

УДК 547:547.233:548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
МОНОГИДРАТА [1-ГИДРОКСИЭТАН-1,1-ДИФОСФОНАТО(2-)]
ДИ(ДИЭТИЛАММОНИЯ)**

**CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE
OF MONOHYDRATE [1-HYDROXYETHANE-1,1-DIPHOSPHONATE(2-)]
DI(DIETHYLAMMONIUM)**

М. А. Ершов¹, В. Г. Скворцов²

M. A. Ershov¹, V. G. Skvortsov²

¹ФГБОУ ВПО «Чувашская государственная сельскохозяйственная академия»,
г. Чебоксары

²ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический
университет им. И. Я. Яковлева», г. Чебоксары

Аннотация. Проведены синтез и рентгеноструктурное исследование моногидрата [1-гидроксиэтилендифосфонато(-2)] ди(диэтиламмония). Структура включает дианион H_3Oedph^{2-} , два катиона диэтиламмония и молекулу кристаллизационной воды.

Abstract. The article gives the synthesis and X-ray diffraction analysis of monohydrate [hydroxyethylidendiphosphonate (-2)] di(diethylammonium). The structure includes dianion H_3Oedph^{2-} , two cations of diethylammonium and crystallization water molecules.

Ключевые слова: фосфорорганические комплексы, оксиэтилендифосфоновая кислота, молекулярная структура, кристаллическая структура.

Keywords: phosphorus organic complexes, oxyethylidendiphosphone acid, molecular complex structure, crystal structure.

Актуальность исследуемой проблемы. В последние годы все большее значение приобретают исследования строения и свойств фосфорорганических комплексов. Особое внимание привлекают комплексы на основе 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты (H_4Oedph), содержащей при одном атоме углерода две кислые фосфоновые и основную гидроксильную группу. Такое сочетание функциональных групп обуславливает широкий диапазон комплексообразования с участием H_4Oedph .

Большинство структурных исследований соединений на основе 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты было посвящено комплексам металлов [3], [6], [9], [10]. Только для анионной формы H_3Oedph^- были описаны комплексы с катионами NH_4^+ [7] и $(CH_3)_2NH_2^+$ [8].

Нами проведен синтез и рентгеноструктурное исследование моногидрата [1-гидроксиэтилидендифосфато(-2)] ди(диэтиламмония) (ДЭОК) который, как показали физиологические опыты, обладает биологической активностью [1], как и другие соединения, полученные на кафедре химии и биосинтеза Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева [2], [11]. Цель настоящего исследования – выяснение влияния увеличения стерического объема катиона на геометрию дианиона $\text{H}_2\text{Oedph}^{2-}$ в кристалле.

Материал и методика исследований. Соединение синтезировано нейтрализацией водного 0.1 М раствора оксиэтилидендифосфоновой кислоты (до pH=7) диэтиламмониом. Анализ полученных кристаллов на содержание P и N (16.73 и 7.56 %) соответствует молекулярной формуле $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Азот определяли методом Кьельдаля, фосфор – фотоколориметрическим методом на КФК-2 при $\lambda = 670$ нм и толщине кювет 50 мм. Монокристаллы, пригодные для дифракционного эксперимента, получили медленным испарением реакционной смеси при температуре 25 °С. Рентгенодифракционный эксперимент для ДЭОК проведен при 24 °С на автоматическом 4-кружном дифрактометре «Siemens P3/PC» (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta_{\text{max}} \approx 50^\circ$). Кристаллы при указанной температуре моноклинные: $a=12.633(2)\text{Å}$, $b=13.784(2)\text{Å}$, $c=22.440(4)\text{Å}$, $\beta=102.60(1)^\circ$, $V=3813.4(2.0)\text{Å}^3$, $d_{\text{выч}}=1.290$ г/см³, $\mu=2.55\text{см}^{-1}$, $Z=4$ (две независимые структурные единицы), пространственная группа $P2_1/c$.

Из общего числа 8101 измеренных отражений в дальнейших расчетах и уточнении использовано 6600 независимых рефлексов.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении, атомы водорода выявлены в разностных синтезах электронной плотности и включены в окончательное уточнение в изотропном приближении.

Кристаллическая структура ДЭОК имеет псевдо-С-центрированный характер (среднее значение $I(hkl)/\sigma(I(hkl))$ для отражений с $h+k=2n$ и для отражений с $h+k=2n+1$ равно 12.2 и 5.0 соответственно). Преобразование координат атомов в группе $P2_1/c$ ($-0.76+x, 1.20+y, 1+z$) переводит их в группу $C2/c$ (одна независимая молекула). Однако, уточнение структуры в группе $C2/c$ привело к более высокому R-фактору (0.088), причем атомы водорода выявить не удалось, а длины связей P–O в фосфонатных группах оказались выровнены. Учитывая различия в H-связях и конформациях анионов в двух независимых молекулах в примитивной ячейке, а также большое количество нарушений C центрировки ячейки, в окончательных расчетах была выбрана группа $P2_1/c$.

Окончательные факторы расходимости в группе $P2_1/c$: $R=0.0673$ по 4685 отражениям с $I > 2\sigma(I)$, $wR2=0.1592$ и $GOF=1.087$ по всем отражениям. Все расчеты проведены на ЭВМ IBM-PC/AT по комплексу программ SHELXTL PLUS (версия 5). Координаты атомов и их тепловые параметры приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

**Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) структуры ДЭОК
и их эквивалентные изотропные тепловые факторы ($\times 10^3, \text{Å}^3$)**

Атом	x	y	z	U	Атом	x	y	z	U
P(1)	-8703(1)	16925(1)	11188(1)	34(1)	N(3)	-3636(3)	13588(3)	9796(2)	43(1)
P(2)	-7411(1)	15114(1)	11601(1)	36(1)	N(4)	-11352(3)	11477(3)	10084(2)	51(1)
P(3)	-6311(1)	8059(1)	8925(1)	35(1)	C(1)	-8790(3)	15650(3)	11381(2)	31(1)
P(4)	-7671(1)	9814(1)	8435(1)	33(1)	C(2)	-9483(4)	15105(4)	10847(2)	52(1)
O(1)	-9784(2)	17418(2)	11093(1)	46(1)	C(3)	-6275(3)	9324(3)	8694(2)	33(1)
O(2)	-7982(3)	17380(2)	11791(1)	47(1)	C(4)	-5629(4)	9933(4)	9219(2)	57(1)
O(3)	-8153(2)	16995(2)	10664(1)	46(1)	C(5)	-10805(5)	10659(5)	7762(3)	90(2)
O(4)	-7554(3)	14149(2)	11962(2)	47(1)	C(6)	-10324(4)	11470(5)	7464(2)	68(2)
O(5)	-6989(3)	14816(3)	11059(1)	55(1)	C(7)	-8969(4)	12818(4)	7661(2)	58(1)
O(6)	-6752(2)	15835(2)	12035(1)	41(1)	C(8)	-8144(5)	13305(4)	8151(3)	75(2)
O(7)	-9329(2)	15555(2)	11878(1)	40(1)	C(9)	-4203(5)	14506(5)	12083(3)	82(2)
O(8)	-5209(2)	7605(2)	9033(1)	49(1)	C(10)	-4658(4)	13690(4)	12385(2)	65(2)
O(9)	-6861(2)	7999(2)	9452(1)	46(1)	C(11)	-5961(5)	12302(4)	12210(2)	64(2)
O(10)	-7000(3)	7541(3)	8333(2)	50(1)	C(12)	-6759(5)	11761(5)	11737(3)	77(2)
O(11)	-8351(2)	9023(2)	8084(1)	39(1)	C(13)	-2497(5)	14547(5)	10598(3)	89(2)
O(12)	-7642(2)	10758(2)	8103(1)	40(1)	C(14)	-3594(4)	14421(4)	10212(2)	58(1)
O(13)	-8098(3)	10013(3)	9037(1)	48(1)	C(15)	-4711(4)	13465(5)	9383(2)	64(2)
O(14)	-5709(2)	9409(3)	8210(1)	46(1)	C(16)	-4722(5)	12636(6)	8975(3)	100(2)
O(1W)	-8257(4)	11766(3)	9509(2)	66(1)	C(17)	-12488(7)	10512(6)	9286(4)	114(3)
O(2W)	-3179(4)	6908(4)	9705(2)	76(1)	C(18)	-11402(6)	10621(4)	9679(3)	76(2)
N(1)	-9461(3)	11972(3)	7909(2)	43(1)	C(19)	-10280(5)	11569(5)	10499(3)	82(2)
N(2)	-5480(3)	13128(3)	11941(2)	48(1)	C(20)	-10226(6)	12416(7)	10852(4)	119(3)

Таблица 2

Длины связей d (Å) в структуре ДЭОК

Дианион (А)		Дианион (Б)	
Связь	d, Å	Связь	d, Å
P(1)–O(3)	1.494(3)	P(3)–O(8)	1.498(3)
P(1)–O(1)	1.499(3)	P(3)–O(9)	1.498(3)
P(1)–O(2)	1.586(3)	P(3)–O(10)	1.589(3)
P(1)–C(1)	1.820(4)	P(3)–C(3)	1.822(4)
P(2)–O(5)	1.490(3)	P(4)–O(11)	1.501(3)
P(2)–O(6)	1.508(3)	P(4)–O(12)	1.503(3)
P(2)–O(4)	1.587(3)	P(4)–O(13)	1.583(3)
P(2)–C(1)	1.858(4)	P(4)–C(3)	1.860(4)
O(7)–C(1)	1.434(4)	O(14)–C(3)	1.431(5)
N(1)–C(6)	1.480(6)	N(3)–C(14)	1.473(6)
N(1)–C(7)	1.486(6)	N(3)–C(15)	1.478(6)
N(2)–C(11)	1.479(7)	N(4)–C(19)	1.472(7)
N(2)–C(10)	1.489(6)	N(4)–C(18)	1.483(7)
C(1)–C(2)	1.519(5)	C(11)–C(12)	1.495(8)
C(3)–C(4)	1.529(6)	C(13)–C(14)	1.476(8)
C(5)–C(6)	1.497(9)	C(15)–C(16)	1.462(9)
C(7)–C(8)	1.498(8)	C(17)–C(18)	1.47(1)
C(9)–C(10)	1.492(8)	C(19)–C(20)	1.403(9)

Результаты исследований и их обсуждение. Проведенное исследование показало, что в кристалле соединение ДЭОК имеет следующий состав: дианион $[\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{PO}_3\text{H}^{2-})] (\text{H}_2\text{Oedph}^{2-})$, два катиона диэтиламмония и молекула воды (две независимые структурные единицы в элементарной ячейке кристалла) (рис. 1).

Длины связей и валентные углы в двух независимых дианионах имеют близкие значения (табл. 2, 3), но система, межмолекулярных водородных связей, образуемая ими, различна.

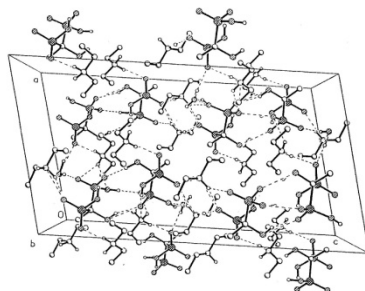


Рис. 1. Кристаллическая структура моногидрата $[\{1\text{-гидроксиэтан-1,1-дифосфато (2-)}\} \text{ди(диэтиламмония)}$

Таблица 3

Валентные углы ω (град) в структуре ДЭОК

Дианион (А)		Дианион (Б)	
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(3)–P(1)–O(1)	115.1(2)	O(8)–P(3)–O(9)	115.1(2)
O(3)–P(1)–O(2)	111.6(2)	O(8)–P(3)–O(10)	105.5(2)
O(1)–P(1)–O(2)	106.1(2)	O(9)–P(3)–O(10)	111.8(2)
O(3)–P(1)–C(1)	108.2(2)	O(8)–P(3)–C(3)	111.4(2)
O(1)–P(1)–C(1)	111.8(2)	O(9)–P(3)–C(3)	108.7(2)
O(2)–P(1)–C(1)	103.5(2)	O(10)–P(3)–C(3)	103.6(2)
O(5)–P(2)–O(6)	117.7(2)	O(11)–P(4)–O(12)	116.2(2)
O(5)–P(2)–O(4)	106.6(2)	O(11)–P(4)–O(13)	108.1(2)
O(6)–P(2)–O(4)	109.3(2)	O(12)–P(4)–O(13)	108.8(2)
O(5)–P(2)–C(1)	112.0(2)	O(11)–P(4)–C(3)	107.2(2)
O(6)–P(2)–C(1)	105.3(2)	O(12)–P(4)–C(3)	110.2(2)
O(4)–P(2)–C(1)	105.3(2)	O(13)–P(4)–C(3)	105.8(2)
O(7)–C(1)–C(2)	106.3(3)	O(14)–C(3)–C(4)	105.6(3)
O(7)–C(1)–P(1)	109.7(3)	O(14)–C(3)–P(3)	110.0(3)
C(2)–C(1)–P(1)	110.2(3)	C(4)–C(3)–P(3)	110.4(3)
O(7)–C(1)–P(2)	109.5(2)	O(14)–C(3)–P(4)	109.2(3)
C(2)–C(1)–P(2)	111.0(3)	C(4)–C(3)–P(4)	110.6(3)
P(1)–C(1)–P(2)	110.2(2)	P(3)–C(3)–P(4)	110.9(2)
C(6)–N(1)–C(7)	114.9(4)	C(14)–N(3)–C(15)	112.8(4)
C(11)–N(2)–C(10)	114.5(4)	C(19)–N(4)–C(18)	111.5(5)
N(1)–C(6)–C(5)	111.0(5)	N(3)–C(14)–C(13)	111.2(4)
N(1)–C(7)–C(8)	111.0(4)	C(16)–C(15)–N(3)	111.4(5)
N(2)–C(10)–C(9)	111.7(5)	C(17)–C(18)–N(4)	111.1(5)
N(2)–C(11)–C(12)	111.6(4)	C(20)–C(19)–N(4)	110.7(6)

Все фосфонатные группы в ДЭОК (рис. 2) монопротонированы. Средняя длина связи P–OH (P(1)–O(2), P(2)–O(4) в дианионе (А) и P(3)–O(10), P(4)–O(13) в (Б)) равна 1.586(3)Å и близка к аналогичным в [CaH₂Oedph]·2H₂O [10] (1.593(3)Å) и [Na₂H₂Oedph]·2H₂O [9] (1.580(2)Å), а также к длине связи P–OH в фосфонатной группе в [NH₂(CH₃)₂H₃Oedph]·H₂O (1.583(2)Å) [8]. Следует отметить, что длины связей P–OH в фосфоновых группах, независимо от силы образуемых OH-группами водородных связей, систематически короче. Так, например, в H₄OedphH₂O длина P–OH (в зависимости от силы H-связей) варьируется в интервале 1.530(2)–1.550(2)Å [11].

Значения длин связей P(1)–O(1), P(1)–O(3), P(2)–O(5), P(2)–O(6) и P(3)–O(8), P(3)–O(9), P(4)–O(11), P(4)–O(12) близки к ожидаемым для P^{δ-}–O^{δ-} групп [7] и лежат в интервале 1.490(3)–1.508(3)Å. Незначительные отличия в длинах связей P^{δ-}–O^{δ-}, по-видимому,

зависят от образования H-связей. Так, группа P(2)–O(5) (1.490(3)Å) участвует в слабой водородной связи O(2W)–H(2WB)···O(5) (-1-x, 2-y, 2-z) (O···O 2.964(4)Å), а группа P(2)–O(6) (1.508(3)Å) – в сильной и средней: O(2)–H(2)···O(6) и O(14)–H(14)···O(6) (x, 5/2-y, 1/2+z) (O···O расстояния равны 2.622(3)Å и 2.698(3)Å соответственно).

Атомы фосфора характеризуются незначительно искаженной тетраэдрической координацией, валентные углы при атомах P(1), P(2), P(3) и P(4) варьируются в интервале 103.6(2)^o–116.2(2)^o. Следует отметить, что наибольшие значения наблюдаются для углов типа “O^{δ-}–P^{δ-}–O^{δ-}” (табл. 3), что, возможно, обусловлено отталкиванием атомов кислорода, несущих отрицательный заряд.

В отличие от ранее исследованных соединений в дианионах H₂Oedph²⁻ (рис.3) образуются сильные внутримолекулярные водородные связи O(2)–H(2)···O(6) в дианионе (А) и O(10)–H(10)···O(11) – в (Б) (№1, 4 в табл. 4) с замыканием шестичленного H-связанного цикла (рис. 1). В (А) данный цикл имеет конформацию, близкую к софе, с отклонением из средней плоскости цикла атома C(1) на 0.81Å, а в (Б) – конформацию полукресла с отклонением атомов C(3) и O(11) на 0.81Å и 0.34 Å соответственно. Следует отметить, что в ДЭОК углы P(1)C(1)P(2) и P(3)C(3)P(4) (110.2(2)^o и 110.9(2)^o) незначительно уменьшены по сравнению с аналогичными величинами в структурах H₄OedphH₂O (115.2(1)^o) [11] и в [CaH₂Oedph]·2H₂O (113.7(3)^o). По всей видимости, наблюдаемое сокращение углов связано с образованием в дианионах описанных выше сильных H-связей.

Отметим, что взаимное расположение OH и P–OH групп, не участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей, в двух независимых молекулах различно. В дианионе кислоты (А) группы P(2)–O(4)H(4) и O(7)H(7) имеют псевдоцис-конформацию вдоль направления P(1)···P(2), а в (Б) группы P(4)–O(13)H(13) и O(14)H(14) – псевдотранс-конформацию вдоль направления P(3)···P(4) (рис.1). Торсионные углы O(4)P(4)C(1)O(7) и O(14)C(3)P(4)O(13) соответственно равны 40.17^o и 162.0^o. В результате различий в взаимной ориентации OH и PОН групп в двух независимых молекулах система H-связей у атомов O(7) и O(14) отличается. Группа P(2)O(4)H(4) участвует в образовании H-связанного А...В' H-димера (см. ниже), а образует H-связь P(4)O(13)H(13) с сольватной молекулой воды (табл. 4). Анализ литературных данных показал, что ранее в структурах соедине-

ний 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты в кристаллах не наблюдалось наличия разных конформеров. Возможно, присутствие при росте кристаллов в растворе катионов диэтиламмония приводит к выравниванию энергии двух конформеров и понижению энергии барьера вращения вокруг связей P–C.

Таблица 4

Геометрические параметры водородных связей в структуре ДЭОК

A–H...B	Позиция атома B	d, Å			Угол A–H...B, град
		A–H	H...B	A...B	
O(2)–H(2)...O(6)	x,y,z	0.82(3)	1.82(3)	2.622(3)	164(1)
O(4)–H(4)...O(12)	x,5/2-y,1/2+Z	0.85(3)	1.75(3)	2.592(3)	169(1)
O(7)–H(7)...O(11)	x,5/2-y,1/2+Z	0.74(3)	2.07(3)	2.779(4)	159(1)
O(10)–H(10)...O(11)	x,y,z	0.74(3)	1.91(3)	2.643(3)	166(1)
O(13)–H(13)...O(1W)	x,y,z	0.81(3)	1.87(3)	2.665(3)	162(1)
O(14)–H(14)...O(6)	x,5/2-y,1/2+Z	0.77(3)	1.95(3)	2.698(4)	164(1)
N(1)–H(1NA)...O(1)	-2-x,3-y,2-z	0.84(3)	1.91(3)	2.749(4)	176(1)
N(1)–H(1NB)...O(12)	x,y,z	1.03(3)	1.82(3)	2.799(4)	158(1)
N(2)–H(2NA)...O(4)	x,y,z	0.93(3)	2.23(3)	2.984(4)	137(1)
N(2)–H(2NB)...O(8)	-1-x,2-y,2-z	0.85(3)	1.86(3)	2.715(4)	173(1)
N(3)–H(3NA)...O(3)	-1-x,3-y,2-z	0.79(3)	2.12(3)	2.800(4)	145(1)
N(3)–H(3NB)...O(9)	-1-x,2-y,2-z	1.03(3)	1.73(3)	2.750(4)	171(1)
N(4)–H(4NA)...O(3)	-2-x,3-y,2-z	0.99(3)	1.69(3)	2.681(4)	174(1)
N(4)–H(4NB)...O(9)	-2-x,2-y,2-z	0.80(3)	2.04(3)	2.780(4)	153(1)
O(1W)–H(1WA)...O(1)	-2-x,3-y,2-z	0.66(3)	2.16(3)	2.786(4)	159(1)
O(1W)–H(1WB)...O(2W)	-1-x,2-y,2-z	1.05(3)	1.84(2)	2.888(4)	174(1)
O(2W)–H(2WA)...O(8)	x,y,z	0.76(3)	2.13(3)	2.843(4)	157(1)
O(2W)–H(2WB)...O(5)	-1-x,2-y,2-z	0.97(2)	2.01(3)	2.964(4)	164(1)

* Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов для O...H и N...H согласно [2] равны 2.45 Å и 2.64 Å.

Фрагменты O(1)P(1)C(1)P(2)O(4) и O(8)P(3)C(3)P(4)O(12) в ДЭОК имеют обычную для гем-дифосфоновых кислот практически плоскую W-образную конфигурацию: значения торсионных углов O(4)P(2)C(1)P(1), O(1)P(1)C(1)P(2) равны 161.6° и 172°, а O(8)P(3)C(3)P(4) и O(12)P(4)C(3)P(3) – 170.3° и 165.6°. Взаимная ориентация фосфонатных групп близка к заслоненной (рис. 2). Торсионные углы вдоль направлений P(1)–P(2) и P(3)–P(4) варьируются в интервале 6.0°–18.1°.

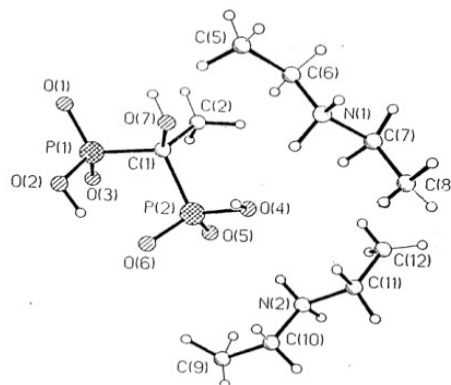


Рис. 2. Молекулярная структура моногидрата $\{1\text{-гидроксиэтан-1,1-дифосфonato(2-)}\}$ ди(диэтиламмония)

Длина связей P–C в двух независимых молекулах различны: P(1)–C(1) и P(3)–C(3) равны 1.820(4)Å, 1.822(4)Å, а P(2)–C(1) и P(4)–C(3) равны 1.860(4)Å и 1.862(4)Å. Аналогичная картина наблюдается и в кристаллической структуре [CaH₂Oedph]·2H₂O (1.8215(6)Å и 1.857(6)Å). В структуре [NH₂(CH₃)₂H₃Oedph]·H₂O, несмотря на различия в природе двух кислотных групп (фосфоновая и фосфонатная), длина связей P–C равна 1.842(2)Å. Следует отметить, что данная величина является средним арифметическим длин связей P–C в дианионах ДЭОК.

Величины длины связей N⁺–C в катионах диэтиламмония варьируются в интервале 1.473(6)–1.489(6)Å.

Анализ кристаллической упаковки ДЭОК показал, что дианионы (А) и (Б) в кристалле объединяются межмолекулярными водородными связями (№ 2, 3 и 6 в табл. 4) в H-связанный димер А···Б' (x, 5/2-y, 1/2-z) (рис. 3). Образованные А···Б' H-димерами вилочные водородные связи с диэтиламмониевыми катионами (N(3)H(3NA)···O(3)', N(4)H(4NA)···O(3)' и N(3)H(3NB)···O(9)", N(4)H(4NB)···O(9)" (№12–14 в табл. 3) соединяют их в зигзагообразные анион-катионные цепи, вытянутые вдоль оси Z. Сольватные молекулы воды объединяют А···Б' H-димеры водородными связями в цепи А···Б'···O(2W)···O(1W)···А···Б' (№15–18 в табл. 3), вытянутые вдоль оси X, а H-связи O(13)–H(13)···O(1W) «сшивают» их (№5 в табл. 3) в ленты.

В результате пересекающиеся цепи А···Б'···N(3)···N(4)···А···Б' и ленты А···Б'···O(2W)···O(1W)···А···Б', а также водородные связи, образуемые атомами N(2) и N(1) диэтиламмониевых катионов (№ 7–10 в табл. 4), дополнительно «сшивающие» ленты и цепи, образуют трехмерный каркас H-связанных молекул (рис. 3).

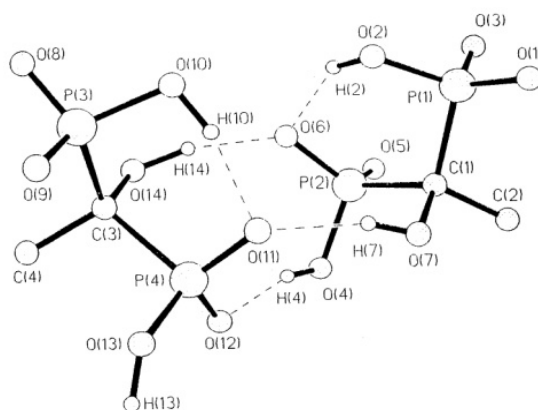


Рис. 3. Димерный цикл структуры моногидрата [1-гидроксиэтан-1,1-дифосфато(2-)] ди(диэтиламмония)

Резюме. Проведен синтез и рентгеноструктурное исследование моногидрата [1-гидроксиэтилидендифосфато(-2)] ди(диэтиламмония). Проведенное исследование показало, что в кристалле соединение ДЭОК имеет следующий состав: дианион [C(OH)(CH₃)(PO₃H)²⁻] (H₂Oedph²⁻), два катиона диэтиламмония и молекулу воды (две независимые структурные единицы в элементарной ячейке кристалла). Анализ упаковки молекул в кристалле показал, что диэтиламмониевые катионы имеют различные функции: образование анион-катионных цепей и «сшивание» цепей и лент, образуемых анионами и сольватными молекулами воды в трехмерный H-связанный каркас.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов, М. А. Взаимодействие борной и сульфаминовой кислот, бората меди с некоторыми фосфор- и азотсодержащими спиртами : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / М. А. Ершов. – М., 1995. – 23 с.
2. Зефилов, Ю. В. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии / Ю. В. Зефилов, П. М. Зоркий // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 5. – С. 446–461.
3. Сергиенко, В. С. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура калиевой соли диоксокомплекса молибдена (VI) с анионом ОЭДФК $K_6[Mo_2L_2]12H_2O$ / В. С. Сергиенко и др. // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т. 38. – № 8. – С. 1311.
4. Скворцов, В. Г. Синтез дигидраттетрааквабисмалондиамидсульфата меди (II), его структура и свойства / В. Г. Скворцов, М. А. Ершов, О. В. Кольцова, Ю. Ю. Пыльчикова, А. Ю. Леонтьева // Вестник Чувашского государственного педагогического университета имени И. Я. Яковлева. – 2012. – № 4 (72). – Ч. 1. – С. 102–108.
5. Цыпленкова, А. Ю. Исследование взаимодействия янтарной кислоты с моноэтаноламином / А. Ю. Цыпленкова, В. Г. Скворцов, О. В. Кольцова, Ю. Ю. Пыльчикова, М. А. Ершов // Вестник Чувашского государственного педагогического университета имени И. Я. Яковлева. – 2012. – № 2 (74). – С. 179–182.
6. Школьникова, Л. М. Кристаллическая и молекулярная структура дигидрата [1-оксиэтилидендифосфонато(1-)] рубидия] и дигидрата [1-оксиэтилидендифосфонато(1-)]цезия / Л. М. Школьникова, А. А. Масюк, Г. В. Полячук // Координационная химия. – 1989. – Т. 15. – № 6. – С. 747–756.
7. Школьникова, Л. М. Кристаллическая и молекулярная структура дигидрата [1-оксиэтилидендифосфоната (1-)] калия и дигидрата [1-оксиэтилидендифосфонато (1-)] аммония / Л. М. Школьникова, А. А. Масюк, Г. В. Полячук // Координационная химия. – 1989. – Т. 15. – № 4. – С. 486–495.
8. Школьникова, Л. М. Рентгеноструктурное исследование аммонийной соли ОЭДФ (I-III) $(NH_2Me_2)(H_3L)H_2O$ / Л. М. Школьникова, С. С. Согман, Е. Г. Афонин // Кристаллография. – 1991. – Т. 36. – Вып. 1. – С. 77–84.
9. Barnett, B. L. The Crystal and Iar Structures of $[Na_2(H_2Oedph)(H_2O)_2]2H_2O$ / B. L. Barnett, C. C. Stricland // Acta Crystallogr. – 1979. – V. 35B. – № 5. – P. 1212.
10. Uchtman, V. A. The Crystal and Iar Structures of Calcium Dihydrogen Ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate rate / V. A. Uchtman // Phys. Chem. – 1972. – V. 76. – P. 1304.
11. Uchtman, V. A. The Crystal and Iar Structures of Ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate rate / V. A. Uchtman // J. Phys. Chem. – 1972. – V. 76. – P. 1298.