

УДК 547.723; 547.58

**СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ В ПРОЦЕССАХ КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЯ
НА ОСНОВЕ БЕНЗОАТОВ Zn(II)****П.С.Абдурахманова, Б.Т.Усубалиев, М.К.Муншиева, Д.М.Ганбаров***Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Исследован процесс клатратообразования на основе бензоатов цинка. Установлено, что клатратообразование на основе комплексов цинка с бензойной кислотой и ее производными в системах, состоящих из изомеров масляной кислоты, изомеров амилового спирта, из системы муравьиной, уксусной кислот и производных последней, могут быть использованы для разделения, извлечения и очистки отдельных изомеров органических кислот и спиртов, в том числе отдельных представителей их гомологических рядов. Кроме того, клатратообразование в этих системах может быть применено в качестве аналитического метода определения селективно включаемых молекул.

Ключевые слова: глиноподобные клатраты, цеолитоподобные клатраты, бензоат цинка, селективность, сорбция

Структурные особенности клатратных соединений, синтезированных на основе комплексов бензойной кислоты и ее производных с переходными металлами, позволили в общих чертах классифицировать их как цеолито- и глиноподобные [1, 2].

Цеолитоподобные клатратные соединения характеризуются жесткой полимерной структурой [3-5].

Характерной особенностью структуры цеолитоподобных клатратов является формирование кристаллических структур диктовкой «гостевых» молекул и устойчивость при их уходе. Поэтому мы полагаем, что десорбция «гостевых» молекул из клатратов не может стать условием восстановления структуры исходного комплекса. При уходе «гостевых» молекул, подобно цеолитам освобождаются кристаллографические пустоты определенного размера и поэтому туда проникают «гостевые» молекулы с соответствующей геометрической конфигурацией. Ярким доказательством этого является селективность клатратов по отношению к смеси пара-, мета- и орто-нитробензойной кислоты, из которой цеолитоподобным клатратом сорбируется только пара-модификация нитробензойной кислоты $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ [3-5]. Сорбция этой модификации, по-видимому, протекает по направлению оси второго порядка, что не характерно для других модификаций нитробензойной кислоты.

По нашей классификации вторым типом клатратов являются глиноподобные клатраты. В отличие от цеолитоподобных, глиноподобные клатратные соединения характеризуются нежесткой структурой [6]. Подобно глинам они обладают слоистыми структурами. Их объединяет набухающая способность при заполнении межслоевых пространств их структуры различными ионами и молекулами, естественно только до определенного расстояния между слоями.

В глиноподобных структурах клатратов удаление включаемых – «гостевых» молекул приводит к изменению структуры клатрата с восстановлением исходной структуры соответствующего комплекса.

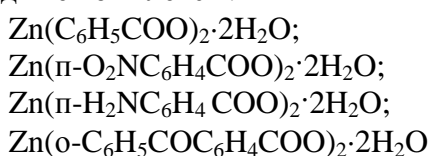
В этом аспекте представляет научный и практический интерес не только включение молекул из монофазных систем, но и селективность, избирательность комплексов по отношению к отдельным молекулам органических соединений из их многофазных систем с образованием клатратов.

Целью настоящей работы является изучение селективности процессов клатратообразования с глиноподобными комплексами цинка с бензойной кислотой и ее производными в различных системах органических соединений. Используемые с этой целью системы органических кислот и спиртов приведены в табл.1.

Таблица 1. Результаты физико-химических анализов клатратных соединений и включаемые молекулы из соответствующих систем

№	Клатраты	Система сорбатов	Включаемая молекула
1	$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2CH_3COOH$	$CH_3COOH - HCOOH$	CH_3COOH
2	$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2CCl_3COOH$	$CCl_3COOH - CBr_3COOH - Cl_3COOH$	CCl_3COOH
3	$Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2C_3H_7COOH$	$CH_3CH(CH_3)COOH - CH_3(CH_2)_2COOH$	$CH_3CH(CH_3)COOH$
4	$Zn(\pi-H_2NC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 5C_5H_{11}COOH$	$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_2OH - CH_3(CH_2)_4OH$	$CH_3CH(CH_3)(CH_2)_2OH$
5	$Zn(\pi-O_2NC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 1.5C_2H_5OH$	$CH_3OH - C_2H_5OH - C_3H_7OH$	C_2H_5OH
6	$Zn(o-C_6H_5COC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2HCOOH$	$CH_3COOH - HCOOH$	$HCOOH$

Для селективного клатратообразования в этих системах выбраны следующие исходные комплексы:



Кристаллы, полученные в результате перекристаллизации выбранных комплексов в системах органических соединений (табл.1), были подвергнуты рентгенографическому, элементному, ИК-спектроскопическому и дериватографическому анализу.

Спектры снимались на спектрографе SPECORD-M80 в области $400-4000\text{см}^{-1}$ (Дрон-3.0; CuK_{α} -излучение; Ni-фильтр).

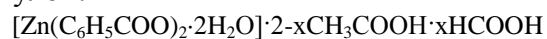
Дериватограммы записывались на дериватографе Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдей (скорость нагревания 10град/мин , эталон Al_2O_3).

Результаты этих исследований позволили установить фазовые и химические составы полученных клатратов, их индивидуальность, а также способ координации лигандов и «гостевых» молекул в них. Составы полученных клатратных соединений приведены в табл.1.

Исследован процесс перекристаллизации бензоата цинка в смеси муравьиной и уксусной кислот с целью изучения селективной сорбции при различных соотношениях «гостевых» молекул ($CH_3COOH/HCOOH=3:1; 2:1; 1:1; 1:2; 1:3$).

Согласно данным рентгенофазового анализа продукта перекристаллизации бензоата цинка, в состав клатрата входят лишь молекулы CH_3COOH при достаточном количестве ее в системе $CH_3COOH-HCOOH$, а молекулы муравьиной кислоты не прони-

кают во внутрикристаллические пространства (табл.2). При недостаточном содержании CH_3COOH в данной системе в клатратообразовании участвуют молекулы $HCOOH$ из системы. В таких случаях из смеси этих кислот кристаллизуются клатратные соединения с общей химической формулой:



Следует отметить, что коэффициент x имеет значения $x \leq 0.4$ и поэтому данный клатрат не может образоваться только молекулами муравьиной кислоты, что непосредственно связано с геометрическим размером ее и кристаллографической особенностью слоев из дискретных молекул $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O$.

Изучена сорбционная способность при перекристаллизации дискретных молекул бензоата цинка с образованием клатратов из системы n -масляная кислота - изомаляная кислота (табл.1), при соотношении изомеров 1:1.

Результаты экспериментов показали, что клатратообразование с дискретными молекулами бензоата цинка из системы изомеров этой кислоты относительно легко происходит с нормальным изомером. Образование при этом клатрата с данным изомером установлено сравнением дифракционных картин изомеров (табл.2). Проникновение этого изомера в присутствии конкурирующего, по-видимому, связано с их геометрической формой.

Эксперименты по изучению клатратообразующей способности комплекса п-нитробензоата цинка проводились так же в системе изомеров. В этом случае в качестве

сорбатов - «гостевых» молекул, были выбраны изомеры амилового спирта:

н-амиловый спирт и изоамиловый спирт при соотношении 1:1.

Таблица 2. Рентгенографические данные клатратных соединений на основе бензоатов цинка (II)

d,Å	J/J ₀	d,Å	J/J ₀	d,Å	J/J ₀	d,Å	J/J ₀	d,Å	J/J ₀
11.05	80	18.72	3	11.95	73	6	3	12.63	3
7.18	100	12.89	8	8.14	33	18.96	3	9.61	9
6.81	30	12.42	11	6.65	16	9.21	2	8.04	9
6.04	12	12.08	13	6.15	65	7.86	18	7.10	15
5.45	85	10.78	84	5.06	100	6.99	1	5.66	68
5.26	27	9.61	24	4.98	30	6.24	19	4.93	16
4.67	11	8.97	20	4.35	24	5.75	19	4.84	21
4.48	7	8.62	19	4.14	34	5.10	100	4.40	12
4.30	2	8.25	15	3.65	32	5.02	15	4.27	32
4.02	12	7.90	14	3.35	10	4.04	14	3.76	100
3.75	15	7.02	3	3.02	23	3.91	26	3.56	26
3.56	16	6.94	5	2.64	9	3.60	21	3.30	23
3.47	11	5.68	13	2.35	7	3.48	68	3.22	48
3.25	8	5.45		2.22	7	3.11	7	2.88	13
3.19	4	5.21	100	2.13	6	2.98	3	2.76	6
2.98	2	4.62	33	2.06	6	2.74	6	2.68	3
2.86	3	4.35	14	1.67	98	2.57	3	2.59	6
2.74	10	4.09	17	1.67	95	2.37	5	2.55	18
2.58	2	3.90	8			2.27	3	2.23	4
2.52	1.5	3.73	15			2.19	3	1.93	5
2.43	3.5	3.61	14			2.06	2		
2.38	2.6								
2.33	2.6								
2.16	1.7								
2.06	2.3								
1.95	8								
1.93	4								
1.79	3								
1.71	1.7								

Опыты показывают, что при селективном клатратообразовании из смеси изомеров спирта получается индивидуальное соединение состава $Zn(p-O_2NC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 5C_5H_{11}OH$, о чем свидетельствуют рентгенографические данные, приведенные в таблице 2. Кроме того, серийными опытами по клатратообразованию из смесей изомеров при их различных соотношениях (н:изо=1:1; 1:2 ; 2:1) обнаружено, что селективная сорбция зависит от содержания того или иного изомера. При сравнительно высоком содержании изоамилового спирта - $CH_3CH(CH_3)(CH_2)_2OH$ наблюдается вхождение в структуру и этого изомера. С увеличением содержания его (при 1:3) устанавливается образование клатрата только этим изомером. Таким образом, можно сделать вывод, что селективное клатратообразование зависит от относитель-

ной концентрации сорбата в смеси изомеров. При средних соотношениях «гостевых» молекул получается клатратное соединение п-нитробензоата цинка с двумя разными молекулами. Поэтому, область применения процесса селективного клатратообразования ограничивается концентрациями отдельных «гостевых» молекул и их соотношениями.

Очередные эксперименты по селективной сорбции «гостевых» молекул в процессе клатратообразования на основе о-нитробензоата цинка проводились в системе, состоящей из смеси трех спиртов: $CH_3OH-C_2H_5OH-C_3H_7OH$ при их соотношении 1:1:1 (табл. 1). В качестве «хозяина» был выбран о-нитробензоат цинка $Zn(p-O_2NC_6H_4COO)_2 \cdot 2H_2O$. Результаты рентгенографического и термографического анализов показали, что кристаллы комплекса сорбируют лишь молекулы этанола. Об

этом свидетельствуют рентгенографические данные (таблица 2) полученного клатрата состава $Zn(\text{п-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Образование клатратного соединения только с этиловым спиртом свидетельствует о селективности выбранного комплекса в процессе клатратообразования. Поэтому этот процесс может быть использован в аналитических целях, разделении и очистке этанола.

Следует отметить, что клатраты на основе орто-производного бензоата-цинка с «гостевыми» молекулами метилового и пропилового спиртов не образуются. Это объясняется несоответствием размеров этих молекул и кристаллографических пустот, образованных дискретными молекулами о-нитробензоата цинка.

Естественно, не исключается возможность образования клатратных соединений с другими производными бензоата цинка в присутствии метанола и пропанола.

Интересными оказались результаты по изучению молекулярно-ситовой способности клатрата на основе орто-производного бензоил-бензоата цинка в системе уксусная кислота - муравьиная кислота. Из результатов стало ясно, что в отличие от бензоата цинка с этим производным в этой же системе кла-

трат образуется с муравьиной кислотой

$Zn(\text{п-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HCOOH}$. Согласно данным соответствующих анализов, в состав данного клатрата входят лишь молекулы HCOOH , а молекулы CH_3COOH не проникают во внутрикристаллическое пространство. Соотношение «хозяин»:«гость» в этом клатрате равно 1:2. Рентгенографические данные этого клатрата полностью согласуются с соответствующими данными клатрата (табл. 2), полученного из монофазной среды.

Таким образом, согласно полученным результатам, клатратообразование на основе комплексов цинка с бензойной кислотой и ее производными в системах, состоящих из изомеров масляной кислоты, изомеров амилового спирта, из системы муравьиной, уксусной кислот и производных последней, могут быть использованы для разделения, извлечения и очистки отдельных изомеров органических кислот и спиртов, в том числе отдельных представителей их гомологических рядов (табл.1). Кроме того, клатратообразование в этих системах может быть применено в качестве аналитического метода определения селективно включаемых молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 781 с.
2. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука. 1970. 283 с.
3. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты М.: Химия. 1981. 261 с.
4. Ганбаров Д.М., Амиров С.Т. Структурная химия цеолитов. Баку: Элм. 2001. 240 с.
5. Ральф Грим. Минералогия и практическое использование глин. Пер. с англ. В.И. Финько и С.С.Чекина под ред. В.П.Петрова. Москва: Мир. 1967. 416с.
6. Ашурова С.Т. Дисс...на соискание уч.ст. к.х.н. Баку. 2000.

Zn(II) BENZOATLARI ƏSASINDA KLATRAT ƏMƏLƏGƏLMƏ PROSESLƏRİNDƏ SELEKTİV SORBSİYA

P.S.Əbdürəhmanova, B.T.Usubəliyev, M.K.Münşiyeva, D.M.Qənbərov

Məqalə Zn-benzoat kompleksləri əsasında klratat birləşmələrin alınmasına və bu zaman müxtəlif üzvi sistemlərdən selektiv sorbsiyanın öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, klratat əmələgəlmə prosesi seçicilik xüsusiyyətinə malikdir ki, bundan da analitik məqsədlər üçün istifadə etmək olar.

***SELECTIVE SORPTION IN THE CLATRATE FORMATION PROCESS
ON THE BASIS OF Zn(II) BENZOATES***

P.S.Abdurahmanova, B.T.Usubaliyev, M.K.Munshiyeva, D.M.Ganbarov

This paper deals with the formation of clatrate complexes on the basis of Zn-benzoates and the analysis of the selective sorption from the different organic systems. It was established that clatrate formation processes of the selectivity properties and therefore it may be used for analytical purposes.