

УДК 548.737

(C) 1990 г.

**СТРОЕНИЕ АМИНОАЛКИЛКАРБОНОВЫХ
И АМИНОАЛКИЛФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ, АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ ФОРМАХ**

Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А.

Обзор посвящен анализу строения аминокарбоновых и аминофосфоновых кислот на основе данных рентгеноструктурных исследований. Помимо рассмотриваются моноаминные и диаминные (а также триаминный) комплексы, прототропная тautомерия комплексонов и специфика строения их гидрогалогенидов.

Библиография — 51 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1111
II. Основные черты строения комплексонов	1112
III. Строение моноаминных комплексонов	1118
IV. Строение диаминных и триаминных комплексонов	1126
V. Прототропная тautомерия в комплексонах аминокарбонового ряда	1137
VI. Особенности строения гидрогалогенидов комплексонов	1139
VII. Заключение	1141

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1936 г. фирма «Farben Industrie» выпустила два реагента — средства для умягчения воды: трилон А (нитрилотриуксусную кислоту) и трилон Б (динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Это были первые комплексы. Но широкое признание комплексы получили только в конце 40-х — начале 50-х годов, когда было предложено использовать их в качестве комплексометрических титрантов для экспрессного определения практически всех катионов металлов и многих анионов, что вызвало настоящую революцию в аналитической химии.

Шварценбах, Кампич и Штейнер [1] предложили и сам термин «комплексон». Первоначально он применялся только к полиаминополикарбоновым кислотам, обладающим ярко выраженной склонностью к полидентатной координации металлами.

В настоящее время термин «комплексон» относят не только к полиаминополикарбоновым кислотам («классическим» комплексонам), но и к соединениям, сочетающим любые другие основные (атомы S, P, группы $\begin{array}{c} > \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \\ C - H \end{array}$ или $\begin{array}{c} > \diagup \\ \diagdown \quad \diagup \\ C - N \end{array}$) и кислотные (фосфоновые, арсоновые или сульфоновые) центры («модифицированные» комплексы).

В данной статье будут рассмотрены только аминокарбоновые и аминофосфоновые комплексы, строение которых изучено значительно шире, чем строение комплексонов других классов. Замена карбоксильных групп на метилфосфоновые приводит к серьезным изменениям не только свойств, но и стереохимии этих соединений. Тем не менее в строении различных по составу комплексонов во многих случаях сохраняются определенные черты сходства, выявленные которых и посвящены в большей степени настоящий обзор. В этом аспекте детально обсуждаются внутри- и межмолекулярные водородные связи, играющие существенную роль в кристаллохимии любых комплексонов.

В последнее десятилетие практическое использование комплексонов вышло далеко за рамки аналитической химии. Они применяются всюду, где возникает необходимость в устранении вредного влияния металла

или, наоборот, во введении металла в определенную систему: в химической, газовой, нефтяной промышленности, в гальванотехнике, кинопромышленности, энергетике, строительстве, в прикладной бионеорганике, пищевой промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

Главная специфика комплексонов как лигантов, обеспечивающая действенность при связывании катионов и, как следствие, их широкую популярность в столь многочисленных и различных областях, заключается в сочетании гибкости и определенных геометрических ограничений в координировании, разных в зависимости от состава комплексона. Прочность образуемых ими комплексов определяется, с одной стороны, высокой ковалентностью связей с металлом (т. е. природой активных центров комплексона в сочетании с электронной структурой металла), а с другой стороны, комплементарностью лигандного контура комплексона соответствующему катиону, т. е. чисто геометрическим фактором. Это последнее обстоятельство определяет важность изучения стереохимии комплексонов (а также и комплексонатов металлов).

В СССР работы в области синтеза комплексонов и комплексонатов металлов были начаты в 1950-х годах, а их систематическое структурное изучение — примерно в 1970 г. (группой Т. Н. Полыновой на химическом факультете МГУ совместно с ИОНХ АН СССР и группой Л. М. Школьниковой во ВНИИ ИРЕА).

В целом структурные данные по комплексонатам металлов значительно богаче, чем по самим комплексонам. Однако и последние насчитывают более 50 структурных работ (из которых около 2/3 выполнено в нашей стране), что и делает целесообразным и своевременным рассмотрение результатов этих исследований в рамках единого подхода.

Название и условные обозначения исследованных аминокарбоновых и аминофосфоновых комплексонов приведены в табл. 1. Там же даны ссылки на оригинальные работы по рентгеноструктурному анализу этих соединений.

II. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОНОВ

Одна из общих задач, решаемых в результате рентгеноструктурных исследований кристаллов соединений, способных в принципе к разным формам существования, заключается в установлении корреляции между строением отдельных молекул или молекулярных ионов в растворе (определенном по совокупности физико-химических свойств) и их строением в кристаллах, т. е. в условиях непосредственного и постоянного во времени и в пространстве контакта между структурными единицами. В частности, эта задача относится к выявлению структурной роли отдельных функциональных групп сложных молекул в разных условиях.

Применительно к комплексонам прежде всего возникает вопрос о превалирующей тautомерной форме молекул. Известно, что в водных растворах комплексоны, как правило, имеют бетаиновое строение с положительным зарядом на аммонийных узлах $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

(кватернизованный азот) и отрицательным на одной из кислотных групп (депротонированная кислотная группа).

Сохраняется ли такое строение в кристаллах, где склонность к образованию системы межмолекулярных водородных связей $\text{N}—\text{H} \dots \text{O}$ или $\text{O}—\text{H} \dots \text{O}$ может привести к тautомерной перегруппировке? Каково соотношение между внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями в кристалле? Можно ли, несмотря на индивидуальность кристаллической структуры каждого соединения, выявить общую основу конформации молекул комплексонов, и тем самым экспериментально (без расчетов) выяснить, какие молекулярные формы наиболее устойчивы? Таковы основные вопросы, которые были поставлены и решены в серии структурных исследований комплексонов, проводимых в ИРЕА.

Как показал анализ результатов структурных исследований примерно сорока комплексонов на основе моно-, ди- и триаминов, их цвиттерионное строение сохраняется и в кристаллическом состоянии: молекулы

Таблица 1

Список исследованных комплексонов

Название соединения	Условное обозначение	Структурная формула	Ссылки
Моноаминоалкилкарбоновый ряд			
Иминодиуксусная кислота	H ₂ iida		[2, 3]
Дигидрат глицинпропионовой кислоты	H ₂ gp · 2H ₂ O		[4]
Моногидрат иминодиантарной кислоты	H ₄ ids · H ₂ O		[5]
Нитрилотриуксусная кислота	H ₃ nta		[6]
Нитрилопропионовая-диуксусная кислота	H ₃ prda		[4]
Нитрилодипропионовая-уксусная кислота	H ₃ ndpa		[4]
Нитрилотри-пропионовая кислота	H ₃ ntp		[7]
Нитрилодипроционамид-моноуксусная кислота	Hndpmra		[8]
Диэтанолглицин	Hdeg		[9]
β-Оксиэтилиминодиуксусная кислота	β-H ₂ heida		[10]
β-Оксиэтилиминодипропионовая кислота	β-H ₂ heidp		[11]
Моногидрат меркаптоэтиламинотриуксусной кислоты	H ₃ meata × H ₂ O		[12]
Метилимидоуксусная кислота	H ₂ mida		[13]
Моноаминоалкилфосфоновый ряд			
Фосфонометилглицин	H ₃ phmg		[14]
Фосфонометилаланин	H ₃ phma		[15]
Иминодиметилфосфоновая кислота	H ₄ idph		[16]
Фосфонометилиминодиуксусная кислота	H ₄ phmida		[14]

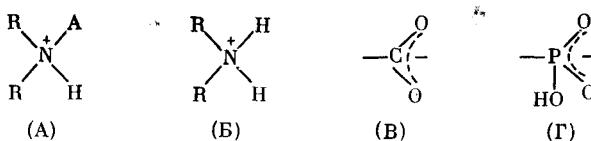
Таблица I (продолжение)

Название соединения	Условное обозначение	Структурная формула	Ссылки
Моноаминоалкилфосфоновый ряд			
Дигидрат глицидиндиметилфосфоновой кислоты	H ₅ gdph × 2H ₂ O		[15]
Нитрилотри-метилфосфоновая кислота	H ₆ ntph		[17]
Циклогексилиминодиметилфосфоновая кислота	H ₄ cidph		[16]
Этиламиноди-метилфосфоновая кислота	H ₄ eadph		[18]
Диаминоалкилкарбоновый ряд			
Дигидрат этилендиамин-N,N'-дипропионовой кислоты	H ₂ eddp × 2H ₂ O		[4]
Оксамид-N,N'-дипропионовая кислота	H ₂ oadp		[19]
Дигидрат 1,4-бутандиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	H ₄ dbata × 2H ₂ O		[4]
Дигидрат 1,4-бутандиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	H ₄ dbeta × 2H ₂ O		[4]
Дигидрат 2,3-диокси-1,4-бутандиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	H ₄ dhobta × 2H ₂ O		[20]
Этилен-бис-(оксиэтилен-нитрило)тетрауксусная кислота	H ₄ edta		[21]
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота	H ₄ egta		[22-24]
Пентагидрат этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты	H ₄ edd · 5H ₂ O		[25]
Моногидрат транс-1,2-циклогександиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	H ₄ cdta · H ₂ O		[26, 27]

Таблица 1 (окончание)

Название соединения	Условное обозначение	Структурная формула	Ссылки
Триаминоалкилкарбоновый ряд			
Диэтилентриамин-N,N,N',N'',N''-пентауксусная кислота	H ₅ dtpa	$\text{HOOCCH}_2\begin{array}{c} > \\ \diagdown \end{array}\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$ $\text{HOOCCH}_2\begin{array}{c} > \\ \diagup \end{array}\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$	[26, 28]
Диаминоалкилфосфоновый ряд			
Дигидрат этилендиамин-N,N'-диметилфосфоновой кислоты	H ₄ eddph × 2H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{HO}_2\text{PCH}_2-\text{N}^+ & -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+ & -\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	[29]
Дигидрат этилендиамин-N,N'-дизопропилфосфоновой кислоты	H ₄ eddiph × 2H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 \\ & & & \\ -\text{HO}_2\text{P}-\text{C}-\text{N}^+ & -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+ & -\text{C}-\text{PO}_3\text{H}- \\ & & & \\ \text{H}_3\text{C} & \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$	[29]
Моногидрат этилендиамин-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновой кислоты	H ₈ edtpb	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{HO}_2\text{PCH}_2-\text{N}^+ & -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+ & \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}- \\ & & \\ \text{H}_2\text{O}_2\text{PCH}_2 & \text{H} & \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	[30]

содержат положительно заряженные аммонийные центры (А) или (Б) и отрицательно заряженные кислотные центры (В) или (Г) (карбоксилатные или фосфонатные):



Изучение строения молекул, содержащих различные функциональные группы, позволило установить, какая из групп более склонна к депротонизации в условиях конкуренции. Естественно, во всех случаях депротонированной оказывалась группа с повышенной кислотностью. При изучении ИК-спектров фосфонометилиминодиуксусной кислоты H₄phmida в растворе и ее дейтеропроизводных в твердом состоянии [31] было показано, что цвиттер-ионная структура осуществляется за счет протона метилфосфоновой группы, а не конкурирующей ацетатной. Исследование кристаллов H₄phmida и фосфонометилглицина (H₃phmg) подтвердило этот результат. Установлено, что в глицинпропионовой (H₂grp) и нитрилопропионовой-диуксусной (H₃npda) кислотах, т. е. при наличии ацетатной и пропионатной групп, депротонируется ацетатная группа, в диэтанолглицине (Hdeg) и β-оксиэтилиминодиуксусной кислоте (β-H₂heida) при наличии ацетатной и β-оксиэтильной групп — ацетатная, в β-оксиэтилиминодипропионовой кислоте (β-H₂heidp) в присутствии β-оксиэтильной и пропионатной групп — пропионатная, а в иминодияртарной кислоте (H₄ids) депротонируется более кислая α-карбокси-, а не β-карбоксигруппа. Единственное исключение составляет нитрилодипропионовая-уксусная кислота (H₃ndpa), где при наличии ацетатной группы депротонированной оказалась пропионатная группа. Объяснение подобного нарушения общего правила дано ниже. В результате можно расположить функциональные группы в ряд, отвечающий понижению склонности к депротонированию в условиях конкуренции кислотных групп

(для комплексонов, включающих различные функциональные группы):



Таким образом, во всех комплексонах, где на один атом N приходится не менее 2 карбоксильных групп, одна из них всегда присутствует в форме депротонированной карбоксилатной группы (В) (разумеется, в отсутствие более активной фосфоновой). Аналогично в комплексонах, содержащих не менее двух бипротонированных фосфоновых групп P(O)(OH)₂ на один атом N, одна из них всегда находится в форме монопротонированной (фосфонатной) группы (Г).

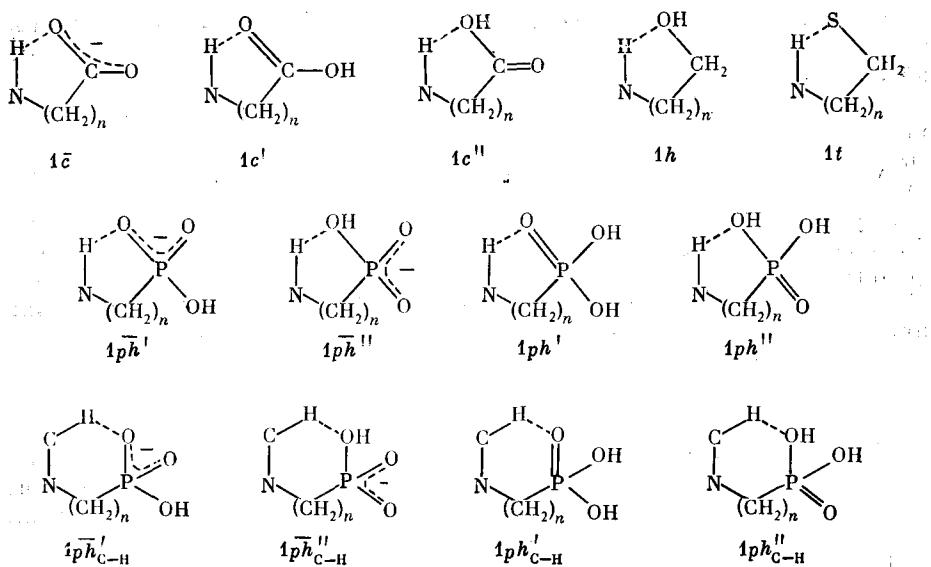
Бетаиновое строение не наблюдается лишь в оксамид-N,N'-ди-3-пропионовой кислоте (H₂oadp). Тем не менее и для нее характерно образование внутримолекулярных водородных связей N—H...O (здесь H — небетаиновый атом водорода).

Поскольку первые структурно исследованные комплексоны диаминокарбонового ряда — H₄edta и H₄edds·5H₂O — имели симметричное бис-цивиттер-ионное строение с двумя кватернизованными атомами N и двумя депротонированными карбоксильными группами, подобное строение предполагалось долгое время и для других комплексонов диаминокарбонового ряда. Однако при исследовании структуры H₄cdta было выявлено асимметричное бетаиновое строение молекулы только с одним кватернизованным атомом N. По-видимому, в растворе возможно присутствие другого таутомера с симметричным строением. Неполная кватернизация атомов N (двух из трех) обнаружена также в молекуле единственного структурно исследованного комплексона триаминокарбонового ряда — H₅dtpa. В структурно исследованных комплексонах диаминофосфонового ряда неполная кватернизация атомов N не наблюдается, что связано, вероятно, с повышенной кислотностью фосфоновой группы по сравнению с карбоксильной.

Присутствие кватернизованного атома азота и отрицательно заряженных кислородных атомов кислотных групп в комплексонах повышает их склонность к образованию водородных связей типа N—H...O. Эти водородные связи могут быть как внутримолекулярными (BBC), так и межмолекулярными (MBC) и наряду с другими H-связями определяют общую конформацию молекул, зависящую в конечном итоге от кинетической и термодинамической выгодности образования определенной системы водородных связей в процессе кристаллизации кислоты.

Выполненные структурные исследования показывают, что молекулы комплексонов как моноаминного, так и диаминного рядов, помимо межмолекулярных водородных связей типа O—H...O и N—H...O всегда образуют и внутримолекулярные водородные связи N—H...O, причем, как правило, N—H-группировка участвует в BBC сразу с двумя или тремя кислородными атомами, т. е. образует би- или трифуркатные H-связи. В качестве примера на рисунке 1 показана молекула иминодиянтарной кислоты H₄ids: оба аммонийных атома водорода образуют бифуркатные BBC, причем один из них участвует и в MBC, так что в целом H-связь этой группировки N—H становится трифуркатной. Наличие внутримолекулярных H-циклов на основе водородных связей N—H...X — одна из наиболее характерных черт строения комплексонов [32]. Из них наиболее распространены циклы, включающие по одному атому азота. В комплексах, рассматриваемых в настоящем обзоре, встречаются мононитрило-H-циклы¹ следующих типов:

¹ Уже было предложено несколько разных систем обозначения стандартных H-циклов в комплексонах [28, 33, 34]. Для повышения их информативности и наглядности в данном обзоре предлагается новая система: цифра 1 (как и в [28, 33]) обозначает, что в образовании H-цикла участвует только один атом N (ниже будут рассмотрены и циклы с участием двух атомов N, которые будут обозначаться цифрой 2), с — означает carboxylate, h — hydroxyethyllic, ph — phosphonate, t — thio, phc-h — phosphonate со связью C—H...O. Знак минус над буквами (*c*, *ph*) является признаком ионизированной группы, один штрих при букве (например, *c'*, *ph'*) — признаком образования H-связи через концевой атом O, а два штриха (например, *c''*, *ph''*) — признаком H-связывания через гидроксильный атом O в качестве акцептора водорода. Присутствие



Первые три Н-цикла ($1\bar{c}$, $1c'$, $1c''$) — нитрилокарбоксильные, четвертый ($1h$) — нитрилооксиэтильный, пятый ($1t$) (частный случай) — аналог первого, где атом О заменен на гетероатом S. Следующие четыре Н-цикла (второй ряд) — нитрилоалкилфосфоновые, и последние четыре — реже встречающиеся нитрилокарбоксильные циклы со слабой водородной связью C—H...O. При этом циклы $1\bar{c}$, $1\bar{p}h'$, $1\bar{p}h''$, $1\bar{p}h'_{c-h}$,

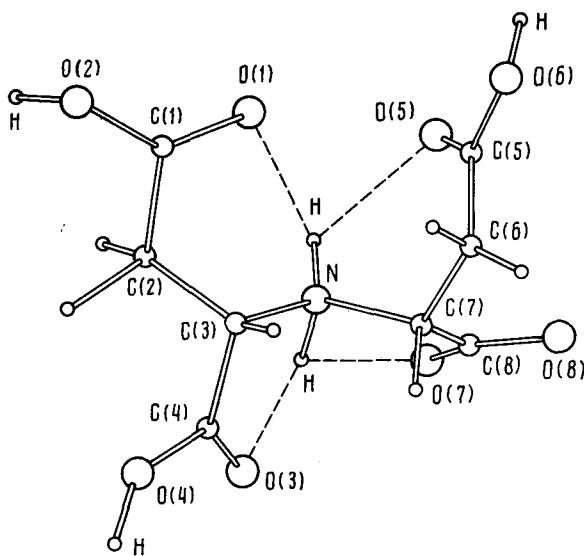


Рис. 1. Строение молекулы иминодиянтарной кислоты, H_4ids

$1\bar{p}h''_{c-h}$ включают депротонированные (ионизированные) кислотные группы, остальные циклы связывают протонированные (формально-нейтральные) группы; они различаются между собой индивидуальностью атома кислорода, участвующего в BBC (а в циклах $1\bar{p}h'_{c-h}$ и $1\bar{p}h''_{c-h}$ — индивидуальностью атома — донора протона). Алкильная цепочка $(CH_2)_n$ чаще всего включает один член ($n=1$), реже два ($n=2$).

группировки $(CH_2)_2$ вместо CH_2 фиксируется подстрочным индексом 2 (например, $1\bar{c}_2$, см. позже).

Характерные типы Н-циклов, включающих два атома азота, рассматриваются ниже при обсуждении строения комплексонов ди- и триаминного рядов.

Сочетания Н-циклов в молекулах комплексонов могут быть весьма разнообразными в зависимости от состава комплексона. И тем не менее мы можем говорить о некоторых достаточно стандартных сочетаниях (блоках) Н-циклов, повторяющихся в разных соединениях. Особенно характерно это для комбинаций из сочлененных пятичленных Н-циклов. Пятичленные Н-циклы, как правило, имеют конформацию конверта, двугранные углы между циклами лежат в сравнительно узком интервале 90—130°. В этом аспекте между стереохимиейmono- и ди- и триаминных комплексонов можно проследить четкую генетическую связь.

III. СТРОЕНИЕ МОНОАМИННЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

По характеру строения центрального аммонийного узла моноаминные комплексоны можно разделить на две группы: комплексоны с двумя атомами Н при кватернизированном N (класс H₂ida) и комплексоны с одним атомом водорода в бетаиновом узле (класс H₃nta).

В первом случае каждый из двух аммонийных протонов образует свой (или свои) независимый Н-цикл, во втором — Н-циклы сопрягаются по общей связи N—H.

К первой группе помимо трех модификаций иминодиуксусной кислоты (H₂ida) относятся также H₂grp·2H₂O, H₃phmg, H₄idph, H₄ids·H₂O (наименования кислот см. в табл. 1). Остальные 12 изученных моноаминных кислот, включая саму H₃nta, относятся ко второй группе.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в комплексонах класса H₂ida внутримолекулярные Н-связи значительно слабее, чем в комплексонах класса H₃nta. Особенно отчетливо это следует из сопоставления сходных по составу молекул. В H₂ida длины внутримолекулярных Н-связей N...O во всех трех модификациях лежат в области 2,37—2,63 Å (исключение составляет одна Н-связь в A-модификации, где это расстояние сокращено до 2,16 Å), а в H₃nta — в области 2,14—2,26 Å. В молекуле глицинпропионовой кислоты (H₂gp) оно равно 2,40, а в нитрилопропионовой-диуксусной (H₃npda) 2,13 и 2,27 Å. В H₃phmg расстояние N...O до атома O карбоксильной группы составляет 2,59 Å, тогда как в H₄phmida — 2,38 и 2,44, а в H₄gdfph — 2,38 Å².

Из данных, приведенных в табл. 2, следует также, что укорочение BBC типа N—H...O—C при переходе от комплексонов класса H₂ida к комплексонам класса H₃nta мало зависит от природы заместителей R, заменяющих второй атом водорода при азоте. Следовательно, причиной ослабления BBC в комплексонах первой группы является сам факт увеличения числа атомов водорода при N. Это, во-первых, понижает их способность к воздействию на атомы O, во-вторых, усиливает конкурентоспособность межмолекулярных Н-связей, менее строго лимитируемых по углу N—H...O. Как показывают данные той же таблицы, BBC во всех случаях значительно прочнее, чем BBC.

Несколько иначе обстоит дело с водородными связями, в которых участвуют атомы кислорода фосфоновых или фосфонатных групп. Здесь

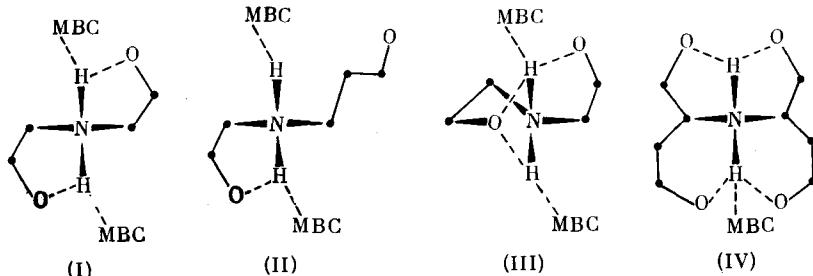
² Понятно, что низкая точность фиксации положения атомов водорода и разный уровень прецизионности структурных исследований делает сопоставление отдельных конкретных расстояний и углов с участием атомов водорода не вполне корректным. Поэтому здесь и далее по тексту рассматриваются лишь общие тенденции, проявляющиеся достаточно отчетливо вне зависимости от точности отдельных цифр.

Отметим здесь же, что само понятие внутримолекулярной водородной связи мы понимаем достаточно условно, не ограничивая верхний предел расстояния N...O или N...O какой-то конкретной величиной (например, суммой ван-дер-ваальсовых радиусов с дополнительным допуском в 0,2 Å). Основным критерием для авторов является степень отклонения связи C—O (или P—O) от средней плоскости конструируемого Н-цикла; водородную связь мы считаем существующей, если в целом связь C—O (P—O) «смотрит» в сторону аммонийного узла комплексона.

различия в прочности ВВС, обусловленные разной степенью протонизации атомов N, стираются, поскольку ВВС типа N—H...O—P почти всегда существенно слабее, чем ВВС типа N—H...O—C.

а) Комплексоны класса иминодиуксусной кислоты H₂iда

В изученных структурах моноаминокарбоновых комплексонов класса H₂iда встречаются четыре различные сочетания ВВС и МВС:



Строение молекул H₂iда в двух кристаллических модификациях А и В однотипно: каждый атом Н образует по одному Н-циклу и по одной МВС (схема (I)). Аналогичное сочетание наблюдается и в двух моноаминофосфоновых комплексонах H₃phmg и H₄idph. Замена протонированной ацетатной группы на протонированную пропионатную при переходе от H₂iда к H₂gp·2H₂O (и при переходе от H₃phmg к H₃phma) вызывает исчезновение соответствующей ВВС (схема (II)). Как показали исследования других комплексонов и их катионных форм, включающих протонированные пропионатные группы, потенциально возможные в H₂gp и H₃phma Н-циклы типа 1c₂' замыкаются только при условии сочленения с другими Н-циклами, и то не во всех случаях (см. ниже), тогда как Н-циклы типа 1c₂" вообще не образуются.

В двух кристаллографически независимых молекулах H₂iда стабильной Б-модификации, обозначенных Б' и Б" в табл. 2, обнаружено образование однотипных блоков ВС, показанных на схеме (III). Особенность системы ВС заключается здесь в сочленении Н-циклов 1c₂" по линии О—С—С—N, поскольку акцептором ВВС, замыкающих указанные циклы, является один и тот же гидроксильный атом О карбоксильной группы.

В целом расстояния Н...О (ВВС) в этом классе аминокарбоновых комплексонов попадают в интервал 2,37—2,63 Å, а углы при атомах Н — в интервал 85—102°. И то, и другое свидетельствует о слабости таких водородных связей. Исключением является одна из ВВС в А-модификации H₂iда, где расстояние Н...О равно 2,16 Å, а угол N—H...O 114°. Еще менее выражены Н-циклы с участием метилфосфоновых групп. О многих из них можно говорить лишь условно, поскольку расстояния Н...О в них достигают 2,60—2,80 Å, а в H₄cidph даже 2,92 Å.

В циклогексилиминодиметилфосфоновой кислоте (H₄cidph) помимо пятичленного Н-цикла можно выделить также шестичленный Н-цикль (на основе связи С—Н...О) типа 1ph_{c-h}" в котором расстояние Н...О 2,46 Å, а угол С—Н...О 133°. В иминодиметилфосфоновой кислоте цикл типа 1ph_{c-h}" выделяется более условно — расстояние Н...О 2,60 Å, угол 122° (подробнее о связях С—Н...О см. ниже). Естественно, что гораздо более прочными, чем ВВС, в таких соединениях являются межмолекулярные Н-связи: расстояния Н...О лежат в интервале 1,80—2,01 Å (в H₄idph — 2,12 Å), углы при атомах Н возрастают до 150—180°.

Именно слабость ВВС (как относительная, так и абсолютная) приводит к разнообразию стереохимии молекул класса H₂iда. Молекулы обладают конформационной нежесткостью, легко меняют конформацию под влиянием МВС. Следствием этого является, вероятно, и существование различных кристаллических модификаций H₂iда.

Таблица 2

Характеристика геометрии водородных связей N—H...O в структурах комплексонов моноаминокарбонового и моноаминофосфонового рядов

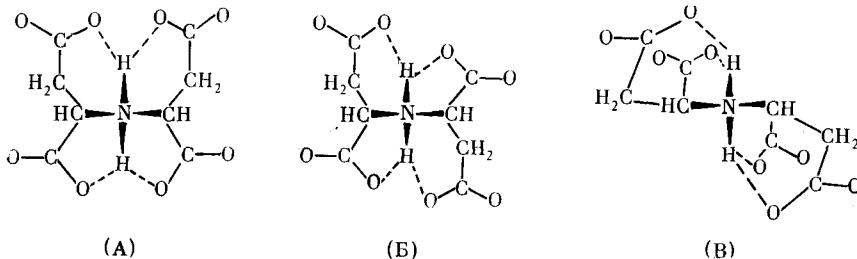
Комплексон	Обозначение Н-цикла или MBC	Геометрия связи N—H...O				Блоки Н-связей	Значение угла между циклами, град		
		расстояние, Å			Угол N—H...O, град				
		N—H	H...O	N...O					
$\text{H}_2\text{id}(A)$	$1\bar{c}$ MBC	0,93 (2) 0,93 (2)	2,16 (3) 1,99 (2)	2,675 (2) 2,674 (2)	114 (2) 149 (2)	$1\bar{c}$ - MBC			
	$1\bar{c}$ MBC	0,93 (3) 0,93 (2)	2,63 (3) 1,96 (3)	2,733 (2) 2,807 (2)	86 (2) 151 (2)	$1c'$ - MBC			
	$1\bar{c}$ MBC	1,40 (6) 1,40 (6)	2,52 (5) 2,37 (6)	2,652 (6) 2,657 (6)	85 (6) 93 (5)	$1\bar{c}-1c''$ - MBC			
	$1c''$ MBC	1,40 (6) 0,77 (6)	1,80 (6) 2,39 (5)	2,880 (7) 2,657 (6)	163 (6) 102 (6)	$1c''$ - MBC			
$\text{H}_2\text{id}(B')$	$1\bar{c}$ MBC	0,77 (6) 0,77 (6)	2,00 (6)	2,750 (5)	161 (5)				
	$1\bar{c}$ MBC	0,93 (6) 0,93 (6)	2,60 (6) 2,58 (6)	2,675 (5) 2,669 (5)	84 (5) 85 (6)	$1\bar{c}-1c''$ - MBC			
	$1c''$ MBC	0,93 (6) 0,86 (6)	1,90 (6) 2,49 (6)	2,840 (6) 2,669 (5)	180 (6) 93 (6)	$1c''$ - MBC			
	$1c''$ MBC	0,86 (6) 0,86 (6)	2,00 (5)	2,750 (5)	161 (6)				
$\text{H}_2\text{id}(B'')$	$1\bar{c}$ MBC	0,93 (6) 0,93 (6)	2,60 (6) 2,58 (6)	2,675 (5) 2,669 (5)	84 (5) 85 (6)	$1\bar{c}-1c''$ - MBC			
	$1c''$ MBC	0,93 (6) 0,86 (6)	1,90 (6) 2,49 (6)	2,840 (6) 2,669 (5)	180 (6) 93 (6)	$1c''$ - MBC			
	$1c''$ MBC	0,86 (6) 0,86 (6)	2,00 (5)	2,750 (5)	161 (6)				
	$1\bar{c}$ MBC	0,95 (3) 0,95 (3)	2,45 (4) 1,91 (4)	2,664 (3) 2,812 (3)	92 (3) 157 (3)	$1\bar{c}$ - MBC			
$\text{H}_2\text{id}(B)$	$1c'$ MBC	0,98 (3) 0,98 (3)	2,44 (4) 1,84 (3)	2,698 (3) 2,781 (3)	95 (3) 171 (3)	$1c'$ - MBC			
	$1c'$ MBC	0,98 (3) 0,98 (3)	2,44 (4) 1,84 (3)	2,698 (3) 2,781 (3)	95 (3) 171 (3)	$1c'$ - MBC			
	$1\bar{c}$ MBC	0,80 (6) 0,80 (6)	2,40 (6) 2,01 (6)	2,631 (5) 2,781 (5)	98 (4) 163 (5)	$1\bar{c}$ - MBC			
	$1\bar{c}$ MBC	1,02 (6)	1,87 (6)	2,813 (6)	153 (5)	MBC			
$\text{H}_2\text{gp} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1\bar{c}$ MBC	1,40 (10)	2,02 (10)	2,629 (12)	110 (6)	$1\bar{c}-1c'$	108		
	$1c'$ MBC	1,40 (10)	2,14 (9)	2,623 (11)	102 (6)				
	$1c'_2$ MBC	0,89 (8)	2,50 (8)	2,896 (11)	108 (6)				
	$1c'_2$ MBC	0,89 (8)	2,39 (8)	2,965 (10)	123 (6)	$1c'_2-1c'_2$ - MBC	113		
H_2ids^-	$1\bar{c}$	0,89 (8)	2,33 (8)	3,087 (10)	143 (7)				
	$1\bar{c}$	1,06	2,31	2,69 (1)	99	$1\bar{c}-1\bar{c}$	120		

b [Cu(H ₂ ids)(dipy) ₂] fum·5H ₂ O[35]	$\bar{1c}$ $\bar{1c_2}$ $\bar{1c_2'}$	1,06 0,96 0,96	2,06 1,97 2,29	2,68 (4) 2,70 (1) 2,92 (1)	115 131 130	$\bar{1c_2-1c'_2}$	105
H ₃ nta	$\bar{1c}$ $\bar{1c'}$		2,14 2,26	2,63 2,68		$\bar{1c-1c'}$	111
Hnta ²⁻	$\bar{1c}$	0,91	2,26	2,769	115	$\bar{1c-1c-1c}$	104
b [Ca(Hnta)]·2H ₂ O[36]	$\bar{1c}$ $\bar{1c}$	0,91 0,91	2,29 2,35	2,670 2,702	105 103		108 98
Hnta ²⁻	$\bar{1c}$	1,03	2,10	2,539	103		
b Na[Na(Hnta)] [37]	$\bar{1c}$ $\bar{1c}$	1,03 1,03	2,10 2,10	2,539 2,539	103 103	$\bar{1c-1c-1c}$	
H ₂ nta ⁻	$\bar{1c}$	0,95	2,35	2,69	100		
b Ag(H ₂ nta)[38]	$\bar{1c}$ $\bar{1c'}(1c'')$	0,95 0,95	2,29 2,48	2,67 2,78	103 98	$\bar{1c-1c-1c'(c'')}$	
H ₃ npda	$\bar{1c}$ $\bar{1c'}$ $\bar{1c'_2}$	1,02 (4) 1,02 (4) 1,02 (4)	2,13 (4) 2,27 (4) 2,50 (4)	2,680 (4) 2,736 (4) 3,097 (4)	111 (3) 106 (3) 117 (3)	$\bar{1c-1c'-1c'_2}$	103 93 147
H ₃ ndpa	$\bar{1c_2}$ $\bar{1c_2'}$	0,85 (7) 0,85 (7)	2,11 (7) 2,23 (7)	2,788 (7) 2,658 (7)	137 (6) 111 (6)	$\bar{1c_2-1c'}$	118
H ₃ ntp	$\bar{1c_2}$ $\bar{1c_2'}$	1,02 (4) 1,02 (4)	2,11 (4) 2,31 (4)	2,803 (4) 3,003 (4)	123 (3) 124 (3)	$\bar{1c_2-1c'_2}$	109
Hndpma	$\bar{1c}$ $\bar{1c'_2}$ $\bar{1c_2}$	0,92 (2) 0,92 (2) 0,92 (2)	2,13 (2) 2,40 (2) 2,37 (2)	2,669 (2) 2,937 (2) 3,001 (2)	116 (2) 120 (2) 127 (2)	$\bar{1c-1c'_2-1c'_2}$	90 149 114
Hdeg	$\bar{1c}$ $\bar{1h}$ $\bar{1h}$	0,85 0,85 0,85	2,19 2,31 2,31	2,670 2,743 2,738	116 112 111	$\bar{1c-1h-1h}$	111 119 115
β -H ₂ heida	$\bar{1c}$ $\bar{1c''}$ $\bar{1h}$	0,84 (3) 0,84 (3) 0,84 (3)	2,27 (3) 2,40 (3) 2,21 (2)	2,654 (3) 2,679 (3) 2,688 (4)	100 (2) 101 (2) 116 (2)	$\bar{1c-1c''-1h}$	91 116 108
β -H ₂ heidp	$\bar{1c_2}$	0,93 (2)	2,12 (2)	2,826 (2)	132 (1)		120

Таблица 2 (окончание)

Комплексон	Обозначения Н-цисла или MBC	Геометрия связи N-H...O				Угол N-H...O, град	Блоки N-связей	Значение угла между цисклами, град
		N-H	...H-O	N...O				
$\beta\text{-H}_2\text{heidp}$		0,93 (2) $1c_2$ $1h$	2,48 (2) 2,61 (1)	3,054 (2) 2,998 (2)	124 (1) 105 (1)	$1\bar{c}_2\text{-}1c'_2\text{-}1h$	107	
$\text{H}_3\text{meata}\cdot\text{H}_2\text{O}$		0,89 (3) $1c'$ $1f$	2,26 (3) 2,61 (3)	2,663 (3) 2,678 (3) 3,139 (3)	107 (3) 108 (3) 119 (3)	$1\bar{c}\text{-}1c'\text{-}1f$	116 111	
H_2midta		0,98 (2) $1c'$ MBC	2,45 (2) 2,46 (2) 2,06 (2)	2,651 (2) 2,739 (2) 2,856 (2)	110 (2) 97 (1) 138 (2)	$1c\text{-}1c'\text{-MBC}$	90	
H_3phmg		0,94 (2) $1c'$ MBC	2,59 (2) 1,95 (2)	2,761 (1) 2,818 (1)	90 (1) 158 (2)	$1c'\text{-MBC}$		
H_3phmg в $\text{H}_3\text{phmg}\cdot\frac{1}{2}\text{HCl}$ [39]		0,86 (2) $1\bar{p}h'$ MBC	2,77 (2) 1,93 (2)	2,998 (1) 2,733 (1)	97 (2) 154 (2)	$1\bar{p}h'\text{-MBC}$		
H_3phna		0,86 (2) $1c'$ MBC	2,46 (3) 1,99 (3)	2,665 (3) 2,932 (3)	93 (3) 154 (3)	$1c'$ MBC		
H_3phna		0,93 (4) MBC	1,99 (4)	2,932 (3)	173 (4)	$MBC\text{-MBC}$		
H_4idph		0,93 (4) $1ph''$ MBC	1,96 (4) 2,53 (5) 2,12 (5)	2,806 (3) 2,833 (4) 2,884 (4)	148 (4) 103 (3) 149 (4)	$1ph''\text{-MBC}$		
H_4idph		0,86 (5) $1\bar{p}h'$ MBC	2,42 (5)	2,968 (4)	95 (4)	$1\bar{p}h'\text{-MBC}$		
H_4phmida		0,84 (5) $1c'$ MBC	2,77 (5) 1,89 (3)	2,708 (4) 2,737 (5)	165 (5) 106 (5)	$1c'\text{-}1c''\text{-MBC}$		
$\text{H}_5\text{gdph}\cdot2\text{H}_2\text{O}$		0,85 (6) $1c''$ MBC	2,38 (6) 2,44 (6)	2,763 (4) 2,732 (4)	100 (5) 151 (6)			
H_6ntrph		1,09 (7) $1\bar{p}h'$ MBC	2,38 (6) 2,50 (6)	2,895 (4) 2,892 (3)	96 (4) 101 (4)	$1c'\text{-}1\bar{p}h'\text{-MBC}$		
H_4cidph		1,09 (7) $1\bar{p}h'$ MBC	1,84 (7)	2,895 (4) 2,892 (3)	159 (5)	$1\bar{p}h'\text{-}1ph'\text{-MBC}$		
H_4eadph		0,94 (8) $1ph''$ MBC	2,66 (6) 2,48 (2) 2,02 (2)	3,160 (3) 2,858 (2) 2,842 (2)	114 (5) 104 (4) 144 (4)	$1\bar{p}h'\text{-}1ph'\text{-MBC}$		

Формально к классу H_2ida можно отнести и иминодиянтарную кислоту H_4ids (схема (IV)). В ней ВВС оказались значительно прочнее, чем в остальных соединениях этого класса. Молекула H_4ids включает две сукцинатные группы, которые можно рассматривать как пропионатные с замещением одного из атомов Н на карбоксильную группу. В результате рентгеноструктурного исследования установлено, что депротонируется одна из α -карбоксильных групп в соответствии с ее более высокой кислотностью по сравнению с β -группой. В принципе возможны три способа замыкания Н-циклов в H_4ids в зависимости от различных сочетаний ВВС с участием α - и β -карбоксильных групп:



При кристаллизации из раствора выделяются кристаллы в форме (A) (рис. 1). Молекула H_4ids имеет компактную и, вероятно, энергетически наиболее выгодную конфигурацию безотносительно к межмолекулярным взаимодействиям, подтверждением чего служит ее сохранение в структуре разнолигандного комплекса $[Cu(H_2ids)(bipy)_2] \cdot 0.5fum \cdot 5H_2O$, где fum — фумаровая кислота. Анион H_2ids^{2-} сохраняет бетаиновое строение с монодентатной координацией атома Си и имеет сходную с нейтральной молекулой систему ВВС (см. табл. 2): один атом Н замыкает два пятичленных, другой — два шестичленных цикла, прочность связей О...Н в пределах каждой пары циклов различна.

б) Комплексоны класса нитрилотриуксусной кислоты H_3nta

Единственный аммонийный (бетаиновый) атом Н при атоме N в комплексонах класса H_3nta проявляет высокую активность к Н-связыванию, замыкая на себя, по крайней мере, две, а иногда и три функциональные группы, кроме того он участвует в образовании Н-связи с гетероатомом X, если последний присутствует в скелете молекулы. В комплексонах этого класса также могут реализоваться четыре различных блока Н-циклов:

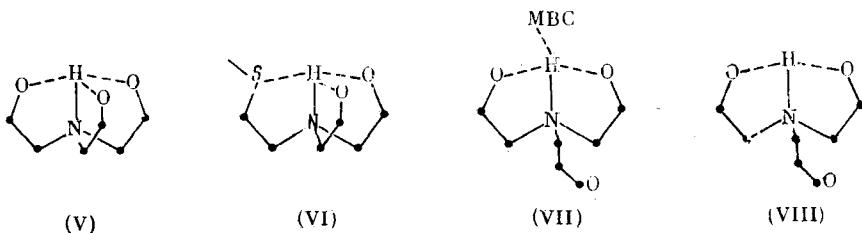


Схема (V) описывает строение $Hnta^{2-}$, H_2nta^- , H_3npda , $Hdeg$, β - H_2heida , β - H_2heidp , $Hndpta$; схема (VI) — $H_3meata \cdot H_2O$; схема (VII) — H_2mida , $H_4phmida$, H_4cidph и схема (VIII) — H_3nta , H_3ndpa , H_3ntp и H_5gdph .

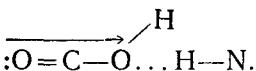
Наибольшее число представителей включает первая группа, где три-фуркатная внутримолекулярная Н-связь N—H...O использует в качестве акцепторов атомы кислорода всех трех функциональных групп. Близкое строение имеют комплексоны, характеризующиеся типом связывания (VI), где одна из связей N—H...O заменяется на N—H...S (о сходстве строения этого комплексона и диаминного H_4cdta см. ниже). Такое строение можно назвать «закрытым».

Существенно иными представляются варианты связывания (VII) и (VIII), где одна из функциональных ветвей имеет по отношению к связи N—H трансoidную, а не обычную скрученную конформацию, что приводит к исчезновению одной из ВВС («полузакрытое» строение).

В комплексонах с закрытым строением встречаются сочетания ацетатных групп с пропионатными, β -оксиэтильными и β -пропионамидными или сочетание пропионатных с β -оксиэтильными (в $\beta\text{-H}_2\text{heidp}$). Правда, сама $\text{H}_{3\text{n}ta}$ имеет полузакрытое строение (не замыкает H-цикла одна из двух протонированных ацетатных групп). Однако анионные формы этой кислоты (не только $\text{n}ta^{3-}$ и $\text{Hn}ta^{2-}$, но и $\text{H}_2\text{n}ta^-$) имеют закрытое строение. Сказанное относится к $\text{H}_2\text{n}ta^-$ в $\text{Ag}(\text{H}_2\text{n}ta)$ и к $\text{Hn}ta^{2-}$ в $\text{Ca}(\text{Hn}ta) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}[\text{NaHn}ta]$.

Молекула $\beta\text{-H}_2\text{heida}$ обладает одной интересной особенностью: в ней вместо обычного глицинового H-цикла $1c'$ происходит замыкание редкого изоглицинового цикла $1c''$ с формированием блока из трех H-циклов $1\bar{c}-1c''-1h$. Казалось бы, что причиной инверсии группы —COOH может являться участие карбоксильного атома O этой группы в энергетически более выгодном межмолекулярном взаимодействии O...H—O или O...H—N. Однако, несмотря на благоприятное для подобного взаимодействия расположение группы C=O, карбоксильный атом кислорода остается вообще инертным к образованию МВС типа O...H—O или O...H—N, но зато участвует в сравнительно слабых МВС типа O...H—C.

Известно, что МВС типа O...H—C свойственны аминокислотам, пептидам и другим биоорганическим соединениям, где атом N оказывает активирующее воздействие на атом H соседней CH-, CH₂- или CH₃-группы [40]. В случае $\beta\text{-H}_2\text{heida}$ переход к связи C—H...O, кроме того, инспирируется ослаблением нуклеофильных свойств карбонильного атома O вследствие оттягивания с него электронной плотности по цепочке



Несколько особняком среди закрытых комплексонов класса $\text{H}_3\text{n}ta$ стоит и комплексон $\beta\text{-H}_2\text{heidp}$, в котором на основе двух пропионатных и одной оксиэтильной групп формируется блок из трех H-циклов: $1\bar{c}_2-1c'_2-1h$. Наличие двух шестичленных H-циклов приводит к значительному ослаблению H-связи в цикле $1h$ с участием оксиэтильной группы по сравнению с аналогичными H-связями в Hdeg и $\beta\text{-H}_2\text{heida}$, где имеет место сочетание этого H-цикла с двумя пятичленными циклами.

Остальные исследованные комплексоны класса $\text{H}_3\text{n}ta$ имеют полузакрытое строение. Это относится не только к самой $\text{H}_3\text{n}ta$, но и к ее аналогу $\text{H}_3\text{n}tp$. Замена ацетатных групп в $\text{H}_3\text{n}ta$ на пропионатные в принципе ничего не меняет: лишь вместо комбинации из двух пятичленных H-циклов $1\bar{c}-1c'$ возникает комбинация из двух аналогичных шестичленных циклов $1\bar{c}_2-1c'_2$ (рис. 2, a). Правда, конформация третьей функциональной группы ($-\text{CH}_2\text{COOH}$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ соответственно), не участвующей в ВВС, в структурах двух кислот существенно различна: торсионные углы H—N—C—C в них составляют 174 и 48° соответственно. Но хотя в этом первом «колене» благодаря малости торсионного угла данная ветвь в $\text{H}_3\text{n}tp$ и подготовлена к замыканию H-цикла, второе ее «колено», имеющее плоское транс-строение, уводит атомы O в сторону от бетаинового протона. По-видимому, конформация группы, не участвующей в образовании H-связи, определяется упаковочными требованиями структуры кристалла в целом.

Аналогичное строение имеет нитрилодипропионовая-уксусная кислота $\text{H}_3\text{np}ra$ (рис. 2, б), но не нитрилопропионовая-диуксусная $\text{H}_3\text{np}da$: в последней замыкаются все три H-цикла (рис. 2, в). Если считать полузакрытое строение $\text{H}_3\text{n}ta$ странной случайностью, можно допустить, что бифуркатность H-связывания в $\text{H}_3\text{np}ra$ и $\text{H}_3\text{np}da$ вызвана трудностью образования одновременно двух (и тем более трех) шестичленных ала-

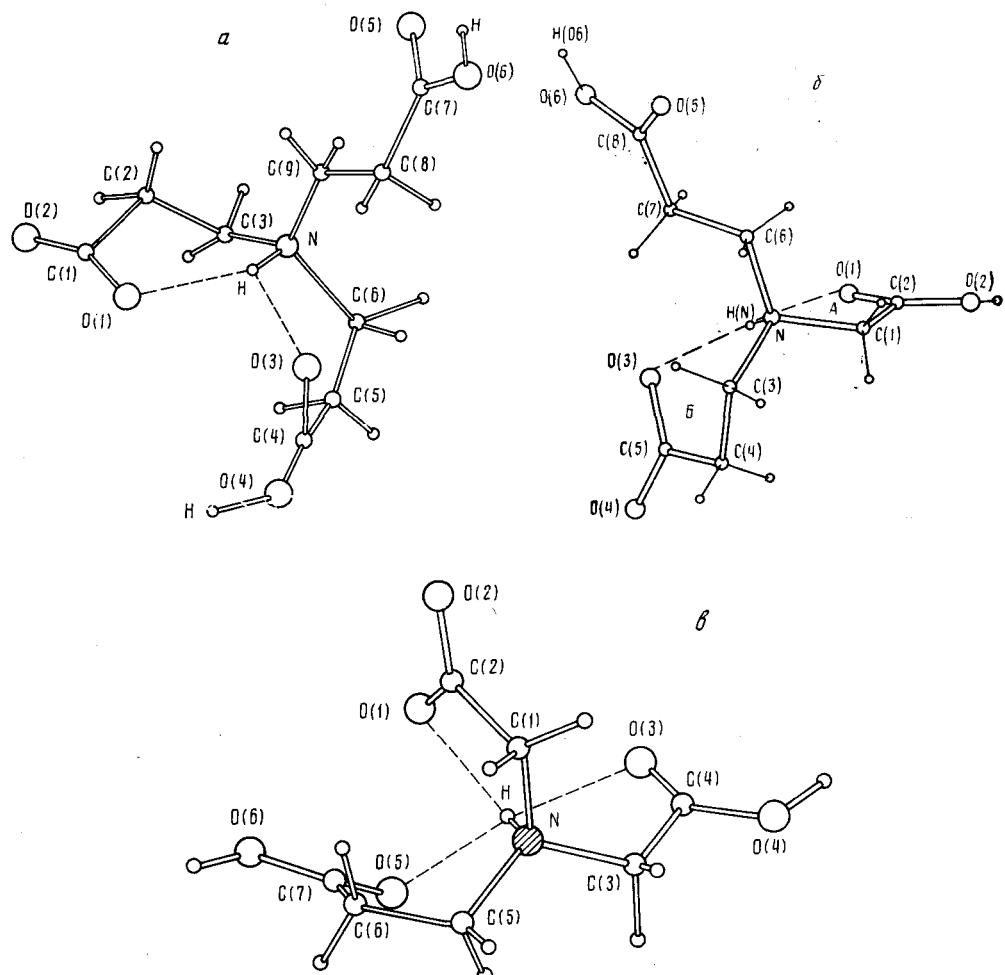


Рис. 2. Строение молекул нитрилотрипропионовой кислоты, H_3ntp (а), нитрилодипропионовой-уксусной кислоты, H_3ndpa (б) и нитрилопропионовой-диуксусной кислоты, H_3nprda (в)

ниновых Н-циклов из-за возникающих стерических затруднений (о том же свидетельствует и упомянутое выше ослабление Н-связи с участием оксиэтильной группы в β -Heidp).

В целом же наблюдаемое разнообразие сочетаний Н-циклов в кристаллах кислот класса H_3nta с близким составом, и в частности, в ряду H_3nta — H_3ntp , указывает на сильную зависимость конформации молекулы от, казалось бы, незначительных изменений в характере функциональных групп комплексона. Однако нельзя исключить возможность существования в растворе различных конформеров, в молекулах которых содержится разное число Н-циклов. Тем не менее следует подчеркнуть, что во всех комплексонах рассматриваемого класса, независимо от природы ВВС (би- или трифуркатности), наблюдается образование однотипных блоков Н-циклов. Несомненно, что влияние межмолекулярных взаимодействий здесь проявляется в неизмеримо меньшей степени, чем вmonoаминокарбоновых комплексонах класса H_2ida или в аминофосфоновых комплексонах обоих классов.

Структурные данные по «закрытым» и «полузакрытым» соединениям класса H_3nta достаточно обширны, что позволяет провести сопоставление геометрических характеристик Н-циклов разных типов.

В циклах типа $1\bar{c}$ расстояния Н...О составляют 2,13—2,27 Å, а углы при атомах Н—100—116°, в циклах типа $1c'$ 2,26—2,46 Å и 97—111° соответственно. Эти данные указывают на ослабление ВВС при переходе от глицинатных Н-циклов к глициновым. Подтверждением тому может

служить и переход от соединений «полузакрытого» строения к «закрытым», например, при депротонизации H_3nta до H_2nta^- и Hnta^{2-} .

Структурных данных по циклам $1h$ и особенно $1c''$ значительно меньше. В циклах $1h$, присутствующих в Hdeg и $\beta\text{-H}_2\text{heida}$, расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ лежат в интервале 2,21—2,31 Å, а углы при атоме H — 111—116°. В структуре $\beta\text{-H}_2\text{heidp}$, как указывалось выше, наблюдается резкое ослабление связи $\text{H}\dots\text{O}$, замыкающей цикл $1h$ (расстояние $\text{H}\dots\text{O}$ 2,61 Å), т. е. замена ацетатных групп на пропионатные вызывает удлинение этого расстояния на ~0,4 Å. Дальнейшая замена оксиэтильной группы на пропионатную в H_3ntr приводит к полному размыканию одного из H -циклов. Такие изменения являются очевидным проявлением взаимного влияния H -циклов и вызываются, вероятно, стерическими факторами.

H -Циклы $1c''$ были обнаружены только в $\beta\text{-H}_2\text{heida}$ и в H_4phmida ; расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ в них равны 2,40 и 2,44 Å, углы при атомах H 101 и 100°. Из-за недостатка данных можно сделать лишь предварительный вывод о том, что изоглициновые циклы $1c''$ имеют наименьшую прочность, а глициновые $1\bar{c}'$ и нитрилооксиэтильные $1h$ примерно одинаковую, но меньшую, чем глицинатные $1\bar{c}$.

Промежуточное положение цикла $1h$ подтверждается сопоставлением геометрии ВВС в Hdeg и $\beta\text{-H}_2\text{heida}$. В первом из них H -связь с участием глицинатной группы $1\bar{c}$ значительно прочнее, чем с участием оксиэтильной $1h$, во втором — H -связь с участием оксиэтильной прочнее, чем с участием изоглициновой $1c''$. Расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ в аланинатных циклах $1\bar{c}_2$ очень стабильны (~2,11 Å) и практически не отличаются от нижнего предела расстояний в циклах $1\bar{c}$. Наоборот, в аланиновых циклах $1c_2'$, как и в циклах $1c'$, расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ варьируют в широком интервале, и тоже значительно увеличены по сравнению с таковыми в $1\bar{c}$ -циклах (2,31—2,50 Å).

Значительно большие изменения вызывает переход от пятичленных циклов к шестичленным в углах при атомах H . Они существенно (более чем на 20°) возрастают: 123—137° в случае $1\bar{c}_2$ и 117—127° в случае $1c_2'$.

Наименее прочны ВВС в комплексонах аминофосфонового ряда. Прежде всего это относится к самим фосфонатным или фосфоновым группам. Во многих случаях они вообще не участвуют в образовании H -циклов (как, например, в H_4phmida , H_6ntrph , H_5gdph , H_4eadph , H_3phmg и в структуре $\text{H}_3\text{phmg}\cdot\text{HCl}$). Иногда образование H -циклов можно принять лишь условно, поскольку расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ в них возрастают до 2,48—2,92 Å. Ослабленными в этих соединениях оказываются и H -циклы других типов, в частности $1c'$ (в H_3phmg , H_4phmida , H_5gdph , расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ составляют 2,38—2,59 Å, углы при атоме H — 90—106°), а цикл $1h_2$ в H_3phmta вообще не замыкается (в структуре присутствуют только межмолекулярные H -связи). По-видимому, в случае комплексоновmonoаминофосфонового ряда можно говорить только о тенденции к замыканию H -циклов, которая реализуется лишь при наличии благоприятных условий упаковки молекул.

В отношении самих групп $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-$ и $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ определяющим, возможно, является чисто конформационный фактор. Невалентные взаимодействия заместителей в двух тетраэдрических группах — фосфоновой и метиленовой — делают менее выгодной конформацию, близкую к заслоненной, необходимую для сближения одного из атомов фосфонатной группы с аммонийным протоном.

По понижению H -акцепторной активности рассмотренные группировки можно расположить в следующий ряд:



IV. СТРОЕНИЕ ДИАМИННЫХ И ТРИАМИННЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Список известных авторам структурно исследованных диаминных комплексонов включает восемь кислот диаминокарбонового ряда, четыре катионные и три анионные их формы, три комплексона диаминофос-

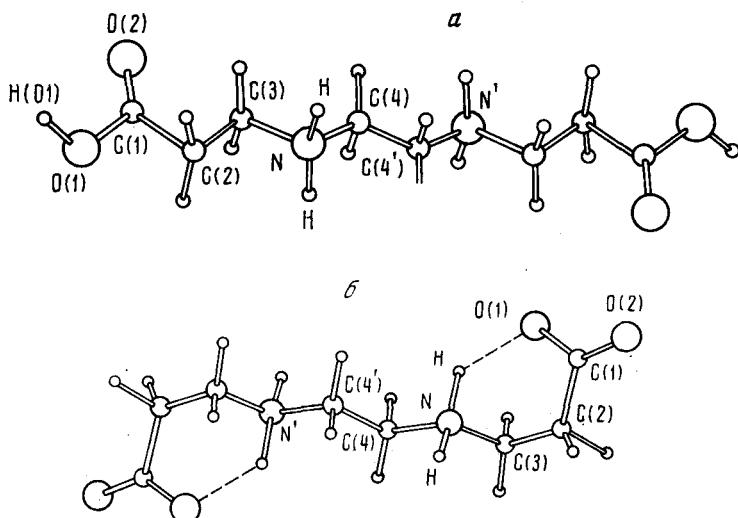


Рис. 3. Строение катиона H_4eddp^{2+} (а) и молекулы этилендиамин- N,N' -дипропионовой кислоты, H_2eddp (б)

фонового ряда и катионную форму одного из них (табл. 1). Известна также структура одного комплексона триаминокарбонового ряда.

По аналогии с моноаминными комплексонами, диаминные также можно разделить на два класса: с аммонийными узлами, содержащими по два атома водорода (класс этилендиамин- N,N' -диуксусной кислоты, H_2edda), и с аммонийными узлами, содержащими по одному бетаиновому атому водорода (класс этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты, H_4edta).

В зависимости от характера образуемых внутримолекулярных Н-циклов диаминные комплексоны того и другого класса подразделяются на три группы: открытые, полуоткрытые и закрытые. К первой группе относятся соединения, не образующие ВВС. Фактически, такое строение имеют лишь катионные формы двух комплексонов с пропионатными заместителями H_4eddp^{2+} и H_6edtp^{2+} в гидрохлоридах.

Ко второй группе относятся соединения, ВВС которых объединяют только атомы, относящиеся к «своей» половине диаминного комплексона; замыкаются Н-циклы, свойственные моноаминным комплексонам и притом, как правило, в аналогичных комбинациях, что позволяет назвать такие комплексоны «квазимоаминными».

Третью группу составляют комплексоны, содержащие «перекрестные» ВВС между атомами разных половин молекулы в дополнение к ВВС каждого моноаминного фрагмента.

Нетрудно понять, что образование закрытых диаминных комплексонов требует скрученного строения центрального (обычно этилендиаминного) фрагмента. Комплексоны полуоткрытого и открытого строения всегда имеют развернутое трансoidное строение центрального фрагмента, что может являться и причиной, и следствием квазимоаминности системы их ВВС. В качестве примеров на рис. 3, а и 3, б представлены катион H_4eddp^{2+} , имеющий открытое строение, и молекула H_2eddp с полуоткрытым строением.

В табл. 3 все диаминные комплексоны (и триаминный H_5dtfa) обоих классов распределены по соответствующим группам. Из таблицы следует, что почти все комплексоны класса H_2edda имеют открытое или полуоткрытое строение: присутствие двух атомов Н в каждом аммонийном узле, по-видимому, приводит к такому ослаблению ВВС типа $N-H \dots O$, при котором напряженное свернутое строение становится нестабильным. Единственное исключение составляет $H_4edds \cdot 5H_2O$, что, вероятно, связано со спецификой сукцинатных групп.

Среди соединений, относящихся к классу H_4edta , обнаружены все три варианта строения: и открытое (в катионе H_6edtp^{2+}) и полуоткры-

Таблица 3

Распределение структурно исследованных комплексонов диаминного и триаминного рядов и их катионных и анионных форм по классам (H_2edda и H_4edta) и по группам (различные типы строения)

Группа	Класс H_2edda	Класс H_4edta
Открытое строение	$[H_4eddp]^{2+}$ в $[H_2eddp] \cdot 2HCl$	$[H_6edtp]^{2+}$ в $[H_4edtp] \cdot 2HCl$
Полуоткрытое строение (развернутая конформация центрального фрагмента)	$H_2eddp \cdot 2H_2O$ $H_4eddph \cdot 2H_2O$ $H_4eddiph \cdot 2H_2O$ $[H_6eddiph]^{2+}$ в $[H_4eddiph] \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$ H_2oadp $oadp^{2-}$ в $[Cu(oadp)bipy(H_2O)_3] \cdot H_2O$	$[H_6edta]^{2+}$ в $[H_4edta] \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$ $[H_2edta]^{2-}$ в $[Mg(H_2O)_6](H_2edta)$ $[H_2edta]^{2-}$ в $[Rb_2(H_2edta)] \cdot 2H_2O$ $H_4dbata \cdot 2H_2O$ $H_4dbeta \cdot 2H_2O$ $H_4dhobta \cdot 2H_2O$ $[H_5edta]^+$ в $[H_4edta]HBr \cdot H_2O$
Закрытое строение (скрученная конформация центрального фрагмента)	$H_4edds \cdot 5H_2O$	H_4edta $[H_2edta]^{2-}$ в $K_2(H_2edta) \cdot 2H_2O$ $H_4cdta \cdot H_2O$ $[H_6cdta]^{2-}$ в $[H_6cdta][PdCl_4]$ H_5dtfa $H_8edtph \cdot H_2O$

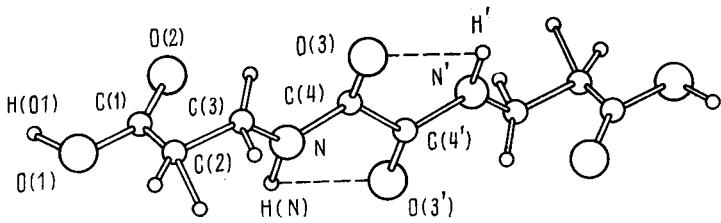
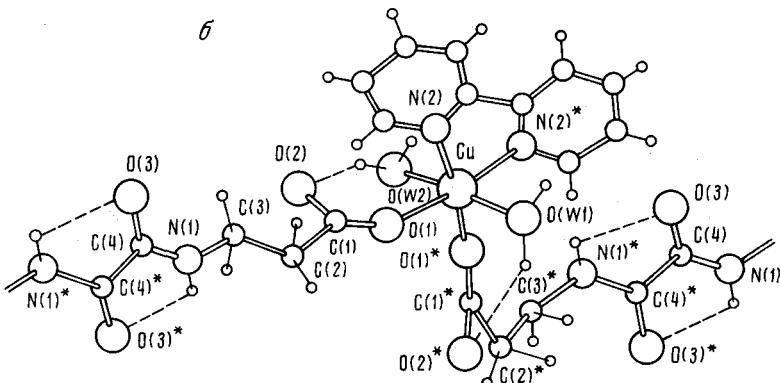
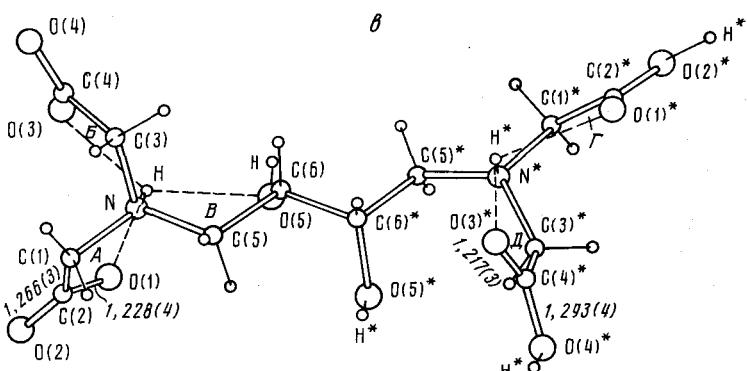
a*b**c*

Рис. 4. Строение молекулы оксамид- N,N' -дипропионовой кислоты, H_2oadp (*a*), фрагмента полимерно цепочечной структуры $[Cu(oadp)(bipy)(H_2O)_2] \cdot H_2O$, содержащей анионы $oadp^{2-}$ (*b*), и молекулы 2,3-диокси-1,4-бутандиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты (*c*). Штрихи используются для обозначения атомов, связанных элементами симметрии, звездочки — для обозначения кристаллографически независимых атомов второй половины молекулы

тое (в пяти нейтральных молекулах, двух анионах и одном катионе) и закрытое (в пяти нейтральных молекулах, одном анионе и одном катионе).

Как и следовало ожидать, полуоткрытое строение реализуется в комплексонах с удлиненной или усложненной углеводородной цепочкой в центральном фрагменте — в H_4dbata , H_4dbeta , $H_4dhobta$, H_2oadp , H_4egta (структурные формулы см. в табл. 1), затрудняющей образование перекрестных водородных связей. В качестве примеров на рис. 4, *a* и 4, *c* представлены молекулы H_2oadp ³ и $H_4dhobta$. Более любопытно и

³ Строение комплексона H_2oadp специфично. Комплексон занимает промежуточное положение между полуоткрытыми и закрытыми. Его центральный фрагмент содержит два карбонильных атома О, что позволяет образовать два перекрещивающихся пятичлененных Н-цикла без перехода к скрученной конформации. Аналогичные циклы сохраняются и в анионе $oadp^{2-}$, координированном с двух сторон атомами Cu в $[Cu(oadp)(bipy)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (рис. 4, *b*).

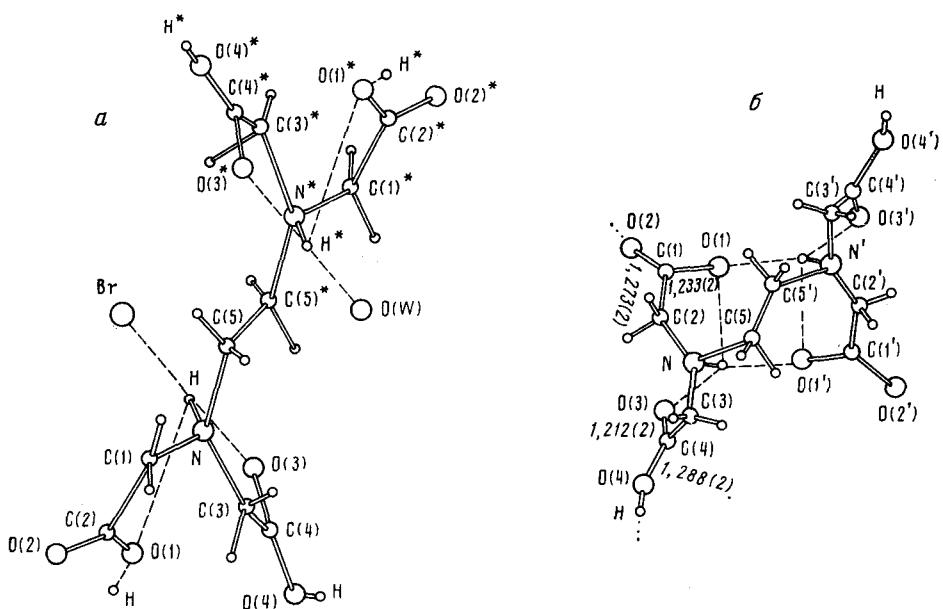


Рис. 5. Строение катиона H_5edta^+ (а) и молекулы этилендиамин- $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетрауксусной кислоты, H_4edta (б)

менее понятно, что анионные формы опорного комплексона $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ в двух соединениях (солях Rb и Mg), так же, как и катионная форма H_5edta^+ в гидробромиде, имеют развернутое строение, а тот же анион $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ в калиевой соли и сама кислота H_4edta — имеют скрученную конформацию. Такой разнобой явно свидетельствует о примерной энергетической равноценности обеих форм и зависимости ее выбора от конкретного состава соединения в целом. В частности, переход в сильно кислую среду, создающий условия для образования H_5edta^+ из H_4edta , приводит к разрыву перекрестных H -связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ и, как следствие, к изменению конформации центрального фрагмента от скрученной к транссоидной (рис. 5, а и 5, б).

Наконец, следует обратить внимание на то, что и отсутствие и наличие перекрестных ВВС не обязательно означают «симметричность» состава и конформации заместителей двух половин молекулы. Симметрия в протонировании карбоксилатных групп отсутствует, в частности, в полуоткрытом H_4dhobta (рис. 4, б), а в протонировании атомов N — в H_4cdta (но не $\text{H}_5\text{cdta}^{2+}$) и H_5dtfa (рис. 6 и 7). Наконец, в фосфоновом комплексоне H_8edtph (рис. 8) при полной «симметричности» состава

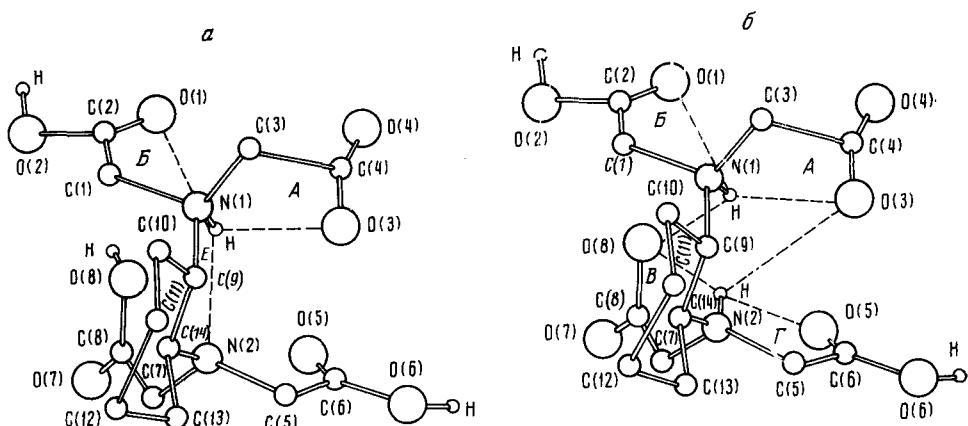


Рис. 6. Строение молекулы *транс*-1,2-циклогександиамин- $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетрауксусной кислоты (а) и ее гипотетической таутомерной формы (б)

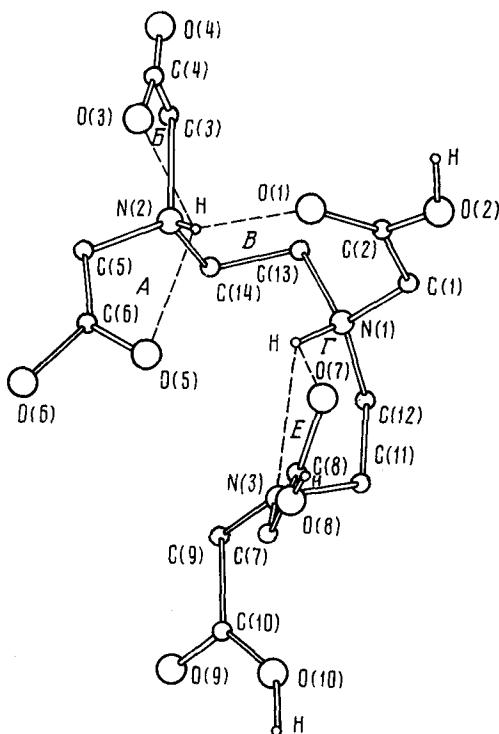
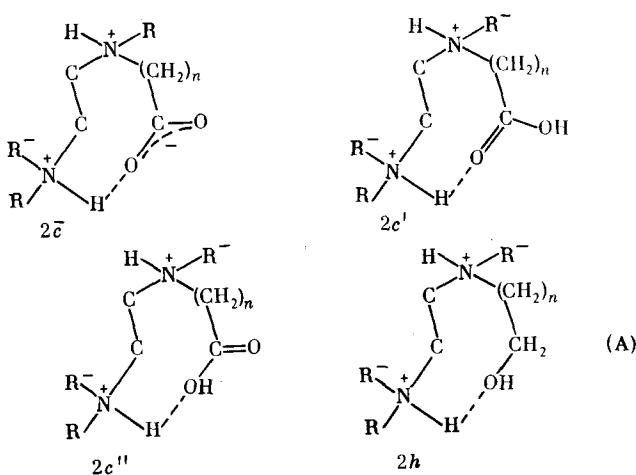
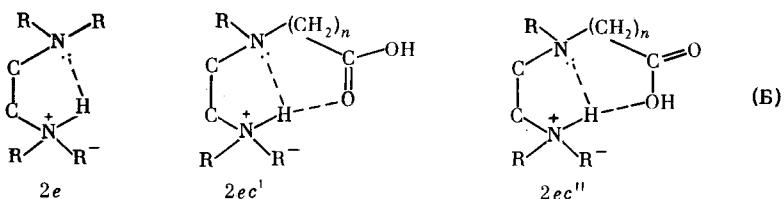


Рис. 7. Строение молекулы диэтилентриамин-N,N',N'',N'''-пентауксусной кислоты, H₅dtpa

(см. табл. 3) отсутствует симметрия в образовании ВВС. Более детально особенности строения таких комплексонов будут рассмотрены ниже.

В молекулах и ионах полуоткрытого строения возможны лишь те же Н-циклы, которые присущиmonoаминным комплексам. В комплексонах закрытого строения с перекрестными Н-связями возникают новые дополнительные Н-циклы, в состав которых входят оба атома азота:





Первую группу (А) составляют восьмичленные (при $n=1$) циклы со связями N—H...O: H-циклы $2\bar{c}$, $2c'$, $2c''$ на основе карбоксилатного заместителя и H-цикл $2h$ на основе оксиэтильного заместителя⁴. Вторую группу (Б) образуют пятичленные (при $n=1$) H-циклы со связями N—H...N, возникающие при кватернизации одного из двух атомов азота: $2e$ — в чистом виде, $2ec'$, $2ec''$ — с дополнением до восьмичленных циклов — аналогов циклов $2c'$, $2c''$. Такие циклы осуществляются в диаминном H_4cdta и в триаминном H_5dtpa (см. структурные формулы в табл. 1 и рис. 6 и 7). Обратим внимание на то, что пятичленный цикл $2e$ можно считать аналогом цикла $1t$, а следовательно, диаминный комплексон можно формально рассматривать как моноаминный (а триаминный как диаминный) с гетероатомом N (несущим неподеленную пару электронов) в одном из заместителей.

Остановимся несколько подробнее на асимметричных комплексонах. Как видно из рис. 4, в, асимметрия $H_4dhobta$ заключается не только в том, что обе карбоксильные группы, связанные с одним атомом N, де-протонированы, а обе, связанные с другим атомом N^* , протонированы. Различие заключается также в том, что атом H(N) участвует в образовании трифуркатной связи с двумя ионизированными атомами O(1) и O(3) и с атомом O(5) гидроксильной группы центрального фрагмента, а атом $H(N)^*$ — лишь в бифуркатной связи с карбонильными атомами O(1)* и O(3)*. Вызвано это спецификой разворота последовательных звеньев цепи центрального фрагмента, сближающей атомы O(5) и H(N), но не атомы O(5)* и H(N)*.

На рис. 6, а представлено строение молекулы H_4cdta , в которой кватернизован только один атом N(1). Соответственно его протон H(N1) участвует в образовании трифуркатной связи, замыкая пятичленный этилендиаминный (E) H-цикл $2e$ и пятичленные глицинатный (A) и глиновый (B) циклы $1\bar{c}$ и $1c'$.

Строение триаминного комплексона H_5dtpa показано на рис. 7. Здесь также кватернизованы не все, а лишь два из трех атомов азота: центральный атом N(1) и один из боковых N(2), хотя известно, что боковые атомы азота обладают более высокой основностью, чем центральный. В сущности, молекулу можно рассматривать как диаминный комплексон с бис-цвиттер-ионным строением (атомы N(1) и N(2)) — аналог H_4edta с замещением одной из ацетатных групп на этиленаминоацетатную. Атом N(2), так же, как и в H_4edta , принадлежит одновременно трем сопряженным H-циклам с участием ацетатных групп (циклы A , B , B на рис. 7), из которых один (B) — перекрестный. Замена одной ацетатной группы при атоме N(3) на этиленаминоацетатную позволяет атому H(N1) создать лишь два цикла — этиленамиинный (цикл E), такой же как в H_4cdta , и восьмичленный с участием ацетатной группы (цикл G), т. е. комбинацию, обозначенную выше, как $2ec'$. Геометрические характеристики связи N—H...N в H_5dtpa и H_4cdta очень близки (табл. 4). Таким образом, и геометрия молекулы, и система ВВС в H_5dtpa сочетают в себе типичные черты H_4edta и H_4cdta . Триаминокарбоновый комплексон построен из стандартных блоков H-циклов, характерных для моноамино- и диаминокарбоновых комплексонов.

Наиболее специфично, пожалуй, строение метилfosфонового диаминного комплексона H_8edtpf (рис. 8) (структурную формулу см. в табл. 1).

⁴ Варианты на основе фосфонатной или фосфоновой группы не приводятся, так как молекул с такими H-циклами пока не обнаружено.

На первый взгляд оно напоминает строение молекулы H₄edta: та же скрученная конформация центрального этилендиаминного фрагмента (с двугранным углом 86 вместо 67°), имеются Н-циклы, образованные как с участием только «своей» фосфонатной группы, так и «перекрестные» с участием «чужой» фосфонатной группы. В действительности, однако, присутствует лишь один нитрилометилфосфонатный Н-цикл 1*ph* (цикл *A* на рис. 8); остальные три шестичленных цикла — 1*ph*^{''}_{c-n}, 1*ph*'_{c-n} (перекрестные) и 1*ph*^{''}_{c-n} (концевой) — (*B*, *B* и *G*) замыкаются не связями N—H...O, а связями C—H...O. В этом проявляется специфика метилфосфоновых комплексонов (ранее упоминалось об аналогичных МВС в моноаминных комплексонах). Естественно, что водородные связи в этих Н-циклах относятся к числу наиболее слабых.

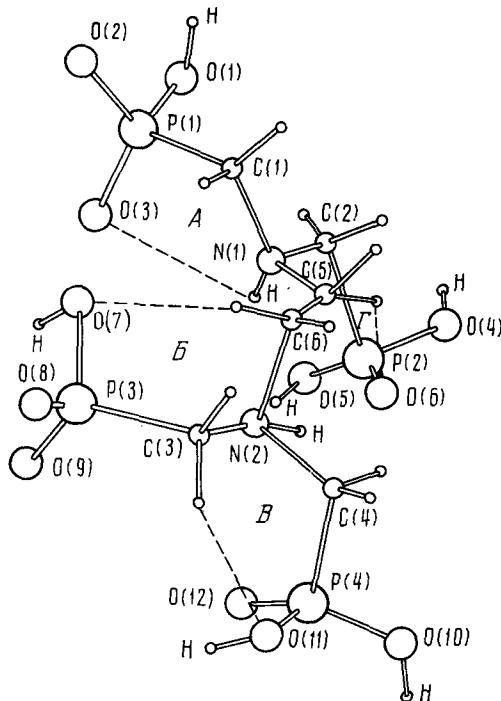
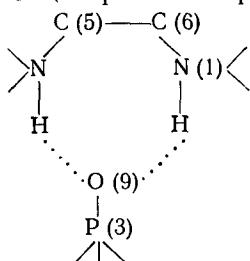


Рис. 8. Строение молекулы этилендиамин-N,N,N',N'-тетраметилфосфоновой кислоты, H₈edtph

В H₈edtph, пожалуй, в наиболее яркой форме проявляется склонность метилфосфоновых комплексонов к образованию не внутримолекулярных, а межмолекулярных водородных связей N—H...O с участием кислорода фосфоновой или фосфонатной группы. Своеобразие кристаллической структуры этого соединения заключается также в том, что атом O(9) фосфонатной группы соседнего комплекса образует МВС сразу с двумя N⁺—H-группами центрального фрагмента молекулы



В результате возникает семичленный Н,Н-цикл.

В большинстве описанных асимметричных комплексонов присутствуют короткие межмолекулярные водородные связи типа O...H...O, где

Таблица

Геометрические характеристики водородных связей N—H...O и N—H...N в структурах комплексонов, анионов и катионов диаминокарбонового, триаминокарбонового и диаминофосфонового рядов

Комплексон, анион или катион	Обозначение Н-цикла или MBC	Геометрия связи N—H...O(N)				Блоки Н-связей	
		Расстояние, Å			Угол, N—H...O (N—H...N) град.		
		N—H	H...O (H...N)	N...O (N...N)			
$\text{H}_2\text{eddp} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\bar{1c}_2$	0,95(3)	2,56(4)	3,119(5)	118(2)	$\bar{1c}_2$ -MBC	
	MBC	0,95(3)	1,87(4)	2,774(5)	157(2)	MBC	
	MBC	1,07(3)	1,61(4)	2,662(5)	165(2)		
	$1c'$	0,85(4)	2,30(4)	2,711(4)	110(3)	$1c'$ -MBC	
	MBC	0,85(4)	2,21(4)	3,010(4)	156(3)		
	$1c'$	0,86(3)	2,30(3)	2,683(3)	107(4)	$1c'$ -MBC	
oadp^{2-} в $[\text{Cu}(\text{oadp}) (\text{bipy}) (\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ [19]	MBC	0,86(3)	2,19(3)	2,918(3)	143(4)		
	$1c'$	0,76(3)	2,50(3)	2,781(3)	104(3)	$1c'$ -MBC	
	MBC	0,76(3)	2,15(3)	2,861(3)	157(3)		
	$\bar{1c}(1c'')$	0,90(2)	2,46(3)	2,687(3)	95(2)	$\bar{1c}\text{-}1c''$ -MBC ($1c''\text{-}1c$ -MBC)	
	$1c'(1c)$	0,90(2)	2,24(3)	2,714(3)	113(2)		
	MBC	0,90(2)	2,18(2)	2,877(3)	134(2)		
$\text{H}_4\text{dbeta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\bar{1c}(1c'')$	0,87(3)	2,53(3)	2,707(3)	92(2)	$\bar{1c}\text{-}1c''$ -MBC ($1c''\text{-}1c$ -MBC)	
	$1c'(1c)$	0,87(3)	2,22(3)	2,703(2)	115(2)		
	MBC	0,87(3)	2,14(3)	2,838(2)	137(3)		
	$\bar{1c}$	0,91(3)	2,23(2)	2,672(3)	106(2)	$\bar{1c}\text{-}1c\text{-}1h$ ($1c\text{-}1c'\text{-}1h$)	
	$\bar{1c}(1c')$	0,91(3)	2,03(2)	2,628(3)	122(2)		
	$1h$	0,91(3)	2,41(2)	2,804(3)	106(2)		
$\text{H}_4\text{dhobta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1c'$	0,98(3)	2,33(3)	2,723(3)	103(2)	$1c'\text{-}1c'$ -MBC ($1c\text{-}1c'$ -MBC)	
	$1c'(1c)$	0,98(3)	2,11(3)	2,652(3)	113(2)		
	MBC	0,98(3)	2,24(3)	3,011(3)	135(2)		

$H_4\text{egta}$	$1c'$ $1c'$ MBC $1\bar{c}(1c')$	0,89(3) 0,89(3) 0,89(3) 2,33(3)	2,27(2) 2,45(2) 2,11(2) 1,95(3)	2,217(3) 2,746(2) 2,862(2) 2,748(2)	111(2) 100(1) 142(2) 108	$1c'-1c'-\text{MBC}$
$H_4\text{edta}$	$2c(2c')$ $1c'(1\bar{c})$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $2\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $2\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ MBC			2,39(3) 2,610 2,512 2,928 2,736 2,809 2,714 2,708(2) 2,660(2) 2,899(2)	152 99	$\bar{1c}-1c'-2\bar{c}$ ($1\bar{c}-1c'-2c'$)
$H_2\text{edta}^{2-}$ B $[\text{K}_2(\text{H}_2\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [41]	$1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ MBC			2,38(2) 2,18(2) 2,22(2) 2,61 2,63 2,63 2,60 2,74 2,96	102 113 132	$1\bar{c}-1\bar{c}-2\bar{c}$
$H_2\text{edta}^{2-}$ B $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{H}_2\text{edta})$ [42]	$1\bar{c}$ $1\bar{c}$ MBC	0,89 0,89 0,89				$1\bar{c}-1\bar{c}-\text{MBC}$
$H_2\text{edta}^{2-}$ B $\text{Rb}_2(\text{H}_2\text{edta}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [43]	$1\bar{c}$ $1\bar{c}$ MBC $1\bar{c}$ $1\bar{c}$ MBC					$1\bar{c}-1\bar{c}-\text{MBC}$
$H_5\text{edta}$ B $[\text{H}_5\text{edta}] \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39]	$1\bar{c}(1c'')$ $1c'$ MBC(Br) $1c''(1\bar{c})$ $1c'$ MBC	0,90(7) 0,90(7) 0,90(7) 0,85(7) 0,85(7) 0,85(7)	2,40(6) 2,18(6) 2,61(7) 2,42(6) 2,17(6) 2,18(7)	2,646(5) 2,718(5) 3,282(6) 2,651(5) 2,700(6) 2,847(7)	96(5) 118(6) 132(6) 95(5) 120(6) 134(6)	$1\bar{c}(1c'')-1c'-\text{MBC}$
$H_6\text{edta}^{2+}$ B $[\text{H}_6\text{edta}] \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [44]	$1c'$ $1c'$ MBC(Cl) $1c'$ $1c'$ MBC(Cl)	1,06 1,06 1,06 1,40 1,40 1,40	2,20 2,41 2,35 2,07 2,48 2,34	2,69(2) 2,67(2) 3,17(1) 2,70(2) 2,71(2) 3,15(1)	106(8) 104(8) 133(7) 114(8) 90(8) 129(7)	$1c'-1c'-\text{MBC}$ $1c'-1c'-\text{MBC}$

Таблица 4 (окончание)

Комплексон, анион или катион	Обозначение Н-цикла или MBC	Геометрия связи N—H...O(N)				Блоки Н-связей	
		Расстояние, Å			Угол, N—H...O (N—H...N) град.		
		N—H	H...O (H...N)	N...O (N...N)			
H ₄ edds·5H ₂ O	1̄c		2,20	2,668	107	1̄c-1c' ₂ -2c	
	2c,		2,20	2,784	132		
	1c ₂		2,952				
H ₄ cdta·H ₂ O	1c	0,99(4)	2,27(4)	2,652(4)	101(2)	1̄c-1c'-2e	
	1c'	0,99(4)	2,52(4)	2,771(4)	94(2)		
	2e	0,99(4)	2,25(4)	2,825(3)	116(3)		
H ₆ cdta ²⁺ в [H ₆ cdta][PdCl ₄]·5H ₂ O [45]	1c'		2,718			1c'-1c'-2c'	
	1c'		2,662				
	2c'		2,858				
	1c'		2,723				
	1c'		2,693			1c'-1c'-2c'	
	2c'		2,894				
H ₅ dtpa	2e	0,95(4)	2,23(4)	2,830(3)	120(3)	2ec'	
	1c'	0,95(4)	2,34(4)	2,975(3)	124(3)		
	1c	0,91(4)	2,21(4)	2,673(3)	111(3)	1̄c-1c'-2c (1c-1c-2c')	
	2c(2c')	0,91(4)	2,24(4)	2,991(4)	140(3)		
	1c'(1c)	0,91(4)	2,46(4)	2,696(3)	95(3)		
H ₄ eddph·2H ₂ O	1ph''	0,83(6)	2,68(5)	2,885(4)	96(5)	1ph''-MBC	
	MBC	0,83(6)	1,97(6)	2,733(5)	154(5)	MBC	
	MBC	0,87(5)	1,86(5)	2,693(5)	162(5)		
H ₄ eddph·2H ₂ O *	1ph'	1,06(10)	2,27(10)	2,812(17)	110(7)	1ph'-MBC	
	MBC	1,06(10)	1,99(11)	2,944(19)	148(8)		
	MBC	1,27(16)	1,38(16)	2,618(20)	162(9)	MBC	
H ₆ eddiph ²⁺ в [H ₆ eddiph]Cl ₂ ·2H ₂ O [29]	1ph'	0,97(4)	2,51(4)	2,882(3)	103(2)	1ph'-MBC	
	MBC	0,97(4)	1,86(4)	2,801(3)	163(3)		
	MBC(Cl)	0,87(4)	2,28(4)	3,126(3)	168(3)	MBC	
H ₈ edtph·H ₂ O	1ph'	0,79(4)	2,61(4)	2,970(4)	110(3)	1ph'-MBC	
	MBC	0,79(4)	1,98(4)	2,733(4)	160(4)		
	MBC	0,81(3)	1,90(3)	2,689(4)	163(3)	MBC	

* Разупорядоченное расположение атомов О фосфоновых групп.

потенциальная лабильность протона делает описание блоков Н-циклов в них не вполне однозначным (создает возможность замены цикла $1\bar{c}$ с участием группы $-\text{COO}^-$ на цикл $1c'$ или $1c''$ с участием группы $-\text{COOH}$ и наоборот). Более детально этот вопрос рассматривается в следующем разделе.

В табл. 4 приведены геометрические характеристики водородных связей (BBC и MBC) в исследованных диаминных и триаминном комплексонах. Здесь же даны обозначения «блоков» — комбинаций сопряженных Н-циклов.

Сопоставление расстояний Н...О и углов при атомах Н в диаминных комплексонах, пожалуй, не столь выразительно, как вmonoаминных, главным образом именно из-за вмешательства межмолекулярных Н-связей О...Н...О, повышающих лабильность атомов водорода. Если оставить в стороне явные случаи такого вмешательства (отмеченные дополнительными символами в скобках в обозначениях Н-циклов в табл. 4), то все расстояния Н...О в циклах типа $1\bar{c}$ или $2\bar{c}$ попадут в интервал 2,00—2,38 Å, углы при атоме Н — 101—132°, а в циклах типа $1c''$ — в интервал 2,17—2,52 Å, углы — 94—124°. В единственном «чистом» цикле $1c''$ расстояние О...Н и угол Н—Н...О равны 2,42 Å и 95° соответственно, а в единственном цикле $1h$ 2,41 Å и 106°. Эти данные во всяком случае не опровергают ряда Н-акцепторной активности, предложенного на основе структур monoаминных комплексонов.

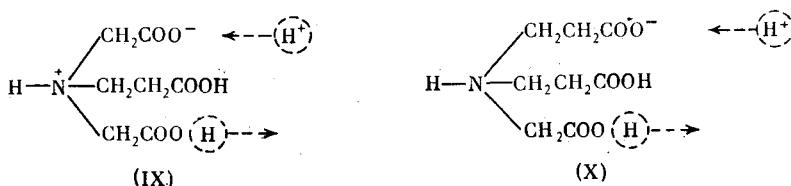
Связи типа С—Н...О (Н...О 2,27; 2,35 и 2,37 Å), обнаруженные в диаминном комплексоне H_8edtpH , несколько короче, чем аналогичные связи в monoаминных кислотах, а углы при атоме Н больше 140°.

V. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ В КОМПЛЕКСОНАХ АМИНОКАРБОНОВОГО РЯДА

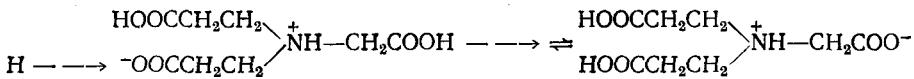
В кристаллических структурах некоторых из рассмотренных mono- и диаминокарбоновых комплексонов, а также и в триаминном комплексоне H_5dtpa наблюдаются короткие межмолекулярные водородные связи О...Н...О (обычно несколько асимметричные) с расстоянием О...О в пределах 2,43—2,49 Å и углом при атоме Н — в пределах 160—180°. В некоторых случаях исследование выявляет две возможные позиции водородного атома между кислородными. Короткие Н-связи могут объединять кислотные группы соседних молекул в димерные пары или цепочки.

Это обстоятельство позволяет предположить возможность таутомерной перестройки в растворе путем миграции протона или, по крайней мере, возможность существования в растворе двух таутомерных форм в той или иной пропорции. Такое предположение основано на несколько необычном распределении атомов водорода по кислотным группам и на неожиданной асимметрии некоторых комплексонов.

В кристаллах нитрилопропионовой-диуксусной кислоты (H_3npda) депротонирована одна из ацетатных групп. При этом между группами CH_2COOH одной молекулы и CH_2COO^- другой осуществляется «короткая» связь О—Н...О длиной 2,460(4) Å (см. схему (IX) и рис. 2, в). Таутомерная перестройка при миграции протона не вызывает принципиального изменения химического строения молекулы — сохраняются и депротонированная, и протонированная ацетатные группы. Иначе обстоит дело в структуре нитрилодипропионовой-уксусной кислоты (H_3ndpa) (см. схему (X) и рис. 2, б):

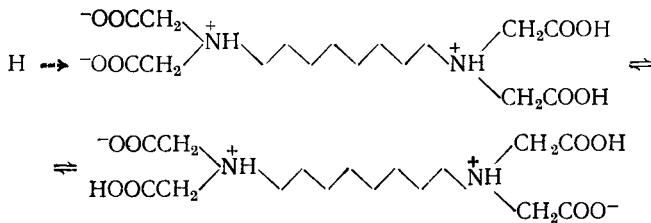


Здесь несколько неожиданным является то обстоятельство, что в присутствии более кислой ацетатной группы депротонированной оказывается одна из пропионатных. Однако короткая водородная связь длиной 2,467(8) Å между атомом водорода CH_2COOH -группы и атомом кислорода $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ -группы предполагает возможность таутомерной перестройки молекулы при растворении с образованием более стабильной цвиттер-ионной формы:



В структуре полуоткрытого диаминного комплексона H_4dhobta (см. рис. 4, б) неожиданной является асимметрия в размещении групп CH_2COO^- и CH_2COOH (две CH_2COO^- -группы находятся при атоме N и две CH_2COOH -группы — при N^*). Однако между атомами $\text{O}(4')$ и $\text{O}(2)$ соседних молекул осуществляется короткая межмолекулярная водородная связь $\text{O}(4')^*-\text{H}(\text{O}4')\dots\text{O}(2)$. Расстояние $\text{O}(4')\dots\text{O}(2)$ равно 2,470(2) Å, H-связь почти симметрична, а связи C—O в сопрягаемых группах явно подготовлены к таутомерной перегруппировке делокализацией π-взаимодействия. В группе $\text{O}(1)-\text{C}(2)-\text{O}(2)$ они равны 1,228(4) и 1,266(3) Å соответственно, а в группе $\text{O}(3)^*-\text{C}(4)^*-\text{O}(4)^*-1,217(3)$ и 1,293(3) Å.

В этих условиях естественно ожидать при растворении таутомерный переход к симметричной форме:



Короткие МВС O—H...O осуществляются и в ряде закрытых диаминных комплексонов, и прежде всего в самой H_4edta (рис. 5, б). Расстояние O(4)...O(2) в короткой МВС равно 2,460(2) Å, а расстояния O(4)—H и O(2)...H составляют 1,20(3) и 1,28(3) Å. Подготовлены к перегруппировке и сами ацетатные группы (см. рис. 5, б). В группе COOH нет полной локализации π-электронов, в группе COO^- — их делокализации. При осуществлении таутомерной перегруппировки в обеих половинах молекулы блоки H-циклов $1\bar{c}-1c'-2\bar{c}$ переходят в $1c'-1\bar{c}-2c'$. Симметрия молекулы в целом не нарушается.

С рассматриваемых позиций наиболее интересны асимметричные структуры диаминного H_4cdta и триаминного H_5dtpa комплексонов. Нетрудно заметить (см. рис. 6, а), что расположение одной из карбоксильных групп, связанных с непротонированным атомом N(2) (группы, содержащей атомы O(8) и H(O8)) таково, что молекула в целом подготовлена к образованию H-связи O(8)...H(N1)—N(1). Хотя расстояние O(8)...H(N1) достаточно велико (2,62 Å), небольшое изменение конформации центрального фрагмента могло бы привести к разрыву связи N(1)—H(N1)...N(2) и возникновению связи N(1)—H(N1)...O(8) с заменой блока $1\bar{c}-1c'-2e$ на блок $1\bar{c}-1c'-2c''$. Если же допустить последующий таутомерный переход протона H(O8) с атома O(8) на N(2), то комплексон приобрел бы симметричное строение, аналогичное строению H_4edta , с блоками $1\bar{c}-1c'-2\bar{c}$ (см. рис. 6, б).

Подтверждением такой возможности может служить вполне симметричное закрытое строение катиона $\text{H}_6\text{cdta}^{2+}$, в котором кватернизовены оба атома азота. Поскольку синтез комплексов $[\text{H}_6\text{cdta}]^{2+}[\text{MCl}_4]^{2-}$, где M=Pd и Pt, происходит в солянокислых растворах, мы можем говорить о характере изменений в строении H_4cdta при переходе из менее кислой среды в более кислую.

Расстояния N...N в H_4edta , H_6cdta^{2+} и H_4cdta равны 3,195; 3,102 и 2,825 Å соответственно. Сходство в общей конформации этих трех молекул позволяет предположить, что в определенных условиях H_4edta может подвергнуться обратной таутомерной перестройке, т. е. приобрести асимметричное строение, свойственное H_4cdta .

В триаминном комплексоне H_5dtfa возможны как таутомерная перестройка, свойственная H_4edta , так и перестройка, сходная с описанной выше для H_4cdta .

Действительно, молекулы H_5dtfa объединяются в кристалле за счет образования МВС, аналогичных обнаруженным в кристаллах H_4edta . Расстояние O(2)...O(4) (между карбоксильной и карбоксилатной группами соседних молекул) равно 2,455(3) Å с одинаковыми в пределах погрешности расстояниями O...H* 1,24—1,25 Å. Подготовлены к перегруппировке и сами ацетатные группы. Перенос протона с O(2) на O(4) не нарушает, естественно, трифуркатности ВВС с участием аммонийного атома H(N2), но заменяет блок H-связей $1\bar{c}-1\bar{c}'-2\bar{c}'$ на $1\bar{c}-1c'-2\bar{c}$, полностью идентичный блоку в H_4edta .

Расположение одной из карбоксильных групп при некватернизованном атоме N(3) в H_5dtfa (оценивается по величинам двугранных углов) очень сходно с расположением аналогичной группы в H_4cdta , но если в H_4cdta атом O(8) лишь подготовлен к образованию связи O(8)...H(N1)—N(1), то в H_5dtfa аналогичный атом O(7) образует такую связь и замыкает восьмичленный цикл (в данном случае Н-цикл типа $2ec'$). Можно допустить и перенос протона H(O8) в молекуле H_5dtfa на атом N(3) с заменой бифуркатной системы $2ec'$ (содержащей в качестве компоненты цикл $2c'$) на цикл $2c'$ со связью N(1)—H(N1)...O(7) и цикл $1c'$ со связью N(3)—H(N3)...O(7), а при соответствующем развороте карбоксильной группы, содержащей атомы O(9) и O(10), и с образованием второго цикла типа $1c'$ со связью N(3)—H(N3)...O(9) (ср. с циклом Г на рис. 6, б).

Конечно, эти перестройки обсуждаются лишь как предположительные, но в целом возможность осуществления в комплексонах таутомерных перестроек, связанных с характером расположения «активных» атомов H между разными кислотными группами соседних молекул или с неполной кватернизацией атомов N, остается несомненной [4].

VI. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГИДРОГАЛОГЕНИДОВ КОМПЛЕКСОНОВ

Структуры гидрогалогенидов комплексонов можно использовать для моделирования поведения соответствующих комплексонов в сильно кислых средах [4]. В настоящее время известны структурные данные по восьми гидрогалогенидам аминокарбоновых комплексонов и двум — аминофосфоновых (табл. 5). Эти данные относятся к четырем гидрогалогенидам H_2ida (в том числе гидрофториду), дигидрохлоридам двух кислот, содержащих пропионатные группы, $H_2eddp \cdot 2HCl$ и $H_4edtp \cdot 2HCl$, и двум гидрогалогенидам H_4edta : $H_4edta \cdot HBr \cdot H_2O$ и $H_4edta \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$, а также полугидрохлориду фосфонометилглицина $H_3phmg \cdot \frac{1}{2}HCl$ и дигидрохлориду этилендиамин-N,N'-ди(изопропилфосфоновой) кислоты $H_4eddiph \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$. При обсуждении строения соединений указанного класса опорным моментом является положение диссоциированных протонов галогеноводородных кислот [4]. При этом логично исходить из представления о цвиттер-ионном строении комплексонов как в кристаллическом состоянии, так и в растворе.

Структурные данные позволили установить зависимость строения кристаллов гидрогалогенидов комплексонов от кислотных характеристик функциональных групп. В катионах на основе слабых кислот диссоциированные протоны галогеноводородов четко фиксируются на депротонированных кислотных группах комплексонов, превращая молекулы последних в катионы. Прочные (по классификации Мегоу [46]) МВС в таких кристаллах отсутствуют. В качестве примера рассмотрим струк-

Таблица 5

Список исследованных гидрогалогенидов комплексоновmonoаминного и диаминного рядов

Название	Условное обозначение	Ссылки
Моногидрат моногидрофторида иминодиуксусной кислоты	[H ₃ ida]F·H ₂ O	[49]
Моногидрохлорид иминодиуксусной кислоты	[H ₃ ida]Cl	[50]
Моногидробромид иминодиуксусной кислоты	[H ₃ ida]Br	[50]
Моногидроiodид иминодиуксусной кислоты	[H ₃ ida]I	[51]
Дигидрохлорид этилендиамин-N,N'-дипропионовой кислоты	[H ₄ eddp]Cl ₂	[39]
Дигидрохлорид этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой кислоты	[H ₆ edtp]Cl ₂	[39]
Тригидрат дигидрохлорида этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	[H ₆ edta]Cl ₂ ·3H ₂ O	[44]
Моногидрат моногидробромида этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	[H ₅ edta]Br·H ₂ O	[39]
Полигидрохлорид фосфонометилглицина	H ₉ phmg·1/2HCl	[15]
Дигидрат дигидрохлорида этилендиамин-N,N'-дизодипропилфосфоновой кислоты	[H ₆ eddiph]Cl ₂ ·2H ₂ O	[29]

туры пропионатов H₂eddp·2HCl и H₄edtp·2HCl, для которых обнаружено именно такое катионно-анионное строение: (H₄eddp²⁺) (Cl⁻)₂ и (H₆edtp²⁺) (Cl⁻)₂. Катионы имеют открытое строение с вполне однозначной фиксацией протонов (от HCl) на пропионатных группах. Хотя последние потенциально способны к участию в ВВС с образованием Н-циклов 1c₂' или 1c₂», однако таких циклов не наблюдается. Несмотря на то, что катионы имеют открытое строение, тем не менее они не образуют и прочных МВС ни между собой, ни с анионами.

Аналогичное катионно-анионное строение имеют и гидрогалогениды H₂ida, хотя ацетатные группы и обладают повышенной кислотностью по сравнению с пропионатными. По-видимому, объяснением малой прочности МВС здесь может служить отсутствие акцепторов, подходящих для образования прочных МВС, что подтверждается совсем иным строением гидрофторида H₂ida (см. ниже).

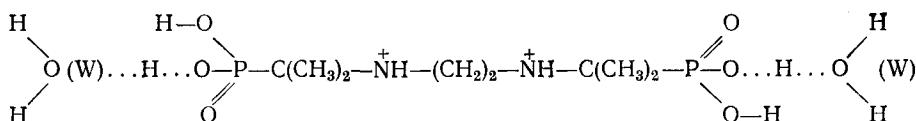
В катионах на основе достаточно сильных кислот диссоциированные протоны галогеноводородов, наоборот, участвуют в образовании прочных МВС типа О—Н...О или О—Н...Х, при этом Н-циклы на основе ВВС сохраняются, правда, иногда в уже иных сочетаниях, нежели в исходных комплексонах. В зависимости от природы кислотной группы могут наблюдаться различные ситуации.

Так, в гидрофториде H₂ida обнаружена достаточно прочная МВС типа О—Н...F между атомом О карбоксильной группы и ионом F⁻ (расстояние О...F 2,502(2) Å), что можно объяснить близостью величин их электроотрицательностей (а также ван-дер-ваальсовых радиусов), т. е. выполнением условий, необходимых для образования прочных связей [47]. Аналогичная картина — переход комплексона в катионную форму с образованием более или менее прочных МВС О—Н...О (длиной 2,51(2) Å) наблюдается и в случае упомянутого выше H₆edta·2HCl·3H₂O, истинная формула которого (H₆edta²⁺) (Cl⁻)₂·3H₂O (состав 1:2). Протонирование всех кислотных групп комплексона ликвидирует его цвиттер-ионный характер.

Иначе происходит образование катионных форм в гидробромиде (состав 1:1) H₄edta·HBr·H₂O. Превращение молекулы H₆edta в катион H₅edta не уничтожает цвиттер-ионную природу молекулы, но строение ее при такой протонизации, как уже отмечалось, резко меняется: разрываются перекрестные восьмичленные Н-циклы и центральный фрагмент приобретает трансoidное строение. При этом протон диссоциированной HBr не фиксируется ни на одной из групп CH₂COO⁻, а располагается между «полупротонированными» ацетатными группами соседних

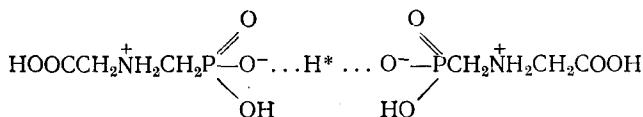
комплексонов, образуя прочную МВС типа $O(1)\dots H^*\dots O(1)^*$ (рис. 5, а) длиной 2,455(5) Å с разупорядоченным размещением по двум позициям, отстоящим друг от друга на 0,66 Å. Образующийся бесконечный ассоциат, основанный на таких МВС, можно рассматривать и как цепочку из катионов $H_5\text{edta}^+$, и как чередование нейтральных молекул $H_4\text{edta}$ и катионов $H_6\text{edta}^{2+}$. Следует обратить внимание также на то обстоятельство, что синтез этого соединения проводился в условиях избытка HBr ; состав продукта зависит, следовательно, от природы галогена (ср. со случаем гидрохлорида $H_4\text{edta}$).

Сходная ситуация наблюдается и в структуре $H_4\text{eddiph}\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где протоны от HCl разупорядочены между монопротонированными фосфонатными группами и молекулами воды по прочным МВС длиной 2,423(4) Å.



В данном случае подобное строение оказывается возможным и при составе 1 : 2 вследствие повышенной кислотности фосфоновой группы по сравнению с карбоксильной: pK_1 кислот $H_2\text{idha}$ и $H_4\text{idph}$ имеют значения 2,54 и <1 соответственно [48]. Фиксация протона на одном из атомов О, участвующих в образовании МВС, позволяет и здесь говорить о двух вариантах строения: сочетании цвиттер-ионных молекул $H_4\text{eddiph}$, ионов $H_5\text{O}^+$ и Cl^- или сочетании катионов $H_6\text{eddiph}^{2+}$, молекул воды и анионов Cl^- . Как и в $H_4\text{eddiph}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, комплексон в $H_4\text{eddiph}\cdot 2\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сохраняет полуоткрытое строение.

В структуре гидрохлорида $H_3\text{phmg}\cdot \frac{1}{2}\text{HCl}$ протон, диссоциированный от HCl , объединяет две молекулы $H_3\text{phmg}$ в димерный ассоциат



с прочной симметричной МВС $O\dots H^*\dots O$ длиной 2,454(3) Å. Строение здесь вполне однозначно: протоны H^* располагаются в центрах инверсии, анионы Cl^- — на двойных осах симметрии. В молекуле $H_3\text{phmg}$ гидрохлорида сохраняется Н-цикл $1c'$ и размыкается Н-цикл $1ph'$, присутствующий в структуре самой $H_3\text{phmg}$.

Приведенный в этом разделе небольшой материал по кристаллическим структурам гидрогалогенидов показывает, что и их состав, и их строение определяются в первую очередь характером (кислотными свойствами) функциональных групп комплексона и в значительно меньшей степени природой галогена.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Роль кристаллохимических данных в решении проблем фундаментальной химии за последние десятилетия неизмеримо возросла. Структурный анализ внедряется в саму ткань химического исследования в качестве одного из обязательных и важнейших его компонентов. Значимость этого компонента особенно велика для тех направлений химии, которые имеют дело со структурными единицами — молекулами, олигомерами или полимерами, — состоящими из фрагментов, способных к разнообразным формам сочетания друг с другом. Именно к таким направлениям относится химия комплексонов.

На предшествующих страницах была рассмотрена лишь одна из сторон структурной химии комплексонов — строение самих молекул. Вопросы упаковки молекул в кристаллах, геометрические соотношения с внешнесферными ионами и сольватными (гидратными) молекулами авторы касались лишь эпизодически, главным образом отмечая только

случаи, представляющие интерес своей необычностью или существенные для понимания возможных перегруппировок при переходе от кристалла к раствору.

Несомненно, что в строении таких сложных образований как поливинилкарбоновые кислоты имеется и много других аспектов, не затронутых в этой статье. Но так или иначе, кажется несомненным, что даже неполные итоговые структурные данные о строении комплексонов представляют не только самостоятельный интерес. В еще большей степени они важны как структурная основа для интерпретации их спектральных параметров и для разработки наиболее действенных и адекватных теоретических представлений о взаимосвязи между структурными и спектральными характеристиками, для сопоставления строения комплексонов и комплексонатов металлов в кристаллах и в растворах в разных условиях (в зависимости от концентрации и кислотности) и в конечном итоге — для лучшего понимания путей протекания реакций и для направленного синтеза комплексонатов при решении конкретно поставленных практических задач. Авторы, однако, вполне сознательно ограничили рамки работы чисто структурным материалом, понимая, что все эти проблемы требуют еще многогранного и глубокого физико-химического изучения и подводить общие итоги в этой области пока преждевременно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwarzenbach I., Kampitsch E., Steiner R.//*Helv. chim. acta*. 1945. V. 28. P. 828.
2. Boman C.-E., Herbertsson H., Oskarsson A.//*Acta Crystallogr. B*. 1974. V. 30. P. 378.
3. Bernstein J.//*Ibid*. 1979. V. 35. P. 360.
4. Школьникова Л. М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1988. 413 с.
5. Школьникова Л. М., Гаспарян А. В., Порай-Кошиц М. А. и др.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 649.
6. Stanford R. H./*Acta Crystallogr.* 1967. V. 23. P. 825.
7. Гаспарян А. В., Школьникова Л. М., Цирульникова Н. В. и др.//Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 3. С. 153.
8. Школьникова Л. М., Суяров К. Д., Позняк А. Л. и др.//Там же. 1988. Т. 29. № 1. С. 115.
9. Cody V., Hazel D.//*Acta Crystallogr. B*. 1977. V. 33. P. 905.
10. Школьникова Л. М., Ободовская А. Е.//Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 4. С. 125.
11. Ободовская А. Е., Школьникова Л. М., Позняк А. Л.//Там же. 1987. Т. 28. № 4. С. 143.
12. Школьникова Л. М., Темкина В. Я., Дятлова Н. М. и др.//Там же. 1982. Т. 23. № 1. С. 135.
13. Школьникова Л. М., Донченко Н. В., Позняк А. Л. и др.//Там же. 1986. Т. 27. № 5. С. 89.
14. Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А., Дятлова Н. М. и др.//Там же. 1982. Т. 23. № 5. С. 98.
15. Школьникова Л. М.//III Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл. Челябинск, НПО «ИРЕА», 1988. С. 8.
16. Школьникова Л. М., Полянчук Г. В., Дятлова Н. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1035.
17. Daly J. J., Wheate P. J.//J. Chem. Soc. A. 1967. P. 212.
18. Макаранец Б. И., Польнова Т. Н., Бельский В. К. и др.//Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. № 5. С. 131.
19. Школьникова Л. М., Гаспарян А. В., Дятлова Н. М.//III Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл. Челябинск, НПО «ИРЕА», 1988. С. 43.
20. Ободовская А. Е., Школьникова Л. М., Атовмян Л. О. и др.//Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 83.
21. Schaner C. K., Anderson O. P.//*Acta Crystallogr. C*. 1986. V. 42. P. 760.
22. Cotrait M.//*Acta Crystallogr. B*. 1972. V. 28. P. 781.
23. Ladd M. F. C., Povey D. C.//*J. Cryst. and Mol. Struct.* 1973. V. 3. P. 15.
24. Ladd M. F. C., Povey D. C.//*Acta Crystallogr. B*. 1973. V. 29. P. 2793.
25. Scarbrough E. F., Voet D.//*Ibid*. B. 1976. V. 32. P. 2715.
26. Школьникова Л. М., Полянчук Г. В., Дятлова Н. М.//Комплексоны и хелатообразующие сорбенты/Под ред. Т. Г. Ивановой и др. М.: ИРЕА, 1982. С. 116.
27. Школьникова Л. М., Полянчук Г. В., Дятлова Н. М. и др.//Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 92.
28. Школьникова Л. М., Полянчук Г. В., Дятлова Н. М. и др.//Там же. 1984. Т. 25. № 2. С. 103.
29. Школьникова Л. М., Полянчук Г. В., Заводник В. Е. и др.//Там же. 1987. Т. 28. № 1. С. 124.

30. Полянчук Г. В., Школьникова Л. М., Рудомино М. В. и др.///Там же. 1985. Т. 26. № 4. С. 109.
31. Григорьев А. И., Воронежева Н. И., Дятлова Н. М.///Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 125.
32. Школьникова Л. М.///II Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов.: Тез. докл. М., 1983. С. 67.
33. Школьникова Л. М., Порай-Кошиц М. А., Дятлова Н. М.///Проблемы кристаллохимии/Под ред. М. А. Порай-Кошица. М.: Наука, 1986. С. 32.
34. Porai-Kochits M. A.///Soviet. Sci. Rev. C. Chem. 1987. V. 10. P. 92.
35. Полянова Т. Н., Чукланова Е. Б., Порай-Кошиц М. А.///Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. С. 673.
36. Whitlow S. H.///Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 1914.
37. Oliver J. D., Barnett B. L., Strickland L. C.///Ibid. 1984. V. 40. P. 377.
38. Duntsai L., Cochzen J., Chaotsin L.///Acta Phys. sinica. 1964. V. 20. P. 1153.
39. Школьникова Л. М., Суяров К. Д., Гаспарян А. В. и др.///Журн. структур. химии. 1989. Т. 30. № 6. С. 92.
40. Taylor R., Kennard O.///J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5063.
41. Cotrait M.///C. r. Acad. Sci. C. 1969. V. 268. P. 1848.
42. O'Donnell J. M., Day W. W., Hoard J. L.///Inogr. Chem. 1973. V. 12. P. 1754.
43. Cotrait M.///Acta Crystallogr. B. 1970. V. 26. P. 1152.
44. Мистрюков В. Э., Михайлов Ю. Н., Сергеев А. В. и др.///Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 1390.
45. Duesler E. N., Tapscott R. E.///Acta Crystallogr. C. 1985. V. 41. P. 678.
46. Megaw H.///Crystal Structures: Working approach. Philadelphia etc.: W. B. Saunders and Co, 1973.
47. Olovsson J., Jonsson P.-G.///The hydrogen bond recent developments in theory and experiments./Eds. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1976. P. 393.
48. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Коллакова И. Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
49. Oskarsson A.///Acta Crystallogr. B. 1974. V. 30. P. 1184.
50. Oskarsson A.///Ibid. 1973. V. 29. P. 1747.
51. Oskarsson A.///Ibid. 1974. V. 30. P. 780.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реагентов и особо
чистых химических веществ, Москва
Институт общей и неорганической химии им. Н. А. Курнакова
АН СССР, Москва