена  $5^{12}$  ( $D$ ),  $5^{12}6^2$  ( $T$ ),  $5^{12}6^3$  ( $P$ ) и  $5^{12}6^4$  ( $H$ ) [ 29, 30 ], т.е. содержат только пента- и гексагоны. Такие каркасы не подчиняются соотношению (4), и для оценок их энергии по топологическим данным необходим другой подход.

Полиэдры  $D$ ,  $T$ ,  $P$  и  $H$  двойственны франк-касперовским нормальным координационным многогранникам с 12, 14, 15 и 16 вершинами [ 31 ]. Поэтому плотные упаковки таких многогранников двойственны тетраэдрическим каркасам, по-

строенным из полиэдров Аллена. В [32] показано, что решетки франк-касперовских фаз можно представить в виде упаковок блоков координационных многогранников. Разбиение на блоки неоднозначно, но оказалось, что для простейшего описания франк-касперовских упаковок достаточно лишь всего трех типов блоков. Двойственные каркасы из полиэдров Аллена можно разбить на блоки из двойственных полиэдров и описать формулой

$$p \cdot D_3T_2P_2 + q \cdot D_4H_2 + r \cdot D_2T_6. \quad (6)$$

Простейшие структуры состоят из одного типа блоков: КС-I из  $D_2T_6$ , КС-II из  $D_4H_2$  и ГС-I из  $D_3T_2P_2$ . Это обстоятельство можно использовать для оценки некоторых свойств каркасов из полиэдров Аллена по свойствам трех ключевых каркасов [8]. В частности, по данным табл. 1 можно определить энергию, приходящуюся на один блок каркаса, и записать следующее выражение для оценки энергии рассматриваемого класса каркасов:

$$U = \frac{40pU_{ГС-I} + 46qU_{КС-I} + 34rU_{КС-II}}{40p + 46q + 34r}. \quad (7)$$

Используя данные из табл. 1, можно оценить энергии незаполненных тетрагонального ТС-I и ромбического РС-I каркасов. Отметим, что для описания структур этих каркасов нужно знать большое число независимых переменных, что осложняет расчеты структурных и энергетических параметров каркасов, которые являются типичными в полуклатратах четвертичных и третичных аммониевых и фосфониевых оснований, хотя редко встречается в клатратных гидратах [2]. Каркас гидрата со структурой ТС-I построен из блоков структур ГС-I и КС-I [33, 34], для него  $p = 2$ ,  $q = 0$ ,  $r = 2$ ,  $U = 1066$  Дж/моль\*. Каркас со структурой РС-I построен из блоков структур ГС-I и КС-II [33, 34], для него  $p = 2$ ,  $q = 2$ ,  $r = 0$ ,  $U = 1176$  Дж/моль. Аналогичным образом можно оценивать энергии гипотетических, пока еще не обнаруженных каркасов.

Отметим, что полученные значения энергии следует рассматривать лишь как правдоподобные нижние оценки. В самом деле, при складывании каркаса из блоков последние могут деформироваться. Это должно привести к увеличению  $U$  по сравнению с рассчитанной по формуле (7), что мы и видим из оценок, данных в табл. 2. Кроме того, такие оценки не могут выявить различия в энергиях полиморфных фаз, построенных из одинаковых блоков, например КС-II и ГС-II, содержащих одни и те же блоки  $D_4H_2$ , и двойственных интерметаллидам  $MgCu_2$  и  $MgZn_2$ . Для сравнения энергии таких полиморфных модификаций необходимо проводить расчеты по способам А и В [18].

**Оценка относительной стабильности каркасов.** Проведенные оценки энергии каркасов дают представление об их относительной стабильности и позволяют расставить каркасы в ряд по мере увеличения их энергии. Для пустых недеформированных каркасов такой ряд имеет вид

$$КС-II, ГС-II, КС-I, ТС-I, РС-I, ГС-I, ГС-III, КС-III, КС-IV.$$

При его составлении энергию ромбического и тетрагонального каркасов оценивали по формуле (7), энергию остальных каркасов рассчитывали по способу В. Этот ряд полезен при обсуждении относительной распространенности гидратов с разными структурами. Чаще всего встречаются низкоэнергетические каркасы КС-I и КС-II,

\* Для оценок использовали данные, полученные по способу В при 273,15 К.

а также сверхструктуры на основе КС-I, обозначенные в [ 2 ] как СКС-I. По данным [ 35 ] известно около 120 представителей гидратов с такими структурами и продолжают появляться сообщения о синтезе новых соединений. Гидраты с каркасами из полиэдров Аллена со структурами ГС-I, ГС-II, ТС-I, РС-I для газовых гидратов нехарактерны, так как размеры полостей в них почти такие же, как в распространенных кубических структурах, а энергии каркасов имеют более высокие значения. Известно несколько представителей гидратов ГС-III с крупными стержневыми гостями [ 15, 35 ] и лишь малочисленные представители гидратов с каркасами КС-III и КС-IV. Клатратный гидрат может существовать, если выигрыш энергии при включении молекул-гостей превышает энергию деформации водородных связей при образовании каркаса. Предполагается, что гидрат находится в равновесии со льдом и влияние энтропийных факторов при его образовании невелико. Небольшая энергия образования каркасов КС-I и КС-II из льда может компенсироваться энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул-гостей с каркасом и друг с другом для большого набора молекул-гостей. Стабилизация напряженных каркасов осуществляется за счет более сильных специфических взаимодействий, зависящих от химической природы гостя. Чем более напряжен каркас, тем теснее связь между природой гостя и его способностью к клатратообразованию, тем сильнее "подгонка" геометрии каркаса к особенностям строения гостя и тем реже, уникальнее соединения с такими каркасами. Таким образом, частота, с которой встречаются те или иные каркасы в клатратных гидратах, должна коррелировать с энергией каркаса. Такая корреляция наблюдается в действительности, хотя и не является строгой из-за влияния других факторов.

При образовании полуклатратных гидратов энергия искажения каркаса очень велика и может сильно различаться для разных гостей. Выбор каркаса молекулой-гостем в этом случае зависит от большого числа факторов и разобраться в этой проблеме существенно сложнее, чем для клатратных гидратов. Количественные оценки энергий деформированных каркасов в полуклатратах могут способствовать лучшему пониманию процессов, происходящих при образовании и распаде этих соединений.

#### ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнение энергии 8 водных каркасов в клатратных гидратах на основе применения количественных структурных данных и потенциала Циммермана и Пиментела. Предложено два варианта оценок энергии каркасов в полуклатратных гидратах с использованием аналогичного подхода и проведены соответствующие расчеты для 5 каркасов в 7 соединениях.

2. Описаны два способа оценки энергии водных каркасов по топологическим данным (количеству различных циклов или полиэдров в элементарной ячейке).

3. Составлен ряд относительной стабильности пустых ненапряженных клатратных каркасов из молекул воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffrey G.A. // Inclusion compounds / Ed. J. Atwood, J.E. Davies, D. MacNicol. – L., N.Y., Tokyo: Academic Press, 1984. – 1. – P. 135 – 190.
2. Дядин Ю.А., Удачин К.А. // Журн. структур. химии. – 1987. – 28, № 3. – С. 75 – 116.
3. Davidson D.W. Water. A comprehensive treatise. / Ed. F.Frank. – N.Y., L.: Plenum Press, 1973. – 2. – P. 115 – 234.
4. Бык С.Ш., Макагон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.



5. Parrish W.R., Prausnitz J.M. // *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*. – 1972. – **11**, N 1. – P. 26 – 35.
6. Белослудов В.Р., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. – Новосибирск: Наука, 1991. – 129 с.
7. Zimmerman R., Pimentel G.C. *Advances in molecular spectroscopy*. **2**. – N.Y.: Plenum Press, 1976. – P. 174 – 178.
8. Косяков В.И., Шестаков В.А., Полянская Т.М., Солодовников С.Ф. Энергия и конформации полиэдрических каркасов из молекул воды. – Новосибирск, 1990. – 62 с. (Препринт/АН СССР, Ин-т неорганической химии СО; № 90 – 26)
9. Косяков В.И., Шестаков В.А. // *Журн. структур. химии*. – 1992. – **33**, № 6. – С. 131 – 139.
10. Косяков В.И., Шестаков В.А., Солодовников С.Ф. // Там же. – 1993. – **34**, № 5. – С. 175 – 178.
11. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Там же. – 1995. – **36**, № 3. – С. 494 – 500.
12. Косяков В.И., Шестаков В.А. // Там же. – С. 488 – 493.
13. Mak T.C.W., McMullan R.K. // *J. Chem. Phys.* – 1965. – **42**, N 8. – P. 2732 – 2737.
14. McMullan R.K., Jeffrey G.A. // *Ibid.* – P. 2725 – 2732.
15. Tse J.S. // *J. Inclusion Phenomena*. – 1990. – **2**, N 1, 2. – P. 25 – 32.
16. McMullan R.K., Jeffrey G.A., Jordan T.H. // *J. Chem. Phys.* – 1967. – **47**, N 4. – P. 1229 – 1234.
17. Bode H., Teufer G. // *Acta crystallogr.* – 1955. – **3**, N 10. – P. 611 – 613.
18. Косяков В.И., Солодовников С.Ф., Шестаков В.А. // *Журн. структур. химии*. – 1966. – **37**, № 6. – С. 1171 – 1175.
19. McMullan R.K., Jeffrey G.A., Panke D. // *J. Chem. Phys.* – 1970. – **53**, N 9. – P. 3568 – 3577.
20. Полянская Т.М., Алексеев В.И., Бакакин В.В. // *Журн. структур. химии*. – 1981. – **22**, № 6. – С. 13 – 17.
21. Panke D. // *J. Chem. Phys.* – 1968. – **48**, N 7. – P. 2990 – 2996.
22. Feil D., Jeffrey G.A. // *Ibid.* – 1961. – **35**, N 5. – P. 1863 – 1837.
23. Bonamico M., Jeffrey G.A., McMullan R.C. // *Ibid.* – 1962. – **37**, N 10. – P. 2219 – 2231.
24. McMullan R.K., Bonamico M., Jeffrey G.A. // *Ibid.* – 1963. – **39**, N 12. – P. 3295 – 3310.
25. Солодовников С.Ф., Полянская Т.М., Алексеев В.И. и др. // *Кристаллография*. – 1982. – **27**, № 2. – С. 247 – 254.
26. McMullan R.K., Mak T.C.W., Jeffrey G.A. // *J. Chem. Phys.* – 1966. – **44**, N 6. – P. 2338 – 2345.
27. Jordan T.H., Mak T.C.W. // *Ibid.* – 1967. – **47**, N 4. – P. 1222 – 1228.
28. Косяков В.И. // *Журн. структур. химии*. – 1995. – **36**, № 5. – С. 884 – 890.
29. Allen K.W. // *J. Chem. Phys.* – 1964. – **41**, N 3. – P. 840 – 844.
30. King R.B. // *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* – 1972. – **25**. – P. 309 – 318.
31. Frank F.C., Kasper J.S. // *Acta crystallogr.* – 1959. – **12**, N 7. – P. 483 – 499.
32. Ярмолюк Я.П., Крипьякевич П.И. // *Кристаллография*. – 1974. – **19**, № 3. – С. 539 – 545.
33. Полянская Т.М. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по кристаллохимии неорг. и координац. соединений. – Новосибирск, 1983. – С. 59.
34. Polyanskaya T.M. // *Collected Abstracts of Tenth European crystallogr. Meeting*. – Wroclaw (Poland), 1986. – P. 301 – 302.
35. Ripmeester J.A., Tse J.S., Rattcliffe C.I., Powell B.M. // *Nature*. – 1987. – **325**, N 700. – P. 135 – 136.