

УДК 548.737

© 1990 г.

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

Школьников Л. М., Порай-Кошиц М. А.

Обзор посвящен анализу строения аминокарбоновых и аминифосфоновых кислот на основе данных рентгеноструктурных исследований. Последовательно рассматриваются моноаминные и диаминные (а также триаминный) комплексоны, прототропная таутомерия 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 таутомерия в комплексонах аминокарбонового ряда	1137
VI. Особенности строения гидрогалогенидов комплексонов	1139
VII. Заключение	1141

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1936 г. фирма «Farben Industrie» выпустила два реактива — средства для умягчения воды: трилон А (нитрилотриуксусную кислоту) и трилон Б (динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Это были первые комплексоны. Но широкое признание комплексоны 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 >C-N или >C-N<) и кислотные (фосфоновые, арсоновые или сульфоновые) центры («модифицированные» комплексоны).

В данной статье будут рассмотрены только аминокарбоновые и аминифосфоновые комплексоны, 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, выявлению которых и посвящен 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 лигандов, 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. Польновой 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 $\frac{2}{3}$ 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 аминокислотных 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 (определяемом 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 преобладающей таутомерной форме молекул. Известно, что в водных растворах комплексоны, как правило, имеют бетаиновое строение с положительным зарядом на аммонийных узлах $\begin{array}{c} >N^+ < \begin{array}{l} H \\ N \end{array} \end{array}$ или $\begin{array}{c} >N^+ - N \end{array}$ (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 $N-H \dots O$ или $O-H \dots O$ может привести к таутомерной 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 цвиттер-ионное строение сохраняется и в кристаллическом состоянии: молекулы

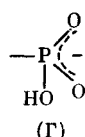
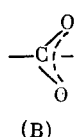
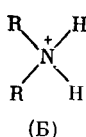
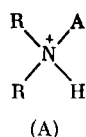
Таблица 1 (продолжение)

Название соединения	Условное обозначение	Структурная формула	Ссылки
Моноаминоалкилфосфоновый ряд			
Дигидрат глициндиметилфосфоновой кислоты	$H_5gdph \times 2H_2O$		[15]
Нитрилотриметилфосфоновая кислота	H_6ntph		[17]
Циклогексилиминодиметилфосфоновая кислота	H_4cidph		[16]
Этиламинодиметилфосфоновая кислота	H_4eadph		[18]
Диаминоалкилкарбоновый ряд			
Дигидрат этилендиамин-N,N'-дипропионовой кислоты	$H_2eddp \times 2H_2O$		[4]
Оксамид-N,N'-дипропионовая кислота	H_2oadp		[19]
Дигидрат 1,4-бутандиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	$H_4dbata \times 2H_2O$		[4]
Дигидрат 1,4-бутандиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	$H_4dbeta \times 2H_2O$		[4]
Дигидрат 2,3-диокси-1,4-бутандиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	$H_4dhobta \times 2H_2O$		[20]
Этилен-бис-(оксэтиленнитрило)тетрауксусная кислота	H_4edta		[21]
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота	H_4egta		[22—24]
Пентагидрат этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты	$H_4edds \cdot 5H_2O$		[25]
Моногидрат транс-1,2-циклогександиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	$H_4cdta \cdot H_2O$		[26, 27]

Таблица 1 (окончание)

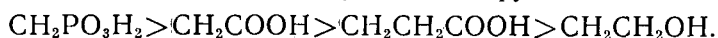
Название соединения	Условное обозначение	Структурная формула	Ссылки
Триаминоалкилкарбоновый ряд			
Диэтилен-триамин- N,N,N',N'',N''' -пентауксусная кислота	H_5dtpa	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{HOOCCH}_2 \quad \text{CH}_3\text{COO}^- \quad \text{CH}_3\text{COO}^- \end{array}$	[26, 28]
Диаминоалкилфосфоновый ряд			
Дигидрат этилендиамин- N,N' -диметилфосфоновой кислоты	$H_4eddph \times 2H_2O$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{HO}_2\text{PCH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	[29]
Дигидрат этилендиамин- N,N' -диизопропилфосфоновой кислоты	$H_4eddiph \times 2H_2O$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{HO}_2\text{P} - \text{C} - \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{C} - \text{PO}_3\text{H}^- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	[29]
Моногидрат этилендиамин- N,N,N',N' -тетраметилфосфоновой кислоты	H_8edtpH	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{HO}_2\text{PCH}_2 \quad \text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N}^+ \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^- \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{O}_2\text{PCH}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	[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 $H_4phmida$ 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 $H_4phmida$ и фосфонометилглицина (H_3phmg) подтвердило этот результат. Установлено, что в глицинпропионовой (H_2gr) и нитрилопропионовой-диуксусной (H_3npda) кислотах, т. е. при наличии ацетатной и пропионатной групп, депротонируется ацетатная группа, в диэтанолглицине ($Hdeg$) и β -оксиэтилиминодиуксусной кислоте (β - H_2heida) при наличии ацетатной и β -оксиэтильной групп — ацетатная, в β -оксиэтилиминодипропионовой кислоте (β - H_2heidp) в присутствии β -оксиэтильной и пропионатной групп — пропионатная, а в иминодиянтарной кислоте (H_4ids) депротонируется более кислая α -карбокси-, а не β -карбоксигруппа. Единственное исключение составляет нитрилодипропионовая-уксусная кислота (H_2ndpa), 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 $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ на один атом N, одна из них всегда находится в форме монопротонированной (фосфонатной) группы (Г).

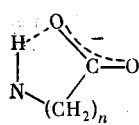
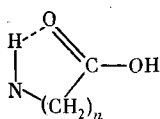
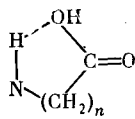
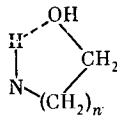
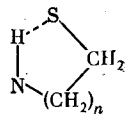
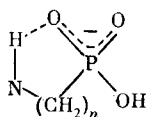
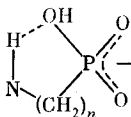
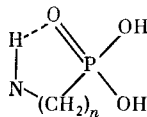
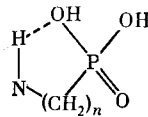
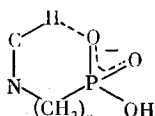
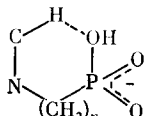
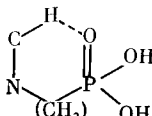
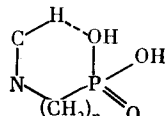
Бетаиновое строение не наблюдается лишь в оксамид-N,N'-ди-3-пропионовой кислоте (H_2oadr). Тем не менее и для нее характерно образование внутримолекулярных водородных связей $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ (здесь Н — небетаиновый атом водорода).

Поскольку первые структурно исследованные комплексоны диаминокарбонового ряда — H_4edta и $\text{H}_4\text{edds} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — имели симметричное бисцивтер-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 H_4cdta 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 комплекса триаминокарбонового ряда — H_3dtpa . 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 $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. Эти водородные связи могут быть как внутримолекулярными (ВВС), так и межмолекулярными (МВС) и наряду с другими Н-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 $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ всегда образуют и внутримолекулярные водородные связи $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, причем, как правило, $\text{N} \cdots \text{H}$ -группировка участвует в ВВС сразу с двумя или тремя кислородными атомами, т. е. образует би- или трифуркатные Н-связи. В качестве примера на рисунке 1 показана молекула иминодиантарной кислоты H_4idis : оба аммонийных атома водорода образуют бифуркатные ВВС, причем один из них участвует и в МВС, так что в целом Н-связь этой группировки $\text{N} \cdots \text{H}$ становится трифуркатной. Наличие внутримолекулярных Н-циклов на основе водородных связей $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{X}$ — 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 моонитрило-Н-циклы¹ следующих типов:

¹ Уже было предложено несколько разных систем обозначения стандартных Н-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 Н-цикла участвует только один атом N (ниже будут рассмотрены и циклы с участием двух атомов N, которые будут обозначаться цифрой 2), *c* — означает carboxylate, *h* — hydroxyethylic, *ph* — phosphate, *t* — thio, *phc-n* — phosphonate со связью $\text{C} \cdots \text{N} \cdots \text{O}$. Знак минус над буквами (*c̄*, *ph̄*) является признаком ионизированной группы, один штрих при букве (например, *c'*, *ph'*) — признаком образования Н-связи через концевой атом O, а два штриха (например, *c''*, *ph''*) — признаком Н-связывания через гидроксильный атом O в качестве акцептора водорода. Присутствие


 $1\bar{c}$

 $1c'$

 $1c''$

 $1h$

 $1t$

 $1ph'$

 $1ph''$

 $1ph'$

 $1ph''$

 $1ph'_{C-H}$

 $1ph''_{C-H}$

 $1ph'_{C-H}$

 $1ph''_{C-H}$

Первые три Н-цикла ($1\bar{c}$, $1c'$, $1c''$) — нитрилокарбоксильные, четвертый ($1h$) — нитрилоксиэтильный, 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 $1\bar{c}$, $1ph'$, $1ph''$, $1ph'_{C-H}$.

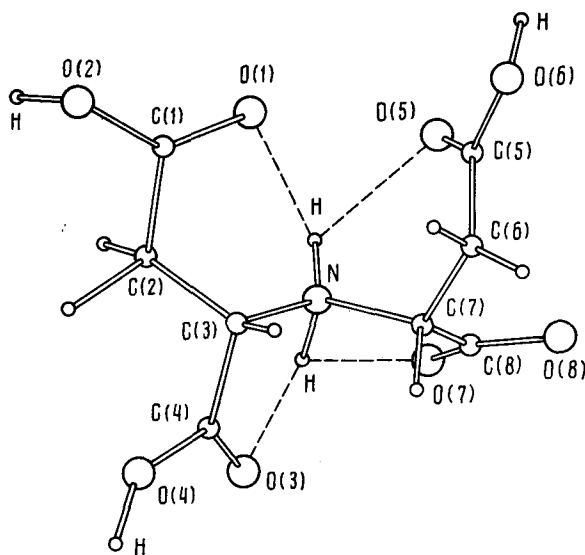


Рис. 1. Строение молекулы иминодиянтарной кислоты, H_4ids

$1ph''_{C-H}$ включают депротонированные (ионизированные) кислотные группы, остальные циклы связывают протонированные (формально-нейтральные) группы; они различаются между собой индивидуальностью атома кислорода, участвующего в ВВС (а в циклах $1ph'_{C-H}$ и $1ph''_{C-H}$ — 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 $90-130^\circ$. В этом аспекте между стереохимией моно- 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 кватернизованном N (класс H_2ida) и комплексоны с одним атомом водорода в бетаинном узле (класс H_3nta).

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 (H_2ida) относятся также $H_2gp \cdot 2H_2O$, H_3phmg , H_4idph , $H_4ids \cdot H_2O$ (наименования кислот см. в табл. 1). Остальные 12 изученных моноаминных кислот, включая саму H_3nta , относятся ко второй группе.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в комплексонах класса H_2ida внутримолекулярные Н-связи значительно слабее, чем в комплексонах класса H_3nta . Особенно отчетливо это следует из сопоставления сходных по составу молекул. В H_2ida длины внутримолекулярных Н-связей $N \dots O$ во всех трех модификациях лежат в области $2,37-2,63 \text{ \AA}$ (исключение составляет одна Н-связь в А-модификации, где это расстояние сокращено до $2,16 \text{ \AA}$), а в H_3nta — в области $2,14-2,26 \text{ \AA}$. В молекуле глицинпропионовой кислоты (H_2gp) оно равно $2,40$, а в нитрилопропионовой-диуксусной (H_3npda) $2,13$ и $2,27 \text{ \AA}$. В H_3phmg расстояние $N \dots O$ до атома О карбоксильной группы составляет $2,59 \text{ \AA}$, тогда как в $H_4phmida$ — $2,38$ и $2,44$, а в H_3gdph — $2,38 \text{ \AA}^2$.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует также, что укорочение ВВС типа $N-H \dots O-C$ при переходе от комплексонов класса H_2ida к комплексонам класса H_3nta мало зависит от природы заместителей R, заменяющих второй атом водорода при азоте. Следовательно, причиной ослабления ВВС 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 $N-H \dots O$. Как показывают данные той же таблицы, МВС во всех случаях значительно прочнее, чем ВВС.

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

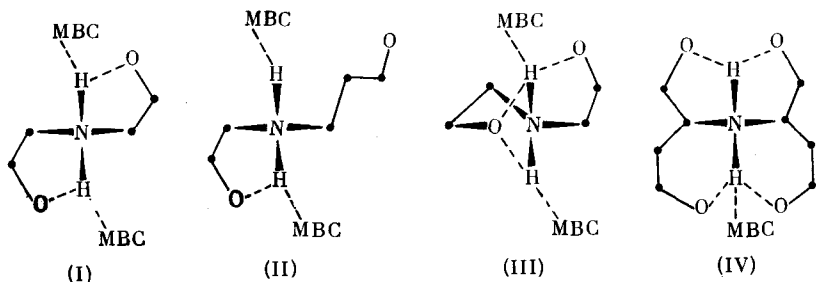
² Понятно, что низкая точность фиксации положения атомов водорода и разный уровень прецизионности структурных исследований делает сопоставление отдельных конкретных расстояний и углов с участием атомов водорода не вполне корректным. Поэтому здесь и далее по тексту рассматриваются лишь общие тенденции, 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 $N \dots O$ или $N \dots O$ какой-то конкретной величиной (например, суммой ван-дер-ваальсовых радиусов с дополнительным допуском в $0,2 \text{ \AA}$). 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 H₂ida

В изученных структурах моноаминокарбоновых комплексонов класса H₂ida встречаются четыре различных сочетания ВВС и МВС:



Строение молекул H₂ida 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 H₂ida к H₂gr·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 H₂gr и H₃phma Н-циклы типа 1с₂' замыкаются только при условии сочленения с другими Н-циклами, и то не во всех случаях (см. ниже), тогда как Н-циклы типа 1с₂'' вообще не образуются.

В двух кристаллографически независимых молекулах H₂ida стабильной В-модификации, обозначенных В' и В'' в табл. 2, обнаружено образование однотипных блоков ВС, показанных на схеме (III). Особенность системы ВС заключается здесь в сочленении Н-циклов 1с'' 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 H₂ida, где расстояние Н...О равно 2,16 Å, а угол N—H...О 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 циклогексиминодиметилфосфоновой кислоте (H₄cidph) помимо пятичленного Н-цикла можно выделить также шестичленный Н-цикл (на основе связи С—Н...О) типа 1ph''_{С-Н}, в котором расстояние Н...О 2,46 Å, а угол С—Н...О 133°. В иминодиметилфосфоновой кислоте цикл типа 1ph'_{С-Н} 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 H₂ida. Молекулы обладают конформационной нежесткостью, легко меняют конформацию под влиянием МВС. Следствием этого является, вероятно, и существование различных кристаллических модификаций H₂ida.

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

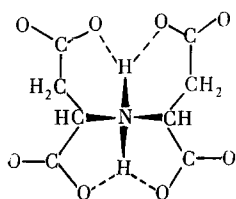
Комплексон	Обозначение Н-цикла или МВС	Геометрия связи N—H...O				Угол N—H...O, град	Блоки Н-связей	Значение угла между циклами, град
		расстояние, Å						
		N—H	H ..O	N...O				
H ₂ ida(A)	1c ⁻	0,93 (2)	2,16 (3)	2,675 (2)	114 (2)	1c ⁻ МВС		
	МВС	0,93 (2)	1,99 (2)	2,674 (2)	149 (2)			
	1c ⁻	0,93 (3)	2,63 (3)	2,733 (2)	86 (2)	1c'- МВС		
	МВС	0,93 (2)	1,96 (3)	2,807 (2)	151 (2)			
H ₂ ida(B')	1c ⁻	1,10 (6)	2,52 (5)	2,652 (6)	85 (6)	1c-1c''- МВС		
	1c''	1,10 (6)	2,37 (6)	2,657 (6)	93 (5)			
	МВС	1,10 (6)	1,80 (6)	2,880 (7)	163 (6)			
	1c''	0,77 (6)	2,39 (5)	2,657 (6)	102 (6)	1c''- МВС		
	МВС	0,77 (6)	2,00 (6)	2,750 (5)	161 (5)			
H ₂ ida(B'')	1c ⁻	0,93 (6)	2,60 (6)	2,675 (5)	84 (5)	1c-1c''- МВС		
	1c''	0,93 (6)	2,58 (6)	2,669 (5)	85 (6)			
	МВС	0,93 (6)	1,90 (6)	2,840 (6)	180 (6)			
	1c''	0,86 (6)	2,49 (6)	2,669 (5)	93 (6)	1c''- МВС		
	МВС	0,86 (6)	2,00 (5)	2,750 (5)	161 (6)			
H ₂ ida(B)	1c ⁻	0,95 (3)	2,45 (4)	2,664 (3)	92 (3)	1c ⁻ МВС		
	МВС	0,95 (3)	1,91 (4)	2,812 (3)	157 (3)			
	1c'	0,98 (3)	2,44 (4)	2,698 (3)	95 (3)	1c'- МВС		
	МВС	0,98 (3)	1,81 (3)	2,781 (3)	171 (3)			
H ₂ gp·2H ₂ O	1c ⁻	0,80 (6)	2,40 (6)	2,631 (5)	98 (4)	1c ⁻ МВС		
	МВС	0,80 (6)	2,01 (6)	2,781 (5)	163 (5)			
	МВС	1,02 (6)	1,87 (6)	2,813 (6)	153 (5)	МВС		
H ₄ ids·H ₂ O	1c ⁻	1,10 (10)	2,02 (10)	2,629 (12)	110 (6)	1c-1c'	108	
	1c'	1,10 (10)	2,14 (9)	2,623 (11)	102 (6)			
	1c ₂	0,89 (8)	2,50 (8)	2,896 (11)	108 (6)			
	1c ₂	0,89 (8)	2,39 (8)	2,965 (10)	123 (6)	1c ₂ '-1c ₂ '- МВС		
	МВС	0,89 (8)	2,33 (8)	3,087 (10)	143 (7)			
H ₂ ids ²⁻	1c ⁻	1,06	2,31	2,69 (1)	99	1c-1c ⁻	120	

B [Cu(H ₂ ids)(dipy) ₂] fum·5H ₂ O[35]	$\bar{1c}$ $\bar{1c}_2$ $1c_2$	1,06 0,96 0,96	2,06 1,97 2,29	2,68 (4) 2,70 (1) 2,92 (1)	115 131 130		
H ₃ nta	$\bar{1c}$ $1c'$		2,14 2,26	2,63 2,68		$\bar{1c}-1c'$	111
Hnta ²⁻	$\bar{1c}$	0,91	2,26	2,769	115		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	$\bar{1c}-\bar{1c}-\bar{1c}$	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	$\bar{1c}-\bar{1c}-\bar{1c}$	
H ₂ nta ⁻	$\bar{1c}$	0,95	2,35	2,69	100		
B Ag(H ₂ nta)[38]	$\bar{1c}$ $1c'(1c'')$	0,95 0,95	2,29 2,48	2,67 2,78	103 98	$\bar{1c}-\bar{1c}-1c'(c'')$	
H ₃ npda	$\bar{1c}$ $1c'$ $1c_2$	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	$\bar{1c}_2$ $1c'$	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	$\bar{1c}_2$ $1c_2$	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	$\bar{1c}$ $\bar{1c}_2$ $1c_2$	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	$\bar{1c}$ $1h$ $1h$	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	$\bar{1c}$ $1c''$ $1h$	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

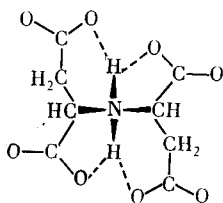
Таблица 2 (окончание)

Комплексон	Обозначения Н-цикла или МВС	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		
β-H ₂ heidp	1c' ₂ 1h	0,93 (2) 0,93 (2)	2,48 (2) 2,61 (1)	3,054 (2) 2,998 (2)	121 (1) 105 (1)	1c ₂ -1c' ₂ -1h	107 116
H ₃ meata·H ₂ O	1c 1c' 1t	0,89 (3) 0,89 (3) 0,89 (3)	2,26 (3) 2,26 (3) 2,61 (3)	2,663 (3) 2,678 (3) 3,139 (3)	107 (3) 108 (3) 119 (3)	1c-1c'-1t	111
H ₂ mida	1c 1c' MBC	0,98 (2) 0,98 (2) 0,98 (2)	2,15 (2) 2,46 (2) 2,06 (2)	2,651 (2) 2,739 (2) 2,856 (2)	110 (2) 97 (1) 138 (2)	1c-1c'-MBC	90
H ₃ phmg	1c' MBC	0,94 (2) 0,94 (2)	2,59 (2) 1,95 (2)	2,761 (1) 2,818 (1)	90 (1) 158 (2)	1c'-MBC	
H ₃ phmg в H ₃ phmg· ¹ / ₂ HCl[39] H ₃ phma	1ph' MBC	0,86 (2) 0,86 (2)	2,77 (2) 1,93 (2)	2,998 (1) 2,733 (1)	97 (2) 154 (2)	1ph'-MBC	
	1c' MBC	0,86 (4) 1,00 (4)	2,46 (3) 1,99 (3)	2,665 (3) 2,932 (3)	93 (3) 154 (3)	1c' MBC	
	MBC	0,93 (4) 0,93 (4)	1,99 (4) 1,96 (4)	2,932 (3) 2,806 (3)	173 (4) 148 (4)	MBC-MBC	
	MBC	0,86 (5) 0,86 (5)	2,53 (5) 2,12 (5)	2,853 (4) 2,884 (4)	103 (3) 149 (4)	1ph''-MBC	
H ₄ idph	1ph' MBC	0,84 (5) 0,84 (5)	2,77 (5) 1,89 (3)	2,968 (4) 2,708 (4)	95 (4) 165 (5)	1ph'-MBC 1c'-1c''-MBC	
H ₄ phmida	1c' 1c'' MBC	0,85 (6) 0,85 (6) 0,85 (6)	2,38 (6) 2,44 (6) 1,99 (6)	2,737 (5) 2,709 (5) 2,763 (4)	106 (5) 100 (5) 151 (6)		
H ₅ gdph·2H ₂ O	1c' 1ph' MBC	1,09 (7) 1,09 (7) 0,94	2,38 (6) 2,50 (6) 1,84 (7)	2,732 (4) 2,885 (4) 2,892 (3)	96 (4) 101 (4) 159 (5)	1c'-1ph'-MBC	
H ₆ ntph	1ph' 1ph' MBC	0,94 0,94 0,94	2,66 2,48 2,02	3,160 2,858 2,842	114 104 144	1ph'-1ph'-MBC	
H ₄ cidph	1ph' 1ph' MBC	0,79 (3) 0,79 (3) 0,79 (3)	2,80 (3) 2,92 (3) 1,91 (3)	3,077 (3) 3,118 (2) 2,697 (3)	103 (2) 97 (2) 171 (3)	1ph'-1ph'-MBC	
H ₄ eadph	1ph'' MBC	0,81 (8) 0,81 (8)	2,70 (9) 2,07 (9)	3,140 (4) 2,810 (4)	116 (8) 152 (8)	1ph''-MBC	

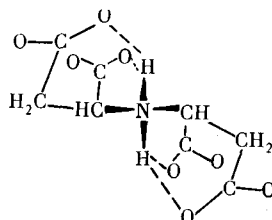
Формально к классу H_2ida можно отнести и иминодиянтарную кислоту H_4ids (схема (IV)). В ней ВВС оказались значительно прочнее, чем в остальных соединениях этого класса. Молекула H_4ids включает две сукцинатные группы, которые можно рассматривать как пропионатные с замещением одного из атомов Н на карбоксильную 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:



(A)



(B)

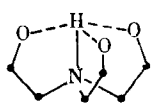


(B)

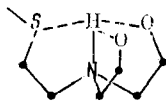
При кристаллизации из раствора выделяются кристаллы в форме (A) (рис. 1). Молекула H_4ids имеет компактную и, вероятно, энергетически наиболее выгодную конфигурацию безотносительно к межмолекулярным взаимодействиям, подтверждением чего служит ее сохранение в структуре разнолигандного комплекса $[Cu(H_2ids)(bipy)_2] \cdot 0,5fum \cdot 5H_2O$, где *fum* — фумаровая кислота. Анион H_2ids^{2-} сохраняет бетаиновое строение с монодентатной координацией атома Cu и имеет сходную с нейтральной молекулой систему ВВС (см. табл. 2): один атом Н замыкает два пятичленных, другой — два шестичленных цикла, прочность связей $O \dots H$ в пределах каждой пары циклов различна.

б) Комплексоны класса нитрилотриуксусной кислоты H_3nta

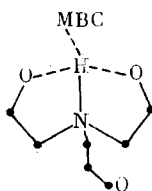
Единственный аммонийный (бетаиновый) атом Н при атоме N в комплексонах класса H_3nta проявляет высокую активность к Н-связыванию, замыкая на себя, по крайней мере, две, а иногда и три функциональные группы, кроме того он участвует в образовании Н-связи с гетероатомом X, если последний присутствует в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



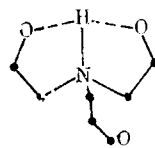
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

Схема (V) описывает строение $Hnta^{2-}$, H_2nta^- , H_3npda , $Hdeg$, β - H_2heida , β - H_2heidp , $Hndpma$; 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_3gdph .

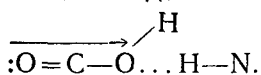
Наибольшее число представителей включает первая группа, где трифуркатная внутримолекулярная Н-связь $N-H \dots O$ использует в качестве акцепторов атомы кислорода всех трех функциональных групп. Близкое строение имеют комплексоны, характеризующиеся типом связывания (VI), где одна из связей $N-H \dots O$ заменяется на $N-H \dots S$ (о сходстве строения этого комплекса и диаминоного 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—N 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 β -H₂heidp). Правда, сама H₃nta имеет полузакрытое строение (не замыкает Н-цикла одна из двух протонированных ацетатных групп). Однако анионные формы этой кислоты (не только nta³⁻ и Hnta²⁻, но и H₂nta⁻) имеют закрытое строение. Сказанное относится к H₂nta⁻ в Ag(H₂nta) и к Hnta²⁻ в Ca(Hnta)·2H₂O и Na[NaHnta].

Молекула β -H₂heida обладает одной интересной особенностью: в ней вместо обычного глицинового Н-цикла 1c' происходит замыкание редкого изоглицинового цикла 1c'' с формированием блока из трех Н-циклов 1 \bar{c} -1c''-1h. Казалось бы, что причиной инверсии группы —COOH может являться участие карбоксильного атома О этой группы в энергетически более выгодном межмолекулярном взаимодействии О...Н—О или О...Н—N. Однако, несмотря на благоприятное для подобного взаимодействия расположение группы С=О, карбоксильный атом кислорода остается вообще инертным к образованию МВС типа О...Н—О или О...Н—N, но зато участвует в сравнительно слабых МВС типа О...Н—С.

Известно, что МВС типа О...Н—С свойственны аминокислотам, пептидам и другим биоорганическим соединениям, где атом N оказывает активирующее воздействие на атом Н соседней СН-, СН₂- или СН₃-группы [40]. В случае β -H₂heida переход к связи С—Н...О, кроме того, инспирируется ослаблением нуклеофильных свойств карбонильного атома О вследствие оттягивания с него электронной плотности по цепочке



Несколько особняком среди закрытых комплексонов класса H₃nta стоит и комплексон β -H₂heidp, в котором на основе двух пропионатных и одной оксиэтильной групп формируется блок из трех Н-циклов: 1 \bar{c}_2 —1c₂'—1h. Наличие двух шестичленных Н-циклов приводит к значительному ослаблению Н-связи в цикле 1h с участием оксиэтильной группы по сравнению с аналогичными Н-связями в Hdeg и β -H₂heida, где имеет место сочетание этого Н-цикла с двумя пятичленными циклами.

Остальные исследованные комплексоны класса H₃nta имеют полузакрытое строение. Это относится не только к самой H₃nta, но и к ее аналогу H₃ntp. Замена ацетатных групп в H₃nta на пропионатные в принципе ничего не меняет: лишь вместо комбинации из двух пятичленных Н-циклов 1 \bar{c} -1c' возникает комбинация из двух аналогичных шестичленных циклов 1 \bar{c}_2 -1c₂' (рис. 2, а). Правда, конформация третьей функциональной группы (—CH₂COOH и —CH₂CH₂COOH соответственно), не участвующей в ВВС, в структурах двух кислот существенно различна: торсионные углы Н—N—С—С в них составляют 174 и 48° соответственно. Но хотя в этом первом «колене» благодаря малости торсионного угла данная ветвь в H₃ntp и подготовлена к замыканию Н-цикла, второе ее «коленище», имеющее плоское *транс*-строение, уводит атомы О в сторону от бетаинового протона. По-видимому, конформация группы, не участвующей в образовании Н-связи, определяется упаковочными требованиями структуры кристалла в целом.

Аналогичное строение имеет нитрилодипропионовая-уксусная кислота H₃ndpa (рис. 2, б), но не нитрилопропионовая-диуксусная H₃npda: в последней замыкаются все три Н-цикла (рис. 2, в). Если считать полузакрытое строение H₃nta странной случайностью, можно допустить, что бифуркатность Н-связывания в H₃ndpa и H₃ntp вызвана трудностью образования одновременно двух (и тем более трех) шестичленных ала-

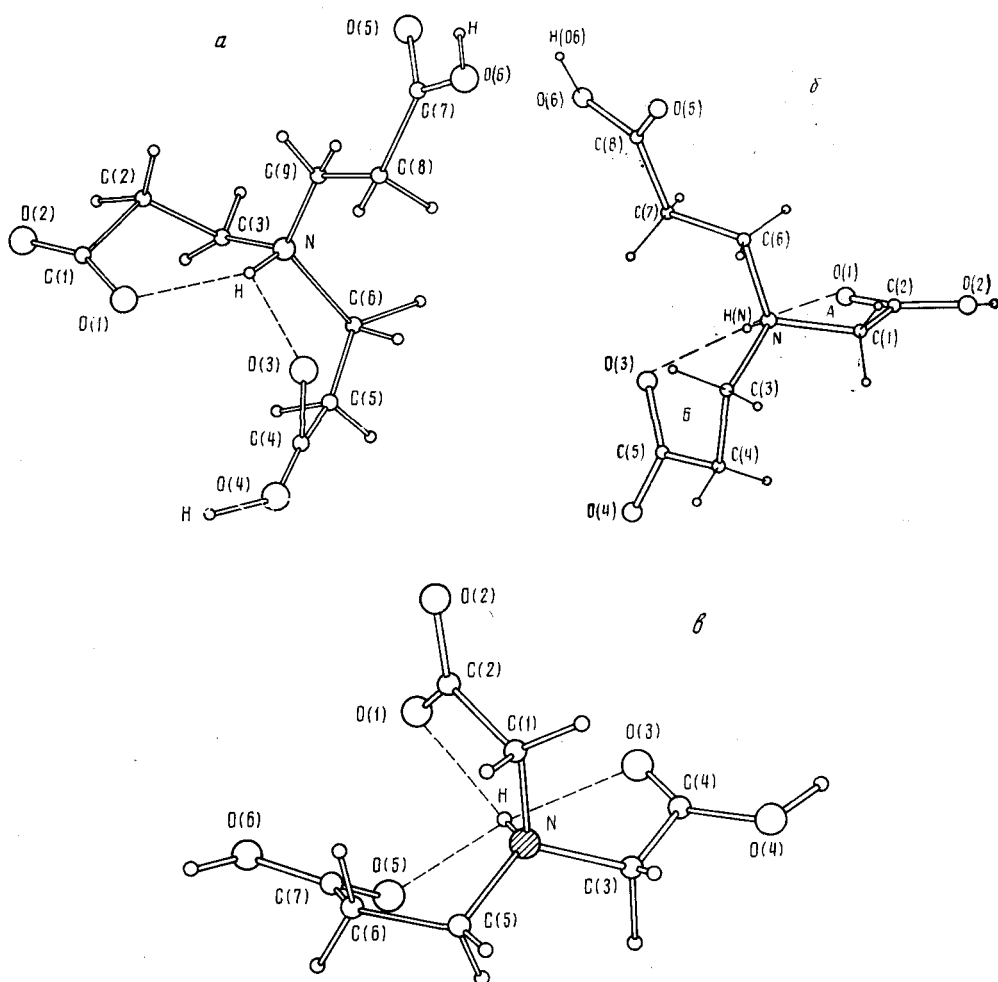


Рис. 2. Строение молекул нитрилотрипропионовой кислоты, H_3ntp (а), нитрилодипропионовой-уксусной кислоты, H_3ndpa (б) и нитрилопропионовой-диуксусной кислоты, H_3npda (в)

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

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 в моноаминокарбоновых комплексонах класса H_2ida или в аминоксидных 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 $N...O$ 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 $\beta\text{-}H_2heida$, расстояния $H...O$ лежат в интервале 2,21—2,31 Å, а углы при атоме H — 111—116°. В структуре $\beta\text{-}H_2heidp$, как указывалось выше, наблюдается резкое ослабление связи $H...O$, замыкающей цикл $1h$ (расстояние $H...O$ 2,61 Å), т. е. замена ацетатных групп на пропионатные вызывает удлинение этого расстояния на $\sim 0,4$ Å. Дальнейшая замена оксиэтильной группы на пропионатную в H_3ntp 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 $\beta\text{-}H_2heida$ и в $H_4phmida$; расстояния $H...O$ 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 $1c'$ и нитрилооксиэтильные $1h$ примерно одинаковую, но меньшую, чем глицинатные $1c$.

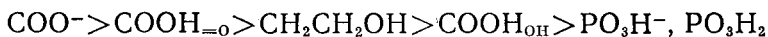
Промежуточное положение цикла $1h$ подтверждается сопоставлением геометрии ВВС в $Hdeg$ и $\beta\text{-}H_2heida$. В первом из них H -связь с участием глицинатной группы $1c$ значительно прочнее, чем с участием оксиэтильной $1h$, во втором — H -связь с участием оксиэтильной прочнее, чем с участием изоглициновой $1c''$. Расстояния $H...O$ в аланинатных циклах $1c_2$ очень стабильны ($\sim 2,11$ Å) и практически не отличаются от нижнего предела расстояний в циклах $1c$. Наоборот, в аланиновых циклах $1c_2'$, как и в циклах $1c'$, расстояния $H...O$ варьируют в широком интервале, и тоже значительно увеличены по сравнению с таковыми в $1c$ -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 $1c_2$ и 117—127° в случае $1c_2'$.

Наименее прочны ВВС в комплексах аминокислотного 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_6ntph , H_3gdph , H_4eadph , H_3phmg и в структуре $H_3phmg \cdot \frac{1}{2}HCl$). Иногда образование H -циклов можно принять лишь условно, поскольку расстояния $H...O$ 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_3gdph , расстояния $H...O$ составляют 2,38—2,59 Å, углы при атоме H — 90—106°), а цикл $1h_2$ в H_3phta вообще не замыкается (в структуре присутствуют только межмолекулярные H -связи). По-видимому, в случае комплексов моноаминофосфонового ряда можно говорить только о тенденции к замыканию H -циклов, которая реализуется лишь при наличии благоприятных условий упаковки молекул.

В отношении самих групп $—CH_2PO_3H^-$ и $—CH_2PO_3H_2$ 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 комплексов включает восемь кислот диаминокарбонового ряда, четыре катионные и три анионные их формы, три комплекса диаминофос-

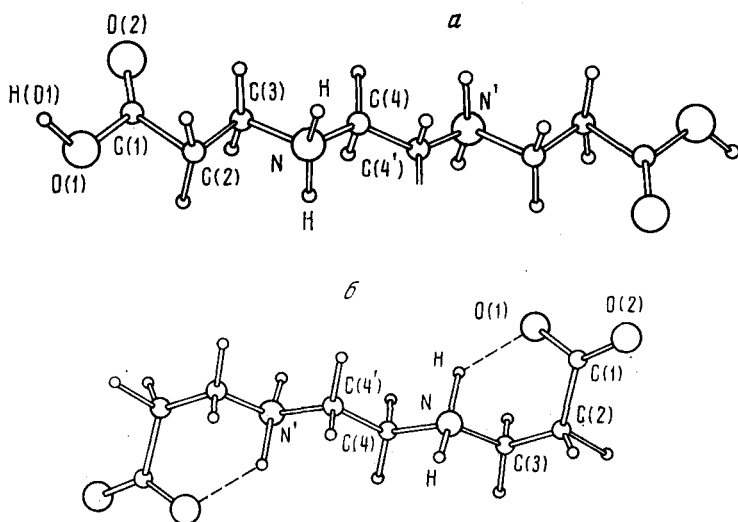


Рис. 3. Строение катиона H_4eddp^{2+} (а) и молекулы этилендиамин- N,N' -дипропионовой кислоты, H_2eddp (б)

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_4edtp^{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 «квазимоноаминными».

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 квазимоноаминности 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_3dtpa) 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 $N-H \cdots O$, 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_4edtp^{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 $[Cu(oadp)bipy(H_2O)_2] \cdot H_2O$	$[H_6edta]^{2+}$ 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_5dtpa $H_8edtph \cdot H_2O$

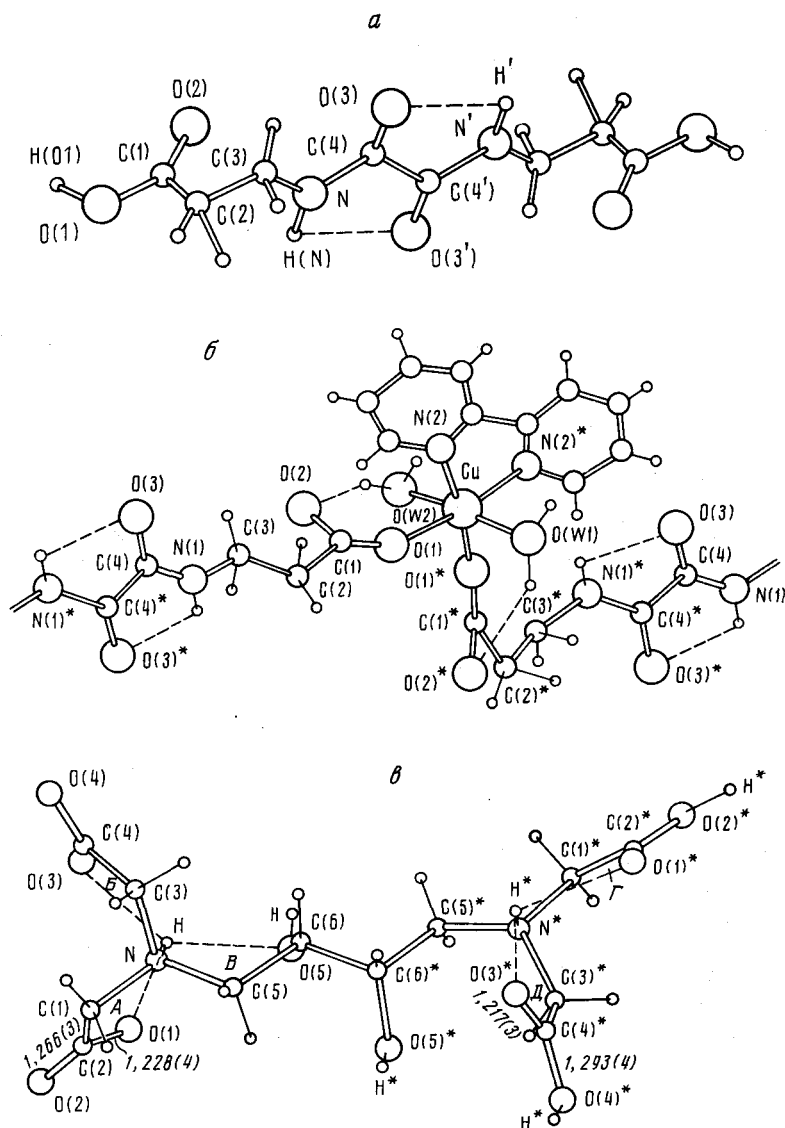


Рис. 4. Строение молекулы оксамид-N,N'-дипропионовой кислоты, H_2oadr (а), фрагмента полимерно цепочечной структуры $[\text{Cu}(\text{oadr})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащей анионы oadr^{2-} (б), и молекулы 2,3-диокси-1,4-бутандиамин-N,N',N'-тетрауксусной кислоты (в). 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 комплексах с удлиненной или усложненной углеводородной цепочкой в центральном фрагменте — в H_4dbata , H_4dbeta , H_4dhobta , H_2oadr , H_4egta (структурные формулы см. в табл. 1), затрудняющей образование перекрестных водородных связей. В качестве примеров на рис. 4, а и 4, в представлены молекулы H_2oadr^3 и H_4dhobta . Более любопытно и

³ Строение комплекса H_2oadr специфично. Комплекс занимает промежуточное положение между полуоткрытыми и закрытыми. Его центральный фрагмент содержит два карбонильных атома О, что позволяет образовать два перекрещивающихся пятичленных Н-цикла без перехода к скрученной конформации. Аналогичные циклы сохраняются и в анионе oadr^{2-} , координированном с двух сторон атомами Си в $[\text{Cu}(\text{oadr})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, б).

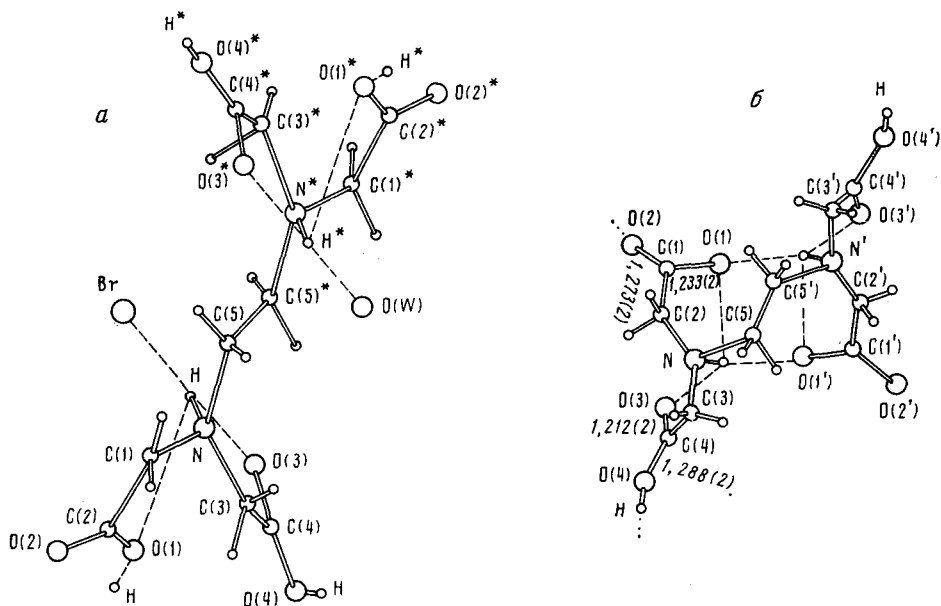


Рис. 5. Строение катиона H_5edta^+ (а) и молекулы этилендиамина- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты, H_4edta (б)

менее понятно, что анионные формы опорного комплексона H_2edta^{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 H_2edta^{2-} в калиевой соли и сама кислота H_4edta — имеют скрученную конформацию. Такой разницей 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 Н-связей $N-H \cdots O$ и, как следствие, к изменению конформации центрального фрагмента от скрученной к трансoidной (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 H_6cdta^{2+}) и H_5dtpa (рис. 6 и 7). Наконец, в фосфоновом комплексе H_5edtpa (рис. 8) при полной «симметричности» состава

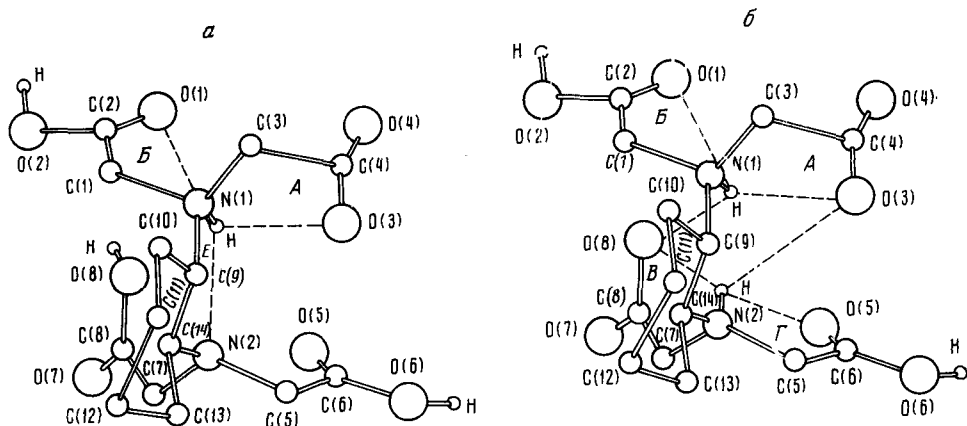


Рис. 6. Строение молекулы *транс*-1,2-циклогександиамина- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты (а) и ее гипотетической таутомерной формы (б)

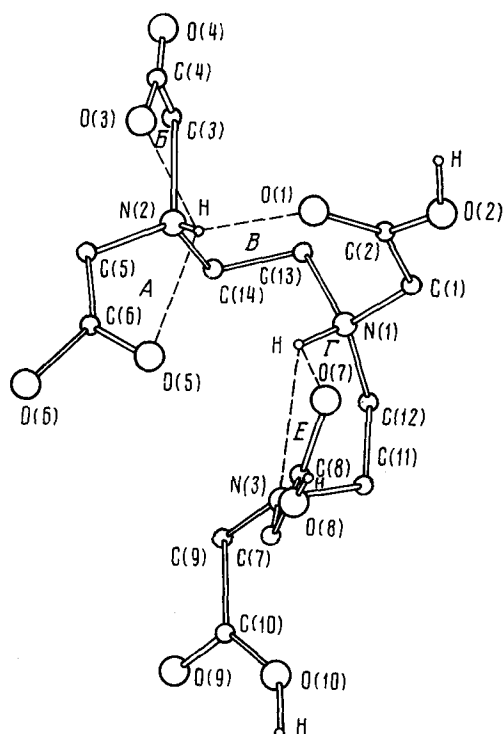
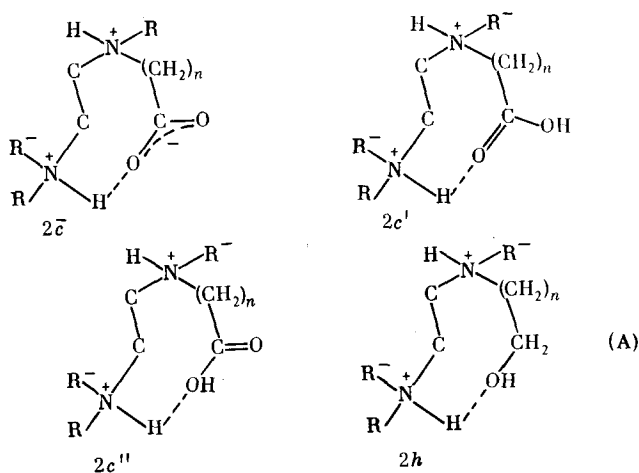
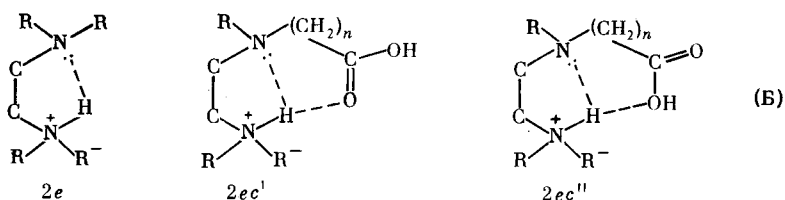


Рис. 7. Строение молекулы диэтилентриамин- N,N,N',N'',N''' -пентауксусной кислоты, H_5dtpa

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

В молекулах и ионах полуоткрытого строения возможны лишь те же Н-циклы, которые присущи моноаминным комплексам. В комплексах 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 $N-H \dots O$: Н-циклы $2\bar{c}$, $2c'$, $2c''$ на основе карбоксилатного заместителя и Н-цикл $2h$ на основе оксизтильного заместителя⁴. Вторую группу (Б) образуют пятичленные (при $n=1$) Н-циклы со связями $N-H \dots N$, 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, депротонированы, 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) Н-цикл $2e$ и пятичленные глицинатный (A) и глициновый (Б) 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 Н-циклам с участием ацетатных групп (циклы А, Б, В на рис. 7), из которых один (В) — перекрестный. Замена одной ацетатной группы при атоме N(3) на этиленаминоацетатную позволяет атому $H(N1)$ создать лишь два цикла — этиленаминный (цикл E), такой же как в H_4cdta , и восьмичленный с участием ацетатной группы (цикл Г), т. е. комбинацию, обозначенную выше, как $2ec'$. Геометрические характеристики связи $N-H \dots N$ 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 . Триаминокарбонный комплексон построен из стандартных блоков Н-циклов, характерных для моноамино- и диаминокарбонных комплексонов.

Наиболее специфично, пожалуй, строение метилфосфонового диаминного комплексона H_5edtph (рис. 8) (структурную формулу см. в табл. 1).

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

На первый взгляд оно напоминает строение молекулы $H_4\text{edta}$: 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 $1ph$ (цикл А на рис. 8); остальные три шестичленных цикла — $1ph''_{\text{с-н}}$, $1ph'_{\text{с-н}}$ (перекрестные) и $1ph''_{\text{с-н}}$ (концевой) — (Б, В и Г) замыкаются не связями $\text{N}—\text{H}\dots\text{O}$, а связями $\text{C}—\text{H}\dots\text{O}$. 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.

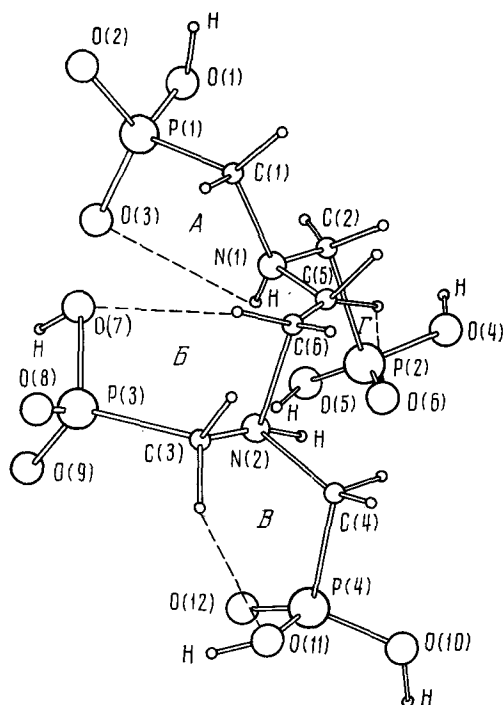
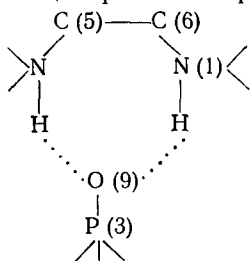


Рис. 8. Строение молекулы этилендиамин- N,N,N',N' -тетраметилфосфоновой кислоты, H_8edtph

В H_8edtph , пожалуй, в наиболее яркой форме проявляется склонность метилфосфоновых комплексонов к образованию не внутримолекулярных, а межмолекулярных водородных связей $\text{N}—\text{H}\dots\text{O}$ с участием кислорода фосфоновой или фосфонатной группы. Своеобразие кристаллической структуры этого соединения заключается также в том, что атом $\text{O}(9)$ фосфонатной группы соседнего комплекса образует МВС сразу с двумя $\text{N}^+—\text{H}$ -группировками центрального фрагмента молекулы



В результате возникает семичленный $\text{H}_2\text{N}—\text{H}$ -цикл.

В большинстве описанных асимметричных комплексонов присутствуют короткие межмолекулярные водородные связи типа $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$, где

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

Комплексон, анион или катион	Обозначение Н-цикла или МВС	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 ₂ eddp·2H ₂ O	1c ₂	0,95(3)	2,56(4)	3,119(5)	118(2)	1c ₂ -MBC
	MBC	0,95(3)	1,87(4)	2,774(5)	157(2)	
	MBC	1,07(3)	1,61(4)	2,662(5)	165(2)	MBC
H ₂ oadp	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)	
	oadp ²⁻ в [Cu(oadp) (bipy) (H ₂ O) ₂]H ₂ O [19]	1c'	0,86(3)	2,30(3)	2,683(3)	107(4)
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)	
1c(1c'')		0,90(2)	2,46(3)	2,687(3)	95(2)	1c-1c'-MBC (1c''-1c-MBC)
H ₄ dbata·2H ₂ O	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)	
	1c(1c'')	0,87(3)	2,53(3)	2,707(3)	92(2)	1c-1c'-MBC (1c''-1c-MBC)
H ₄ dbeta·2H ₂ O	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)	
	1c	0,91(3)	2,23(2)	2,672(3)	106(2)	1c-1c-1h (1c-1c'-1h)
H ₄ dhobta·2H ₂ O	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)	
	1c'	0,98(3)	2,33(3)	2,723(3)	103(2)	1c'-1c'-MBC (1c-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 egta	1c'	0,89(3)	2,27(2)	2,217(3)	111(2)	1c'-1c'-MBC
	1c'	0,89(3)	2,45(2)	2,746(2)	100(1)	
	MBC	0,89(3)	2,11(2)	2,862(2)	142(2)	
H ₄ edta	1c'(1c')		2,33(3)	2,748(2)	108	1c'-1c'-2c' (1c'-1c'-2c')
	2c(2c')		1,95(3)	2,787(2)	152	
	1c'(1c')		2,39(3)	2,682(2)	99	
H ₂ edta ²⁻ в [K ₂ (H ₂ edta)]·2H ₂ O [41]	1c			2,610		1c-1c-2c
	1c			2,512		
	2c			2,928		
	1c			2,736		1c-1c-2c
	1c			2,809		
	2c			2,714		
H ₂ edta ²⁻ в [Mg(H ₂ O) ₆](H ₂ edta) [42]	1c	0,89	2,38(2)	2,708(2)	102	1c-1c-MBC
	1c	0,89	2,18(2)	2,660(2)	113	
	MBC	0,89	2,22(2)	2,899(2)	132	
H ₂ edta ²⁻ в Rb ₂ (H ₂ edta)·2H ₂ O [43]	1c			2,61		1c-1c-MBC
	1c			2,63		
	MBC			2,63		
	1c			2,60		1c-1c-MBC
	1c			2,74		
	MBC			2,96		
H ₃ edta в [H ₃ edta]Br·H ₂ O [39]	1c(1c'')	0,90(7)	2,40(6)	2,646(5)	96(5)	1c(1c'')-1c'-MBC
	1c'	0,90(7)	2,18(6)	2,718(5)	118(6)	
	MBC(Br)	0,90(7)	2,61(7)	3,282(6)	132(6)	
	1c''(1c)	0,85(7)	2,42(6)	2,651(5)	95(5)	1c''(1c)-1c'-MBC
	1c'	0,85(7)	2,17(6)	2,700(6)	120(6)	
	MBC	0,85(7)	2,18(7)	2,847(7)	134(6)	
H ₆ edta ²⁺ в [H ₆ edta]Cl·3H ₂ O [44]	1c'	1,06	2,20	2,69(2)	106(8)	1c'-1c'-MBC
	1c'	1,06	2,41	2,67(2)	104(8)	
	MBC(Cl)	1,06	2,35	3,17(1)	133(7)	
	1c'	1,10	2,07	2,70(2)	114(8)	1c'-1c'-MBC
	1c'	1,10	2,48	2,71(2)	90(8)	
	MBC(Cl)	1,10	2,34	3,15(1)	129(7)	

Таблица 4 (окончание)

Комплексон, анион или катион	Обозначение Н-цикла или МВС	Геометрия связи N—H...O(N)				Угол, N—H...O (N—H...N) град.	Блоки Н-связей
		Расстояние, Å					
		N—H	H...O (H...N)	N...O (N...N)			
H ₄ edds·5H ₂ O	$\bar{1c}$		2,20	2,668	107	$\bar{1c}-1c'_2-\bar{2c}$	
	$2\bar{c}$		2,20	2,784	132		
	$1c_2$			2,952			
H ₄ cdta·H ₂ O	$\bar{1c}$	0,99(4)	2,27(4)	2,652(4)	101(2)	$\bar{1c}-1c'-2e$	
	$1c'$	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			
	$2e$	0,95(4)	2,23(4)	2,830(3)	120(3)	$2ec'$	
H ₅ dtpa	$1c'$	0,95(4)	2,34(4)	2,975(3)	124(3)		
	$\bar{1c}$	0,91(4)	2,21(4)	2,673(3)	111(3)	$\bar{1c}-1c'-2\bar{c}$ ($1c-1c-2c'$)	
	$2\bar{c}(2c')$	0,91(4)	2,24(4)	2,991(4)	140(3)		
	$1c'(1\bar{c})$	0,91(4)	2,46(4)	2,696(3)	95(3)		
	$\overline{1ph''}$	0,83(6)	2,68(5)	2,885(4)	96(5)	$\overline{1ph''}$ -MBC	
	MBC	0,83(6)	1,97(6)	2,733(5)	154(5)		
	MBC	0,87(5)	1,86(5)	2,693(5)	162(5)	MBC	
H ₄ eddiph·2H ₂ O *	$\overline{1ph'}$	1,06(10)	2,27(10)	2,812(17)	110(7)	$\overline{1ph'}$ -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]	$\overline{1ph'}$	0,97(4)	2,51(4)	2,882(3)	103(2)	$\overline{1ph'}$ -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	
						$\overline{1ph'}$ -MBC	
H ₈ edtpa·H ₂ O	$\overline{1ph'}$	0,79(4)	2,61(4)	2,970(4)	110(3)		
	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 (ВВС и МВС) в исследованных диаминных и триаминном комплексонах. Здесь же даны обозначения «блоков» — комбинаций сопряженных Н-циклов.

Сопоставление расстояний $\text{H}\dots\text{O}$ и углов при атомах Н в диаминных комплексонах, пожалуй, не столь выразительно, как в моноаминных, главным образом именно из-за вмешательства межмолекулярных Н-связей $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$, 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 $\text{H}\dots\text{O}$ 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 $\text{O}\dots\text{H}$ и угол $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ 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 моноаминных комплексонов.

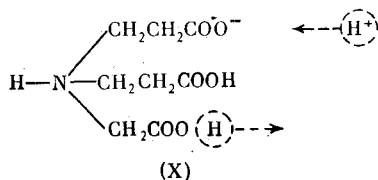
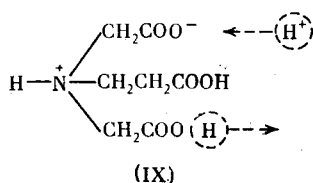
Связи типа $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ ($\text{H}\dots\text{O}$ 2,27; 2,35 и 2,37 Å), обнаруженные в диаминном комплексоне H_2edtpH , несколько короче, чем аналогичные связи в моноаминных кислотах, а углы при атоме Н больше 140°.

V. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ В КОМПЛЕКСОНАХ АМИНОКАРБОНОВОГО РЯДА

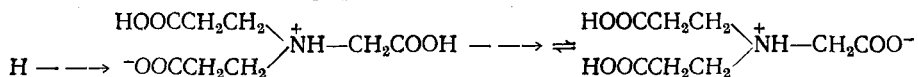
В кристаллических структурах некоторых из рассмотренных моно- и диаминокарбонатов комплексонов, а также и в триаминном комплексоне H_3dtpa наблюдаются короткие межмолекулярные водородные связи $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$ (обычно несколько асимметричные) с расстоянием $\text{O}\dots\text{O}$ 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 $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 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):

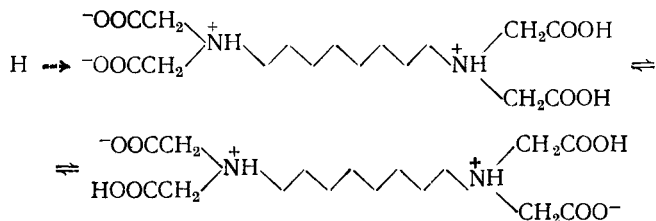


Здесь несколько неожиданным является то обстоятельство, что в присутствии более кислой ацетатной группы депротонированной оказывается одна из пропионатных. Однако короткая водородная связь длиной 2,467(8) Å между атомом водорода CH_2COOH -группы и атомом кислорода $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$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



В структуре полуоткрытого диаминного комплексона H_4dthbta (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 O(4') и O(2) соседних молекул осуществляется короткая межмолекулярная водородная связь $\text{O}(4)' \cdots \text{H}(\text{O}4)' \cdots \text{O}(2)$. Расстояние $\text{O}(4)' \cdots \text{O}(2)$ равно 2,470(2) Å, Н-связь почти симметрична, а связи С—О в сопрягаемых группах явно подготовлены к таутомерной перегруппировке делокализацией π -взаимодействия. В группе $\text{O}(1) \text{---} \text{C}(2) \text{---} \text{O}(2)$ они равны 1,228(4) и 1,266(3) Å соответственно, а в группе $\text{O}(3)' \text{---} \text{C}(4)' \text{---} \text{O}(4)'$ — 1,217(3) и 1,293(3) Å.

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



Короткие МВС $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ осуществляются и в ряде закрытых диаминных комплексонов, и прежде всего в самой H_4edta (рис. 5, б). Расстояние $\text{O}(4) \cdots \text{O}(2)$ в короткой МВС равно 2,460(2) Å, а расстояния $\text{O}(4) \text{---} \text{H}$ и $\text{O}(2) \cdots \text{H}$ 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 Н-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_3dtpa 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 Н-связи $\text{O}(8) \cdots \text{H}(\text{N}1) \text{---} \text{N}(1)$. Хотя расстояние $\text{O}(8) \cdots \text{H}(\text{N}1)$ достаточно велико (2,62 Å), небольшое изменение конформации центрального фрагмента могло бы привести к разрыву связи $\text{N}(1) \text{---} \text{H}(\text{N}1) \cdots \text{N}(2)$ и возникновению связи $\text{N}(1) \text{---} \text{H}(\text{N}1) \cdots \text{O}(8)$ 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 кватернизованы оба атома азота. Поскольку синтез комплексов $[\text{H}_6\text{cdta}]^{2+}[\text{MCl}_4]^{2-}$, где $\text{M} = \text{Pd}$ 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_4cdta^{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_5dtpa возможны как таутомерная перестройка, свойственная H_4edta , так и перестройка, сходная с описанной выше для H_4cdta .

Действительно, молекулы H_5dtpa 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...N* 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 N(N2), но заменяет блок Н-связей $1\bar{c}-1\bar{c}'-2c'$ на $1\bar{c}-1c'-2\bar{c}$, полностью идентичный блоку в H_4edta .

Расположение одной из карбоксильных групп при неквадрантизованном атоме N(3) в H_5dtpa (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)...N(N1)—N(1), то в H_5dtpa аналогичный атом O(7) образует такую связь и замыкает восьмичленный цикл (в данном случае Н-цикл типа $2ec'$). Можно допустить и перенос протона N(O8) в молекуле H_5dtpa на атом N(3) с заменой бифуркатной системы $2ec'$ (содержащей в качестве компоненты цикл $2c'$) на цикл $2c'$ со связью N(1)—N(N1)...O(7) и цикл $1c'$ со связью N(3)—N(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)—N(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 Н между разными кислотными группами соседних молекул или с неполной квадрантизацией 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 — аминокислотным (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 фосфометилглицина $H_3phmg \cdot \frac{1}{2}HCl$ и дигидрохлориду этилендиамин-N,N'-ди(изопропилфосфиновой) кислоты $H_4eddp \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$. 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 Мегуэ [46]) МВС в таких кристаллах отсутствуют. В качестве примера рассмотрим струк-

Список исследованных гидрогалогенидов комплексонов моноаминного и диаминного рядов

Название	Условное обозначение	Ссылки
Моногидрат моногидрофторида иминодиуксусной кислоты	$[H_3ida]F \cdot H_2O$	[49]
Моногидрохлорид иминодиуксусной кислоты	$[H_3ida]Cl$	[50]
Моногидробромид иминодиуксусной кислоты	$[H_3ida]Br$	[50]
Моногидроiodид иминодиуксусной кислоты	$[H_3ida]I$	[51]
Дигидрохлорид этилендиамин-N,N'-дипропионовой кислоты	$[H_4eddp]Cl_2$	[39]
Дигидрохлорид этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой кислоты	$[H_6edtp]Cl_2$	[39]
Тригидрат дигидрохлорида этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	$[H_6edta]Cl_2 \cdot 3H_2O$	[44]
Моногидрат моногидробромид этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты	$[H_6edta]Br \cdot H_2O$	[39]
Полигидрохлорид фосфометилглицина	$H_3phmg \cdot \frac{1}{2}HCl$	[15]
Дигидрат дигидрохлорида этилендиамин-N,N'-диизо-пропилфосфоновой кислоты	$[H_6eddiph]Cl_2 \cdot 2H_2O$	[29]

туры пропионатов $H_2eddp \cdot 2HCl$ и $H_4edtp \cdot 2HCl$, для которых обнаружено именно такое катионно-анионное строение: $(H_4eddp^{2+})(Cl^-)_2$ и $(H_6edtp^{2+})(Cl^-)_2$. 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 $1c_2'$ или $1c_2''$, 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 H_2ida , 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 H_2ida (см. ниже).

В катионах на основе достаточно сильных кислот диссоциированные протоны галогеноводородов, наоборот, участвуют в образовании прочных МВС типа $O-H \dots O$ или $O-H \dots X$, при этом Н-циклы на основе ВВС сохраняются, правда, иногда в уже иных сочетаниях, нежели в исходных комплексах. В зависимости от природы кислотной группы могут наблюдаться различные ситуации.

Так, в гидрофториде H_2ida обнаружена достаточно прочная МВС типа $O-H \dots F$ между атомом О карбоксильной группы и ионом F^- (расстояние $O \dots F$ 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 $O-H \dots O$ (длинной 2,51(2) Å) наблюдается и в случае упомянутого выше $H_4edta \cdot 2HCl \cdot 3H_2O$, истинная формула которого $(H_6edta^{2+})(Cl^-)_2 \cdot 3H_2O$ (состав 1 : 2). Протонирование всех кислотных групп комплексона ликвидирует его цвиттер-ионный характер.

Иначе происходит образование катионных форм в гидробромиде (состав 1 : 1) $H_4edta \cdot HBr \cdot H_2O$. Превращение молекулы H_4edta в катион H_6edta 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 CH_2COO^- , а располагается между «полупротонированными» ацетатными группами соседних

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 полиаминополикарбоновые 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. Школьников Л. М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1988. 413 с.
5. Школькова 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., Школькова Л. М., Цирульников Н. В. и др. // *Журн. структур. химии*. 1985. Т. 26. № 3. С. 153.
8. Школькова 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. Школькова Л. М., Ободовская А. Е. // *Журн. структур. химии*. 1986. Т. 27. № 4. С. 125.
11. Ободовская А. Е., Школькова Л. М., Позняк А. Л. // *Там же*. 1987. Т. 28. № 4. С. 143.
12. Школькова Л. М., Темкина В. Я., Дятлова Н. М. и др. // *Там же*. 1982. Т. 23. № 1. С. 135.
13. Школькова Л. М., Донченко Н. В., Позняк А. Л. и др. // *Там же*. 1986. Т. 27. № 5. С. 89.
14. Школькова Л. М., Порай-Кошиц М. А., Дятлова Н. М. и др. // *Там же*. 1982. Т. 23. № 5. С. 98.
15. Школькова Л. М. // III Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл. Челябинск, НПО «ИРЕА», 1988. С. 8.
16. Школькова Л. М., Полянчук Г. В., Дятлова Н. М. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 1035.
17. Daly J. J., Whetley P. J. // *J. Chem. Soc. A*. 1967. P. 212.
18. Макаранец Б. И., Польшова Т. Н., Бельский В. К. и др. // *Журн. структур. химии*. 1985. Т. 26. № 5. С. 131.
19. Школькова 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., Школькова 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. Школькова 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. Школькова Л. М., Полянчук Г. В., Дятлова Н. М. и др. // *Журн. структур. химии*. 1983. Т. 24. № 3. С. 92.
28. Школькова Л. М., Полянчук Г. В., Дятлова Н. М. и др. // *Там же*. 1984. Т. 25. № 2. С. 103.
29. Школькова Л. М., Полянчук Г. В., Заводник В. Е. и др. // *Там же*. 1987. Т. 28. № 1. С. 124.

30. Полянчук Г. В., Школьников Л. М., Рудомино М. В. и др.//Там же. 1985. Т. 26. № 4. С. 109.
31. Григорьев А. И., Воронезева Н. И., Дятлова Н. М.//Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. С. 125.
32. Школьников Л. М.//II Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл. М., 1983. С. 67.
33. Школьников 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. Польшова Т. Н., Чуکلанова 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. Школьников 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'Donnel J. M., Day W. W., Hoard J. L.//Inorg. 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., Колпакова 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 реактивов и особо
чистых химических веществ, Москва
Институт общей и неорганической химии им. Н. А. Курнакова
АН СССР, Москва