

УДК 548.562:541.123.22

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КУБИЧЕСКОГО ИОННОГО
КЛАТРАТНОГО ГИДРАТА ПРОПИОНАТА ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ
(C₄H₉)₄NC₂H₅COO·27,0H₂O

В.Ю. Комаров^{1,2}, Т.В. Родионова¹, К. Сувинска³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, e-mail: tvr@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

³Институт физической химии Польской академии наук, Варшава

Статья поступила 24 октября 2011 г.

Методом РСА впервые исследована структура ионного клатратного гидрата пропионата тетрабутиламмония (C₄H₉)₄NC₂H₅COO·27,0H₂O с каркасом хозяина на основе кубической структуры-I. Модель структуры характеризуется высокой степенью разупорядочения как в подсистеме гостя, так и хозяина. Особенности структуры указывают на совместное размещение катионов и анионов в многосекционных 4T·nD-полостях с n = 0—4; простейший вариант предполагает попарное размещение катионов и анионов в комбинированных пятисекционных 4T·D-полостях. Позиционное упорядочение катионов приводит к образованию сверхячейки 2×2×2 (пр. гр. $I\bar{4}3d$, a = 24,312(6) Å). В полученной модели подтверждены характерные особенности ионных клатратных гидратов карбоксилатов тетрабутил- и тетраизоамиламмония. Описаны нестандартные приемы уточнения, которые могут быть интересны для других структур с высокой степенью разупорядочения. Предложенная структурная интерпретация может служить базой для дальнейшего изучения данного класса соединений другими методами.

Ключевые слова: ионные клатратные гидраты, пропионат тетрабутиламмония, структура, разупорядочение.

ВВЕДЕНИЕ

Полигидраты тетраалкиламмониевых солей согласно классификации гидратных соединений включения относятся к ионным клатратным гидратам [1]. Строение этих соединений удобно описывать в терминах гость—хозяин. В общем случае хозяйский водный каркас ионных клатратных гидратов состоит из связанных водородными связями молекул воды и ионов и содержит полости, в которых размещаются противоионы в качестве гостевых частиц. Наиболее клатратообразующими для ионных клатратных гидратов тетраалкиламмониевых солей являются бутильные и изоамильные алкильные группы катиона. Идеализированный хозяйский каркас принято описывать в виде соединенных гранями полиэдров, вершинами которых являются атомы кислорода. Наиболее типичными полиэдрами, составляющими хозяйский каркас, являются пентагональные додекаэдры (5¹², D), тетрадекаэдры (5¹²6², T) и пентадекаэдры (5¹²6³, P), так называемые большие (T, P) и малые (D) полости. Характерными для данного класса гидратов типами идеализированных водных каркасов являются тетрагональная структура-I (ТС-I), гексагональная структура-I (ГС-I) и кубическая структура-I (КС-I), последняя, как было показано в [1], может реализоваться с удвоенными параметрами элементарной ячейки (СКС-I).

Ионные клатратные гидраты солей тетраалкилония привлекают внимание исследователей благодаря потенциальной возможности использования их для аккумуляции и транспортировки

холода [2, 3], разделения газовых смесей [4—8], хранения и транспортировки газов [9—12]. Но существует интерес к этим соединениям и с точки зрения изучения влияния гидрофобной и гидрофильной гидратации на супрамолекулярную структуру гидратных соединений включения. В случае ионных клатратных гидратов карбоксилатов тетраалкиламмония мы имеем дело с гидрофобной гидратацией катиона тетраалкиламмония и гидрофобно-гидрофильной гидратацией карбоксильного аниона, что является одной из причин, обуславливающих ряд отличий структур этих соединений от структур ионных клатратных гидратов галогенидов тетраалкиламмония. Хотя существует множество работ по определению составов и термической устойчивости ионных клатратных гидратов карбоксилатов тетраалкиламмония [13], их структурная характеристика в основном ограничивалась определением параметров элементарной ячейки. Не в последнюю очередь это связано с тем, что расшифровка таких структур представляет собой сложную задачу, решение которой требует подбора адекватных структурных моделей, привлечения дополнительных гипотез и анализа внутренней согласованности получаемых структурных моделей. Такая трудоемкость решения обусловлена высокой степенью ориентационного и позиционного разупорядочения как в хозяйской, так и в гостевой подсистемах, низкой рассеивающей способностью атомов клатратных гидратов, наличием псевдосимметрии водного каркаса, что приводит к относительно низким значениям отношения количества экспериментальных рефлексов к числу уточняемых параметров и значительной корреляции последних. До настоящего времени в ряду ионных клатратных гидратов карбоксилатов тетраалкиламмония полный рентгеноструктурный анализ проведен только для трех соединений: двух структур на основе идеализированного водного каркаса ТС-I: $(C_4H_9)_4NC_6H_5COO \cdot 39,5H_2O$ [14], $(C_4H_9)_4NC_4H_9COO \cdot 39,8H_2O$ [15] и одной структуры на основе идеализированного водного каркаса ГС-I (*изо*- C_5H_{11}) $_4NC_2H_5COO \cdot 36H_2O$ [16]. В настоящей работе методом РСА впервые охарактеризована кубическая структура ионного клатратного гидрата пропионата тетрабутиламммония $(C_4H_9)_4NC_2H_5COO \cdot 27,0H_2O$ и описан ход расшифровки и уточнения структуры, в результате которого была получена правдоподобная структурная модель в условиях сильного разупорядочения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор пропионата тетрабутиламммония получен нейтрализацией 10%-го раствора гидроксида тетрабутиламммония (Ч) пропионовой кислотой с индикатором бромтимоловым синим. Использовали свежеперегнанную пропионовую кислоту ($T_{кип} = 141$ °С). Полученную соль дважды перекристаллизовывали из водного раствора в виде гидрата. Концентрацию раствора рассчитывали по содержанию катиона, определявшемуся потенциометрическим титрованием раствором тетрафенилбората натрия с ион-селективным электродом. Раствор ~30 мас.% выдерживали в специальной термостатированной камере при температуре +10—+12 °С до появления кристаллов, которые в этих же условиях были отобраны для РСА.

РСА проводили на четырехкружном автодифрактометре Nonius Каппа CCD с двумерным детектором (MoK_{α}) при 150(1) К, сбор данных осуществляли в полной сфере отражения (полнота сбора данных 95,3 % для 2θ $d = 7,00$ — $1,00$ Å). Интегрирование и обработку полученных фреймов проводили в рамках Лауэ класса $m\bar{3}$ ($R_{int} = 0,046$) с использованием комплекса программ Denzo, Scalepack и maXus [17].

ХОД РЕШЕНИЯ СТРУКТУРЫ

Определение структуры проводили в пр. гр. $I\bar{4}3d$, которая однозначно определилась из систематических погасаний ($h + k + l = 2n$, $2h + l = 4n$). Начальная структурная модель, содержащая позиции атомов кислорода (O01—O09, O11, O21) и азота, была получена прямым методом, уточнение проводили полноматричным МНК по комплексу программ SHELX-97 [18] в три этапа.

На первом этапе были определены позиции атомов кислорода молекул воды и неводородных атомов гостя и переопределены заселенности некоторых позиций. Начальная модель располо-

жения неводородных атомов аниона и катиона была найдена по расположению пиков разностной электронной плотности на синтезах Фурье. Уточнение позиций неводородных атомов аниона (O10, O20, C0—C2), располагающихся в D-полостях, производили с использованием ограничений на изменение расстояний между атомами, связанными ковалентно ($d_{CO} = 1,25(10) \text{ \AA}$, $d_{CC} = 1,52(10) \text{ \AA}$, далее — валентные расстояния) и через промежуточный атом ($d_{O(C)O} = 2,20(10) \text{ \AA}$, $d_{O(C)C} = 2,38(10) \text{ \AA}$, $d_{C(C)C} = 2,49(10) \text{ \AA}$, далее — угловые расстояния). Занятость позиций этих атомов, исходя из стехиометрического соотношения катион—анион, фиксировалась равной 1/4, что соответствует занятости 3/4 D-полостей анионами. Занятость позиций O11 и O21 молекул воды, являющихся альтернативными (взаимоисключающими) для O10 и O20 соответственно, принималась равной 3/4, а параметры атомных смещений в каждой паре устанавливались равными. В качестве первого приближения катион уточнялся расположенным в позиции $\bar{4}$ в двух взаимоисключающих ориентациях. При таком уточнении независимыми являлись только атомы одной бутильной цепи для каждой ориентации. При уточнении использовали ограничения на изменение валентных ($d_{N-C} = d_{C-C} = 1,52(1) \text{ \AA}$) и угловых ($d_{N(C)C} = d_{C(N)C} = d_{C(C)C} = 2,49(1) \text{ \AA}$) расстояний и эквивалентность параметров атомных смещений для атомов углерода равноудаленных от центрального атома азота. Частично занятые позиции для атомов O08 и O09, первый из которых является наиболее близким к атому азота катиона, а второй располагается в центре D-полости, были установлены по увеличенным параметрам атомных смещений. Обе позиции являлись "конфликтующими" с пропионат-ионом. Исходя из соображений максимального заполнения, на ранних этапах уточнения занятости позиций для O08 и O09 были фиксированы равными 3/4 и 1/4 соответственно. На более поздних этапах делались попытки уточнения занятости позиции совместно с параметром атомного смещения. Для O08 это приводило к значению занятости 0,73(2), что удовлетворительно согласуется с предположенной моделью; уточнение параметра занятости для O09 описано в обсуждении результатов. В конце первого этапа проводили уточнение параметров атомных смещений для O01—O08 в анизотропном приближении.

Геометрия катиона в полученной на первом этапе уточнения модели была неудовлетворительной. Анализ характера распределения остаточной электронной плотности в области катиона позволил предположить наличие заметного смещения атома азота из позиции $\bar{4}$. Для учета этого смещения был осуществлен второй этап уточнения катиона в приближении жесткого тела. Использовали полную модель катиона, содержащую атомы $Nn, Cnpr$ (где $n = 1, 2$ — номер ориентации катиона; $r = 1-4$ — номер бутильного радикала и $p = 1-4$ — степень удаленности атома углерода от центрального атома) с определенными геометрически координатами атомов водорода, полученную нами ранее при решении структуры $(C_4H_9)_4NF \cdot 29,7H_2O$ [19]. При уточнении параметры атомных смещений атомов $Cnpr$ с одинаковыми p принимались равными, а заселенность обеих ориентаций считалась равновероятной. Уточненная таким образом модель структуры имела факторы недоверности $R_1 = 0,1078$ и $wR_2 = 0,3469$ для 1020 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0,1130$ и $wR_2 = 0,3545$ для всех 1121 независимых рефлексов.

На третьем этапе проведено независимое уточнение координат атомов углерода. Попытка такого уточнения с введением только ограничений на изменение валентных и угловых расстояний (см. выше) привела к неправдоподобной геометрии катиона. В качестве дополнительных были выбраны ограничения на близость y -координат пар $Cnpr$, отличающихся только значением n . Для этого было введено 16 линейных ограничений на близость значений y с эффективными стандартными отклонениями, равными 0,0005. Возможность использования такого ограничения вытекает из анализа изученных ранее структур ионных клатратных гидратов, в которых альтернативные ориентации катиона подчинялись приближительной зеркальной симметрии (в данном случае это приводит к ограничению $y(C1rp) = y(C2rp)$). В свободное уточнение последовательно подключали по одной цепи для каждой из ориентаций, которые на текущий момент имели симметричное распределение пиков остаточной электронной плотности, находящихся вблизи атомов углерода. После проведения независимого уточнения (с описанными ограничениями и равенством координат и параметров атомных смещений атомов азота Nn , где

Данные рентгеноструктурного анализа $(C_4H_9)_4N(C_2H_5CO_2) \cdot 27,0H_2O$

Брутто-формула	$C_{19}H_{95}N_1O_{29}$
Пространственная группа	$I\bar{4}3d$
Параметр элементарной ячейки a , Å	24,312(6)
V (Å ³) / Z	14370(6) / 12
Размеры кристалла, мм	0,30×0,30×0,30
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,104
Число рефлексов измеренных / независимых	2094 / 1121
R_{int} , R_{σ}	0,0091, 0,0153
θ_{min} , θ_{max} , град.	3,14, 19,97
h_{min} , h_{max}	-23, 23
k_{min} , k_{max}	-16, 16
l_{min} , l_{max}	-16, 16
Число данных, уточняемых параметров, ограничений	1121, 177, 96
Добротность подгонки (GOOF)	1,111
R -факторы для $I > 2\sigma(I)$ R / wR	0,0873 / 0,2545
R -факторы по всем данным R / wR	0,0928 / 0,2624
Остаточные экстремумы, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0,56, -0,23

n — номер ориентации) координатных параметров атомов углерода была получена картина положения катиона с правдоподобной геометрией, однако при этом вблизи атома азота появилось два пика остаточной электронной плотности (0,34 и 0,24 / Å³). Для улучшения модели было произведено повышение σ на изменение u -координат углеродных атомов до 0,0009 и снятие ограничения на равенство координатных параметров атомов азота. Полученный параметр атомного смещения для атомов Nn , равный 0,098, являлся несколько завышенным (соответствующие значения для атомов углерода составляли: $Cnr1$ — 0,078, $Cnr2$ — 0,064, $Cnr3$ — 0,075, $Cnr4$ — 0,086). Серия уточнений с фиксацией данного параметра в диапазоне 0,095—0,045 с шагом 0,005 показала, что его понижение практически не влияет на значения R , в то время как интенсивности пиков остаточной электронной плотности монотонно снижались. В результате было принято значение $U(Nn) = 0,065$.

Кроме того, предпринимались различные попытки варьирования уточняемых параметров для атомов аниона и O09. Результаты этих попыток не были включены в окончательную модель и кратко описаны в обсуждении результатов.

Для пространственной группы $I\bar{4}3d$ существуют только две простейших подгруппы [20], в которых остаются неизменными решетки трансляций и количество симметрично независимых позиций катиона: $I2_13$ и $R3c$. В первой симметрия позиции, вокруг которой разупорядочен катион, снижается с $\bar{4}$ до 2, во второй — до тривиальной, однако характер разупорядочения пропионат-ионов в обеих подгруппах сохраняется. Таким образом, модели структуры, полученные в этих подгруппах, не дают дополнительной информации о взаимном расположении катионов и анионов, но при этом содержат большее количество уточняемых параметров. В связи с этим решение структуры в данных подгруппах мы посчитали нецелесообразным.

В таблице приведены данные рентгеноструктурного анализа изученного ионного клатратного гидрата $(C_4H_9)_4N(C_2H_5CO_2) \cdot 27,0H_2O$. Структурная информация депонирована в CCDC под номером 849560 и может быть получена по запросу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О количестве ионных клатратных гидратов пропионата тетрабутиламмония и их составах в литературе имеются разноречивые данные: в работах [21, 22] сообщается о пяти ионных клатратных гидратах пропионата тетрабутиламмония с гидратными числами от 26 до 36,8

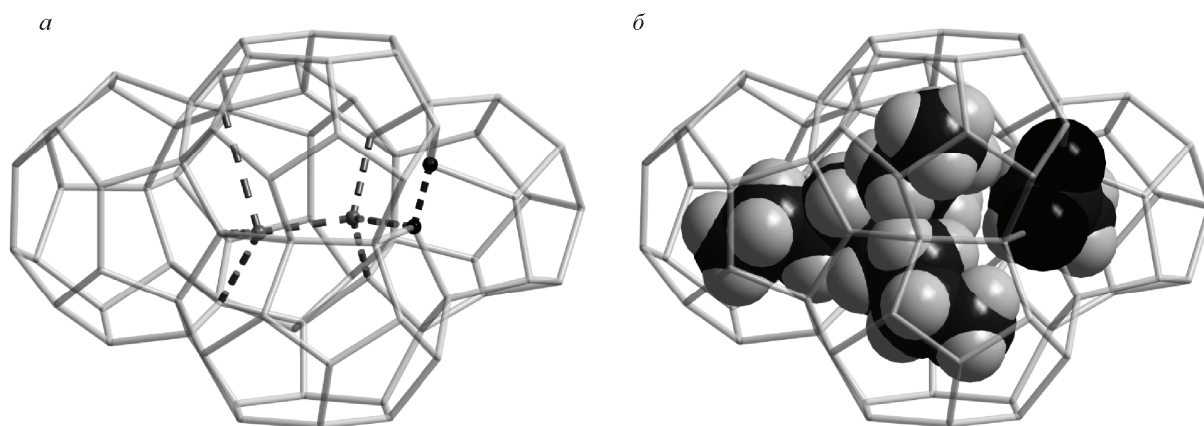


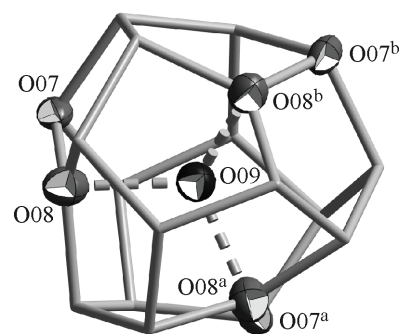
Рис. 1. Схема образования пятисекционной $4T \cdot D$ -полости из пяти полостей идеализированного гидратного каркаса КС-I (серым обозначены позиции, остающиеся вакантными; черным — замещаемые атомами кислорода карбоксильной группы, пунктиром — водородные связи, отсутствующие в реальной структуре) (а); размещение катион-анионной пары в $4T \cdot D$ -полости (б)

и очень близкими температурами плавления — от 16,3 до 18,1 °С; авторы работы [23] обнаружили только один гидрат состава $(C_4H_9)_4NC_2H_5CO_2 \cdot (30 \pm 1)H_2O$ ($T_{пл} = 18,0$ °С). Одной из причин этих расхождений является характерная для ионных клатратных гидратов склонность к образованию нескольких метастабильных фаз с затрудненным переходом в стабильные. Как показывает наш опыт, для перехода метастабильной фазы в стабильное состояние зачастую требуется несколько циклов "нагревание—охлаждение", что затрудняет задачу по определению количества и составов гидратов. Одним из доказательств существования многообразия гидратных фаз в этой системе является тот факт, что в работе [21] были определены кристаллографические классы и параметры элементарных ячеек для трех разных гидратов пропионата тетрабутиламмония: кубического, тетрагонального и гексагонального.

Водный каркас исследованного гидрата можно описать, исходя из идеализированного каркаса КС-I. Позиционное упорядочение катионов тетрабутиламмония приводит к образованию сверхструктуры с удвоенными параметрами элементарной ячейки (восьмикратный объем, СКС-I) и содержанием элементарной ячейки $48T \cdot 16D \cdot 368H_2O$. Единственной из расшифрованных на сегодня структур ионных клатратных гидратов на основе каркаса КС-I является структура гидрата фторида тетрабутиламмония $(C_4H_9)_4NF \cdot 29,7H_2O$ [19], для которой также наблюдается упорядочение катионов гостя с образованием аналогичной сверхструктуры. Однако по сравнению с $(C_4H_9)_4NF \cdot 29,7H_2O$, кубическая структура гидрата пропионата тетрабутиламмония значительно сложнее и имеет ряд существенных отличий.

Простейшим объяснением особенностей полученной структурной модели (в первую очередь — частичной заселенности позиции O08, смещения катиона из позиции $\bar{4}$) является совместное размещение пар катион — анион в одной пятисекционной полости $4T \cdot D$. При образовании таких полостей происходит удаление двух внутренних молекул воды, как показано на рис. 1, а. Атомы азота катионов располагаются вблизи центра $4T$ -фрагмента, а бутильные группы располагаются в T-секциях. Карбоксильные группы пропионат-иона гидрофильно внедряются в каркас хозяина, замещая две молекулы воды двумя атомами кислорода, в то время как этильные радикалы анионов размещаются в D-секциях $4T \cdot D$ -полостей (см. рис. 1, б). Не участвующие в образовании пятисекционных полостей D-полости являются сильно искаженными и содержат по три вдавленные вершины O08 (рис. 2). При таком строении клатратного гидрата включение каждой пары ионов приводит к потере четырех молекул воды по сравнению с идеализированным каркасом и разрушает восемь водородных связей (семь — при удалении пары связанных молекул воды при образовании пятисекционной полости и одну — между атомами кислорода карбоксильной группы, рис. 1). Таким образом, на элементарную ячейку гидрата,

Рис. 2. Включение гостевой молекулы воды (O09) в искаженную D-полость



содержащую 12 пар ионов, приходится $368 - 12 \cdot 4 = 320$ молекул воды. При этом количество атомов водорода молекул воды строго равно количеству атомов кислорода, находящихся на расстоянии, пригодном для образования водородных связей. Гидратное число, рассчитанное на одну формульную единицу гидратообразователя, составляет 26,67. При предельном заполнении D-полостей ($16 - 12 = 4$ полости на элементарную ячейку) молекулами воды гидратное число увеличивается до 27,0, а водородно-связанный каркас становится формально протондефицитным, поскольку для каждой включенной молекулы воды возможно образование трех водородных связей. Полученное структурное число соответствует, по данным [21, 22], наиболее высокоплавкому гидрату, что означает наличие двух структурно родственных гидратов разных составов в системе $(C_4H_9)_4NC_2H_5COO - H_2O$ аналогично системам $(C_4H_9)_4NX - H_2O$ ($X^- = Cl^-, Br^-$, [24, 25]). Однако из-за возможности завышения структурного гидратного числа по сравнению с аналитическим (например, [19]), такое соотношение требует подтверждения дополнительными методами.

Несоответствие локальной симметрии фрагментов структуры и "усредненной" симметрии (4T·D-полость, содержащая включенные ионы, асимметрична, в то время как центры 4T- и D-фрагментов структуры имеют симметрию $\bar{4}$ и 3 соответственно) порождает значительное разупорядочение. Последнее проявляется в увеличенных параметрах атомных смещений атомов кислорода молекул воды по сравнению с изученными ранее более упорядоченными структурами ионных клатратных гидратов. Необходимо особо отметить атомы O07 и O08, имеющие наиболее анизотропные эллипсоиды атомных смещений (главные полуоси 0,1292, 0,0673, 0,0539 и 0,1256, 0,0879, 0,0822 соответственно; рис. 2) и аномальные межатомные расстояния (короткие или длинные водородные связи в первом случае и недопустимые расстояния с атомами азота катионов — во втором случае). Эти проблемы по большей части могут быть сняты уже путем расщепления каждой из позиций на пару близких (O071—O072 и O081—O082). Уточнение такой модели в изотропном приближении с наложением строгого равенства на параметры атомных смещений внутри каждой пары при варьируемом соотношении параметров заселенности для O07x и фиксированном 1:2 для O08x привело к устойчивой модели с незначительным увеличением значений R-факторов. Геометрия при полученном расщеплении лучше соответствует типичным значениям межатомных расстояний. Однако эти результаты, хотя они и отвечают на вопрос о причинах геометрических несогласований структурной модели, не были приняты в конечном решении, поскольку такое расщепление также лишь условно описывает более сложное разупорядочение в каркасе хозяина.

Отдельного рассмотрения заслуживает содержимое D-полостей и D-секций 4T·D-полостей. Пик электронной плотности (O09), как мы предполагаем, соответствует "гостевым" молекулам воды, располагающимся в D-полости. Этот вариант на данный момент кажется нам наиболее вероятным. Однако нельзя исключать и другие причины его возникновения: это может быть включение в D-полости молекул O_2 или N_2 , либо артефакт, связанный с неполным описанием разупорядочения аниона в D-секции 4T·D-полости или сложной перестройкой каркаса хозяина. Необходимо отметить, что предпринятые нами попытки описать распределение электронной плотности только пропионат-ионами в двух немного развернутых относительно друг друга ориентациях (на возможность этого указывала форма эллипсоидов атомных смещений атомов C0 и C1) не привели к удовлетворительным результатам. С другой стороны, принудительное уменьшение заселенности позиции O09, в диапазоне $1/4 - 0,1$ с шагом 0,025, приводит к заметному улучшению геометрии аниона без значительного изменения R-фактора, однако не приводит к более правдоподобным параметрам атомных смещений. Это может свидетельство-

вать в пользу наличия вакантных D-полостей в структуре гидрата. Дальнейшее уменьшение заселенности позиции O09 приводит к нестабильному характеру уточнения.

В связи с наличием значительного расщепления позиции O08 неочевидной является и сама геометрия D-полостей и D-секций 4T·D-полостей, которая зависит от ориентации окружающих ее 4T·D-полостей. При некоторых вариантах ориентации пятисекционных полостей D-полости уже могут иметь менее трех "вдавленных" вершин, что в сочетании с отсутствием протонного избытка в каркасе может делать включение в такие полости гостевых молекул воды менее выгодным, чем в гидрате $(C_4H_9)_4NF \cdot 29,7H_2O$. Кроме того, степень деформации D-секций может заметно сказываться на равновесном положении пропионат-иона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение описанной в настоящей работе кубической структуры ионного клатратного гидрата пропионата тетрабутиламмония с тремя другими известными структурами полигидратов карбоксилатов тетраалкиламмония $(C_4H_9)_4NC_6H_5COO \cdot 39,5H_2O$ [14], $(C_4H_9)_4NC_4H_9COO \cdot 39,8H_2O$ [15] и (*изо*- C_5H_{11}) $_4NC_2H_5COO \cdot 36H_2O$ [16] позволяет выявить характерные особенности водных каркасов этих структур. Во всех структурах гидрофобные группы катиона и аниона располагаются в пятисекционных полостях, в которых по сравнению с идеализированным каркасом отсутствуют две внутренние молекулы воды. D-полость является составной частью пятисекционной полости, если гидрофобная группа аниона не слишком велика, как у пропионат-иона. Если гидрофобные группы аниона более крупные, как в случае валерата и бензоата, то пятисекционные полости состоят только из больших полостей T и P. Для промежуточных размеров аниона, такого как бутират, структурного подтверждения его размещения в малых полостях водного каркаса не имеется, хотя, судя по составам гидратов бутирата тетрабутиламмония [21, 22], такое размещение вероятно. D-полости, не участвующие в построении пятисекционных полостей, значительно искажены (имеют вдавленные вершины) и, как мы предполагаем, могут быть частично заполнены "гостевыми" молекулами воды. Два кислорода карбоксилат-аниона, замещающие две молекулы воды хозяйского каркаса, также имеют характерное расположение относительно пятисекционной полости, повторяющееся во всех известных структурах ионных клатратных гидратов карбоксилатов тетраалкиламмония.

Изученная кубическая структура пропионата тетрабутиламмония является наиболее разупорядоченной из всех известных до сих пор структур ионных клатратных гидратов [14—16, 19, 26—30]. Приведенная в статье наиболее простая интерпретация структуры с размещением пар катион—анион в пятисекционных полостях, хотя и описывает все особенности структуры гидрата, не является единственно возможной. Действительно, основываясь только на данных классического рентгеноструктурного анализа, для гидратов КС-I проблематично отличить суперпозицию разупорядоченных вокруг позиции $\bar{4}$ 4T·D-полостей от суперпозиции 4T-полостей, включающих только катион, и, например, 4T·2D-полостей, в которых располагаются катион и два аниона. Таким образом, невозможно исключить наличия в структуре разнородных комбинированных полостей с различным количеством D-секций ($4T \cdot nD$, $n = 0—4$). Однако, учитывая характер смещения катиона из позиции $\bar{4}$, можно уверенно сказать, что доля $4T \cdot nD$ с $n = 3$ и 4 мала. В силу ограничений метода также невозможно определить параметры ближнего порядка во взаимном расположении комбинированных полостей. Несмотря на такую неполноту, полученная структурная модель позволяет расширить представления о структурах ионных клатратных гидратов и может служить базой для дальнейшего изучения данного соединения другими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 09-03-00367.

Авторы благодарят д.х.н. С.Ф. Солодовникова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за полезные комментарии и замечания, высказанные при обсуждении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeffrey G.A. Hydrate inclusion compounds // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* / Eds. J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle. – Oxford: Pergamon, 1996. – Vol. 6 (Solid State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering), ch. 23, pp. 757 – 788.
2. Darbouret M., Cournil M., Herri J.-M. // *Int. J. Refrig.* – Rev. Int. Froid. – 2005. – **28**, N 5. – P. 663.
3. Oyama H., Shimada W., Ebinuma T. et al. // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – **234**. – P. 131.
4. Deschamps J., Dalmazzone D. // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2009. – **98**. – P. 113.
5. Shimada W., Ebinuma T., Oyama H. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – **42**. – P. L129.
6. Kamata Y., Oyama H., Shimada W. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – **43**. – P. 362.
7. Kamata Y., Yamakoshi Y., Ebinuma T. et al. // *Energy & Fuels.* – 2005. – **19**. – P. 1717.
8. Fan S., Li S., Wang J. et al. // *Energy & Fuels.* – 2009. – **23**. – P. 4202.
9. Chapoy A., Anderson R., Tohidi B. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – **129**. – P. 746.
10. Shin K., Kim Y., Strobel T.A. et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – **113**. – P. 6415.
11. Makino T., Yamamoto T., Nagata K. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – **55**. – P. 839.
12. Mayoufi N., Dalmazzone D., Fürst W. et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – **55**. – P. 1271.
13. Dyadin Yu.A., Udachin K.A. // *J. Struct. Chem.* – 1987. – **28**. – P. 394.
14. Bonamico M., Jeffrey G.A., McMullan R.K. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – **37**. – P. 2219.
15. Rodionova T., Komarov V., Lipkowski J., Kuratieva N. // *New J. Chem.* – 2010. – **34**. – P. 432.
16. Suwinska K., Lipkowski J.S., Dyadin Yu.A. et al. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2006. – **56**. – P. 331.
17. Otwinowski Z., Minor W. // Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode – Methods in Enzymology. In *Macromolecular crystallography, Part A* / Eds. C.W. Carter, R.M. Sweet. – Academic Press, 1997. – Vol. 276. – P. 307 – 326.
18. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
19. Komarov V.Yu., Rodionova T.V., Terekhova I.S., Kuratieva N.V. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2007. – **59**. – P. 11.
20. Komarov V.Yu., Solodovnikov S.F., Grachev E.V. et al. // *Crystallogr. Rev.* – 2007. – **13**. – P. 257.
21. Дядин Ю.А., Гапоненко Л.А., Аладко Л.С. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* – 1984. – **3**, № 8. – С. 79.
22. Dyadin Yu.A., Gaponenko L.A., Aladko L.S., Bogatyryova S.V. // *J. Incl. Phenom.* – 1984. – **2**. – P. 259.
23. Nakayama H., Torigata S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1984. – **57**. – P. 171.
24. Rodionova T., Komarov V., Villevald G. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – **114**, N 36. – P. 11838.
25. Manakov A., Rodionova T., Terekhova I. et al. // *Proceedings of 7-th International Conference on Gas Hydrates*, July 17–21, 2011, Edinburgh, Scotland.
26. McMullan R.K., Bonamico M., Jeffrey G.A. // *J. Chem. Phys.* – 1963. – **39**. – P. 3295.
27. Shimada W., Shiro M., Kondo H. et al. // *Acta Crystallogr.* – 2005. – **C61**. – P. 065.
28. Feil D., Jeffrey G.A. // *J. Chem. Phys.* – 1961. – **35**. – P. 1863.
29. Wang W., Carter B.O., Bray C.L. et al. // *Chem. Mater.* – 2009. – **21**. – P. 3810.
30. Lipkowski J., Suwinska K., Rodionova T.V. et al. // *J. Incl. Phen. & Mol. Rec. Chem.* – 1994. – **71**. – P. 13.