

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.233.1; 547.233.3; 548.312.5

КОМПЛЕКСЫ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АМИНАМИ:
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ НИТРИЛОТРИАЦЕТАТА
2-АМИНИЙЭТАНОЛА И НИТРИЛОТРИАЦЕТАТА
БИС{2-АМИНИЙ-2-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ПРОПАН-1,3-ДИОЛА}© 2021 г. Р. В. Румянцев¹, Н. В. Золотарева¹, О. В. Новикова¹, Б. И. Петров¹,
Н. М. Лазарев¹, В. В. Семенов^{1,*}¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 23.06.2020 г.

После доработки 23.06.2020 г.

Принята к публикации 27.06.2020 г.

Нитрилотриуксусная кислота взаимодействует с 2-аминоэтанолом, 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диолом и 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламино), давая высокий выход солей: нитрилотриацетата 2-аминийэтанол $[\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2(\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n$, нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол} $\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3 \cdot 2\text{H}_3\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ и нитрилотриацетата 2,2'-(этилендиокси)-бис(этиламиния) $\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3 \cdot \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$. Представлены молекулярные структуры нитрилотриацетата 2-аминийэтанол и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол}. Молекулы нитрилотриуксусной кислоты в нитрилотриацетате 2-аминийэтанол благодаря водородным связям $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ между кислотными группами соседних молекул образуют полимерную цепочку. В свою очередь, в нитрилотриацетате бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол} молекулы нитрилотриуксусной кислоты не образуют полимерную цепь. В кристаллах обоих соединений многочисленные взаимодействия $\text{O} \cdots \text{H}$ связывают соседние молекулы в бесконечную 3D-сеть.

DOI: 10.31857/S002347612103022X

ВВЕДЕНИЕ

Органические амины различного строения широко представлены [1] в перечне фармацевтических препаратов. Перевод их в водорастворимое состояние достигается посредством реакций с протонными кислотами. Соли аминов широко используются в фармацевтической промышленности. N-карбоксиметил-трис(гидроксиметил)аминометан (трицин) $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ известен [2] как буфер в биохимических исследованиях и комплексообразователь для многих катионов металлов, а также как эффективная ловушка [3] гидроксильных радикалов. Его аналог — N-карбоксиэтил-трис(гидроксиметил)аминометан (гомотрицин) $(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}^-$ — используется [4] для связывания ионов TcO_4^{2-} с целью последующего введения в живой организм в качестве радиоактивной метки. Аминиевые производные триэтанолamina и 2-метилфеноксиуксусной кислоты $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+[\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COO}]^-$ — “крезацин” и “трекрезан” — [5] применяются в медицине и сельском хозяй-

стве. Известно несколько примеров приложений солей аминов в синтезе. Ряд ионных жидкостей синтезирован из триэтанолamina и карбоновых кислот [6, 7], из хлористоводородного диэтанолamina и хлоридов железа(III) и кобальта(II) [8]. Фторхромат триэтиламиния предложен в [9] в качестве мягкого, стабильного и дешевого окислителя на основе шестивалентного хрома. Синтезированы и изучены кристаллическая и молекулярная структура сульфата трис(гидроксиметил)аминийметана [10] $[(\text{HOCH}_2)_3\text{C}-\text{NH}_3]^+[\text{SO}_4]^{2-}$, моногидрата сульфита N-(гидроксиэтил)этилендиаминия [11] $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{SO}_3]^{2-}$, трис(2-гидроксиэтил)аминиевой соли янтарной кислоты [12] $2[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]^+[\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}]^{2-}$. Водорастворимые амины — 2-аминоэтанол, 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол и 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламин) — использовали в качестве промоторов растворимости в синтезах труднорастворимых координационных соединений марганца(II) [13], железа(III) [14], кобальта(II) [15] и цинка(II) [16] — стимуляторов роста растений.

Методы получения и свойства аминопроизводных простых протонных кислот хорошо изучены. В настоящей работе сообщается о способах получения и очистки методом перекристаллизации солей аминов нитрилотриуксусной кислоты $N(CH_2COOH)_3$ (НТА) — доступного и широко используемого комплексообразующего реагента, называемого также комплексоном-1 [17]. Представлены молекулярные структуры комплексов НТА с 2-аминоэтанолом и 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́лом. Исследованы основные геометрические характеристики, отвечающие межмолекулярным $O \cdots H$ -взаимодействиям в кристаллах этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа. ИК-спектры образцов соединений в виде суспензии в вазелиновом (область $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и фторированном ($4000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201. Для рентгеноструктурного анализа (РСА) кристаллографические данные нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́ла} получены на дифрактометре Bruker D8 Quest (графитовый монохроматор, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей проведено при помощи программы SAINT [18]. Программа SADABS [19] использована для введения поправок на поглощение. Структуры решены с использованием программы SHELXT [20] и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении смещений всех атомов, кроме водорода, с помощью программы SHELXL [21]. Атомы водорода H(1)—H(7) в нитрилотриацетате 2-аминийэтанола и H(1)—H(13) в нитрилотриацетате бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́ла} локализованы из разностного фурье-синтеза. Остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения с фиксированными позиционными параметрами (модель “наездника”). Уточнение проводили в изотропном приближении при фиксированных тепловых смещениях ($U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N, O)$). Основные кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента для нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́ла} приведены в табл. 1. Структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1983510 и 1983511 для нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́ла} соответственно).

Реактивы. В работе использовали: НТА квалификации Ч, ЛАБХИМ (Санкт-Петербург), ТУ 10329-74; 2-аминоэтанол квалификации Ч производства ООО “Синтез ОКА”, г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010; 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол [трис(гидроксиметил)аминометан], Reanal, Budapest; 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламин), Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Нитрилотриацетат 2-аминийэтанола. К суспензии 2.40 г (1.26×10^{-2} моль) НТА в 15 мл MeOH приливали раствор 1.54 г (2.52×10^{-2} моль) 2-аминоэтанола в 4 мл MeOH при перемешивании. Через 2 мин реакционная смесь потеряла текучесть из-за образования обильного белого творожистого осадка. После добавления 10 мл MeOH смесь размешивали, фильтровали, осадок промывали метанолом и нагревали в вакууме до 100°C . Получили 2.90 г (1.15×10^{-2} моль, 91%) нитрилотриацетата 2-аминийэтанола $\{[NH^+(CH_2COO^-)_2(CH_2COOH)] \cdot H_3N^+CH_2CH_2OH\}_n$ в виде белого мелкодисперсного порошка. Кристаллы для РСА получали из раствора в $MeOH$ с добавлением тетрагидрофурана (ТГФ). ИК-спектр: $3467, 3250, 3119, 3008, 1736, 1659, 1602, 1507, 1411, 1358, 1328, 1274, 1206, 1134, 1054, 997, 905, 833, 705, 687, 646, 598, 526, 458\text{ см}^{-1}$. В результате элементного анализа найдено: С 38.51 , Н $6.23\text{ мас. \%}$, $C_8H_{16}N_2O_7$. Вычислено: С 38.10 , Н $6.39\text{ мас. \%}$.

Нитрилотриацетат бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́ла}. Смешивали и растирали в ступке 2.00 г (1.05×10^{-2} моль) НТА и 2.53 г (2.09×10^{-2} моль) 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́ла. Полученную смесь присыпали мелкими порциями при перемешивании к 50 мл MeOH . Колбу нагревали, через 30 мин большая часть суспензии растворилась, еще через 30 мин образовался тяжелый крупнозернистый осадок. Смесь фильтровали, осадок промывали метанолом, сушили на воздухе. Получили 3.60 г (8.31×10^{-3} моль, 79%) нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-дио́ла} $NH^+(CH_2COO^-)_3 \cdot 2H_3N^+C(CH_2OH)_3$. Кристаллы для РСА получали при охлаждении насыщенного раствора соединения в $MeOH$. ИК-спектр: $3372, 3220, 3083, 3038, 2999, 2701, 2612, 2582, 2207, 1974, 1712, 1629, 1593, 1539, 1498, 1402, 1319, 1253, 1221, 1206, 1134, 1081, 1060, 1030, 973, 911, 744, 699, 684\text{ см}^{-1}$. В результате элементного анализа найдено: С 38.55 , Н $7.25\text{ мас. \%}$, $C_{14}H_{31}N_3O_{12}$. Вычислено: С 38.80 , Н $7.16\text{ мас. \%}$.

Нитрилотриацетат 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламина). К суспензии 2.00 г (1.05×10^{-2} моль) НТА в 30 мл MeOH приливали раствор 1.55 г (1.01×10^{-2} моль) 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламина) в 20 мл MeOH . Смесь слабо нагрелась, через 10 мин стала прозрачной, еще через 10 мин помутнела и через 5 мин загустела. Добавляли 10 мл

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристаллов нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}

Соединение	Нитрилотриацетат 2-аминийэтанола	Нитрилотриацетат бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}
Брутто-формула	$C_8H_{16}N_2O_7$	$C_{14}H_{31}N_3O_{12}$
<i>M</i>	252.23	433.42
Температура, К	298(2)	100(2)
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, $P\bar{1}$, 2	Моноклинная, $P2_1/n$, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.0434(2), 9.9734(5), 11.9952(6)	9.2950(3), 9.8870(4), 21.0680(8)
α , β , γ , град	71.134(2), 89.531(2), 81.026(2)	90, 96.913(1), 90
<i>V</i> , Å ³	563.38(5)	1922.1(1)
$\rho_{\text{выч}}$, Мг/м ³	1.487	1.498
μ , мм ⁻¹	0.131	0.131
Размер кристалла, мм	0.21 × 0.12 × 0.05	0.24 × 0.10 × 0.04
<i>F</i> (000)	268	928
θ , град	3.252–30.034	2.278–30.504
Число отражений: измер. (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} /независ. с $I > 2\sigma(I)$ (<i>N</i> ₂)	9149, 0.0227/3285	31947, 0.0621/5864
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0614/0.1479	0.0776/0.1072
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0506/0.1390	0.0476/0.0969
<i>S</i>	1.020	1.013
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	–0.310/0.368	–0.347/0.456

метанола, размешивали, фильтровали, осадок промывали метанолом, сушили, нагревая в вакууме до 100°C. Получили 2.80 г (8.26×10^{-3} моль, 78%) нитрилотриацетата 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламиния) $NH^+(CH_2COO^-)_3 \cdot H_3N^+CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N^+H_3$ в виде мягкого белого порошка. Перекристаллизацией из насыщенного раствора в метаноле получены мелкие кристаллы в виде тонких палочек. ИК-спектр: 3452, 3381, 3256, 3184 плечо (пл), 3059 пл, 3002, 2719, 2633, 2352, 2094, 1650, 1599, 1563 пл, 1534, 1414, 1364, 1331, 1313, 1271, 1218, 1191, 1155, 1119, 1057, 976, 914, 815, 705, 613, 532, 485 см⁻¹. В результате элементного анализа найдено: С 42.03, Н 7.26, N 11.93 мас. %, $C_{12}H_{25}N_3O_8$. Вычислено: С 42.46, Н 7.43, N 12.38 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

НТА быстро взаимодействовала с аминами, давая высокий выход солей: нитрилотриацетата 2-аминийэтанола $[NH^+(CH_2COO^-)_2(CH_2COOH) \cdot H_3N^+CH_2CH_2OH]_n$, нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} $NH^+(CH_2COO^-)_3 \cdot 2H_3N^+C(CH_2OH)_3$ и нитрилотриацетата 2,2'-(этилендиокси)-бис(этиламиния) $NH^+(CH_2COO^-)_3 \cdot H_3N^+CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N^+H_3$. Соединения выкристаллизовывались из пересыщенных водных растворов в виде длин-

ных игл, заключенных в смолу, от которой их не удалось отделить. Реакция в среде метанола приводила к образованию обильного осадка. Фильтрование и сушка в вакууме давали белый мелко-дисперсный порошок. Из насыщенных растворов в метаноле или в метаноле–ТГФ при охлаждении были получены образцы кристаллов нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} для РСА. Стехиометрия соединений оказалась различной. НТА присоединяла одну молекулу 2-аминоэтанола, две молекулы 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола и одну молекулу дифункционального 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламина).

Рентгеноструктурные исследования показали, что молекулы НТА в нитрилотриацетате 2-аминийэтанола благодаря водородным связям $O \cdots H \cdots O$ между кислотными группами соседних молекул образуют бесконечную полимерную цепочку (рис. 1б). Один из атомов водорода этих двух –COOH-групп мигрирует к атому азота НТА. Третья кислотная группа остается в боковой цепи и находится в форме карбоксилат-аниона за счет передачи протона атому азота 2-аминоэтанола (рис. 1а). Таким образом, оба атома азота в структуре существуют в форме H_3N^+ и образуют цвиттер-ионы. Расстояния C(2)–O(1) и C(4)–O(3) в нитрилотриацетате 2-аминийэтанола, которые

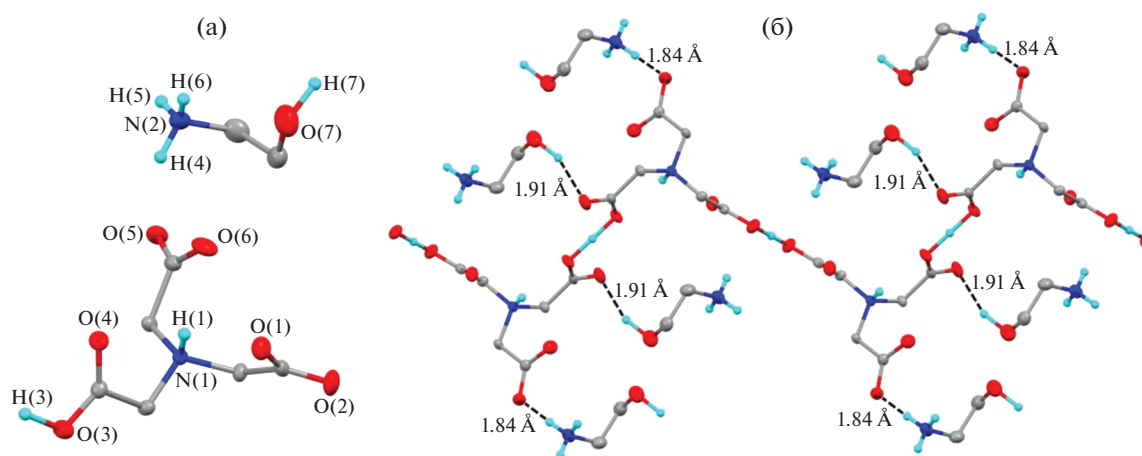


Рис. 1. Независимая часть (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) нитрилотриацетата (2-аминийэтанола) $[\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2(\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n$. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Основные расстояния: O(1)–C(2) 1.285(2), O(2)–C(2) 1.221(2), O(3)–C(4) 1.277(2), O(4)–C(4) 1.223(2), O(5)–C(6) 1.257(2), O(6)–C(6) 1.241(2), O(7)–C(8) 1.414(3), N(1)–C(1) 1.495(2), N(1)–C(3) 1.486(2), N(1)–C(5) 1.494(2), N(2)–C(7) 1.476(3) Å.

непосредственно формируют полимерную цепь, несколько длиннее (1.285(2) и 1.277(2) Å), чем C(2)=O(2) и C(4)=O(4) соответствующих карбоксильных групп (1.221(2) и 1.223(2) Å). В свою очередь, расстояния C(6)–O(5) и C(6)–O(6) третьей карбоксильной группы в нитрилотриацетате 2-аминийэтанола в значительной степени выровнены между собой, а их значения являются промежуточными (1.257(2) и 1.241(2) Å). Такое выравнивание длин связей C–O характерно для карбоксилат-анионов [22–24].

Атом водорода H(4) NH_3 -группы 2-аминоэтанола образует водородную связь с атомом кислорода O(5) карбоксилат-аниона. Атом водорода H(7) спиртовой группы этой же молекулы 2-аминоэтанола образует водородную связь с кислотным фрагментом соседней полимерной цепи НТА. Расстояния O(5)···H(4) и O(2)···H(7) составляют 1.84(3) и 1.91(3) Å соответственно. Отметим, что оба эти значения попадают в разряд так называемых “сокращенных контактов” [25]. Таким образом, между атомами кислорода и водорода соседних молекул существует специфическое взаимодействие, которое, как правило, существенно сильнее обычных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий межмолекулярные “сокращенные контакты”, представлен на рис. 1б. Также в кристалле нитрилотриацетата 2-аминийэтанола наблюдаются два укороченных (N–H···O), одно (O–H···O) и пять (C–H···O) межмолекулярных расстояний. Геометрия указанных фрагментов приведена в табл. 2 и позволяет предположить [26–29] помимо двух сильных специфических взаимодействий наличие восьми более слабых контактов O···H. За счет таких межмоле-

кулярных O···H-взаимодействий в кристаллах нитрилотриацетата 2-аминийэтанола молекулы 2-аминоэтанола связывают полимерные цепочки НТА в бесконечные 3D-сети.

ИК-спектр нитрилотриацетата 2-аминийэтанола согласуется с представленной структурой (рис. 2). Широкая интенсивная полоса поглощения 3300–2800 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями связей O–H в димерах кислоты – C(O)O–H···O–CO–, образующих основную полимерную цепь, и колебаниями связей N–H положительно заряженных групп $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2$ –. На фоне этой широкой полосы проявляются три более узких интенсивных пика 3467, 3250, 3110 cm^{-1} , которые следует отнести к колебаниям связей O–H в спиртовых группировках 2-аминоэтанола двух типов: –O– $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ –H и $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ –H···O $^-$. Составная мультиплетная полоса в области 2800–2000 cm^{-1} подтверждает наличие соли первичного амина $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2$ –. В области 1800–1400 cm^{-1} проявляются две полосы карбоксилатного аниона при 1602 и 1411 cm^{-1} и две полосы 1736 и 1659 cm^{-1} валентных колебаний группы C=O. Полоса средней интенсивности 1507 cm^{-1} может быть обусловлена деформационными колебаниями связей N–H группы $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2$ –.

НТА присоединяла две молекулы 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола с образованием нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} (рис. 3а). В отличие от структуры нитрилотриацетата 2-аминийэтанола молекулы НТА в нитрилотриацетате бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} не образуют полимерной цепи. Атомы водорода двух кислотных групп НТА мигрируют к атомам азота

2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола. Третья оставшаяся кислотная группа передает атом водорода атому азота НТА. Благодаря такому перераспределению протонов в кристалле структура нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} может быть представлена в виде $\{HN^+(CH_2COO^-)_3\} \cdot 2\{H_3N^+C(CH_2OH)_3\}$. Все три кислотные группы находятся в анионной форме, а расстояния C—O в них в значительной степени выровнены (1.242(2)–1.263(2) Å). Такие значения согласуются со структурой нитрилотриацетата 2-аминийэтанола и ранее опубликованными структурами с карбоксилат-анионами [22–24]. Отметим, что одна из молекул 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола локализована в кристалле таким образом, что образует с молекулой НТА сразу два сокращенных O…H-контакта. Расстояние между атомом водорода аммонийного фрагмента Н(5) и атомом кислорода О(2) составляет 1.88(2) Å, а между гидроксильным атомом водорода Н(2) и кислородом О(1) той же кислотной группы НТА – 1.86(2) Å. Один из атомов кислорода этой группы также взаимодействует с гидроксильным атомом водорода другой молекулы 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола: расстояние О(2)…Н(10) составляет 1.90(2) Å. Две другие кислотные группы НТА также образуют O…H-связи с двумя или тремя молекулами 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола (рис. 36). Расстояния О(4)…Н(6), О(4)…Н(8), О(5)…Н(3), О(5)…Н(7) и О(6)…Н(11) составляют 1.86(2), 1.88(2), 1.87(2), 1.94(2) и 2.00(2) Å соответственно. Еще образуются две связи О–Н…О и одна N–H…O между атомами водорода 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола и соседними молекулами амина: О(7)…Н(9) (1.89(2) Å), О(11)…Н(4) (1.90(2) Å) и О(8)…Н(13) (2.03(2) Å). Все эти расстояния также относятся к категории “сокращенных контактов” [25] и свидетельствуют о наличии в кристалле нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} 11 специфических межмолекулярных взаимодействий. Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий все межмолекулярные “сокращенные контакты”, представлен на рис. 36. Так же как и в случае нитрилотриацетата 2-аминийэтанола, в кристалле нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} дополнительно наблюдаются более слабые межмолекулярные взаимодействия N–H…O, O–H…O и C–H…O. Исследование геометрии указанных фрагментов (табл. 2) позволяет предположить [26–30] наличие в структуре дополнительно трех N–H…O-, одного O–H…O- и семи C–H…O-контактов. За счет реализации таких взаимодействий соседние молекулы в кристалле нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}, как и в кристалле нитрилотриацетата 2-аминийэтанола, формируют бесконечную 3D-сеть.

Таблица 2. Геометрические характеристики, соответствующие взаимодействиям C–H…O, N–H…O и O–H…O в структурах нитрилотриацетата (2-аминийэтанола) и нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}

$D-H\cdots O$	$D-H$, Å	$H\cdots O$, Å	$D\cdots O$, Å	$\angle DHO$, град
Нитрилотриацетат (2-аминийэтанола)				
O(1)–H(2)…O(1A)	1.236(1)	1.236(1)	2.473(2)	180
N(2)–H(4)…O(5)	0.97(3)	1.84(3)	2.788(2)	168(2)
O(7)–H(7)…O(2A)	1.14(3)	1.91(3)	2.941(2)	148(2)
N(2)–H(6)…O(5A)	0.93(3)	2.21(3)	3.123(2)	168(2)
N(2)–H(5)…O(4A)	0.80(3)	2.44(2)	2.964(2)	124(2)
O(3)–H(3)…O(4A)	1.22(1)	2.48(1)	3.204(2)	116(1)
C(5)–H(5B)…O(6A)	0.97	2.24	3.063(2)	142
C(3)–H(3A)…O(2A)	0.97	2.32	3.272(2)	167
C(1)–H(1A)…O(7A)	0.97	2.46	3.395(2)	163
C(5)–H(5A)…O(5A)	0.97	2.46	3.411(2)	168
C(8)–H(8A)…O(6A)	0.97	2.53	3.380(2)	147
Нитрилотриацетат бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола}				
O(7)–H(2)…O(1)	0.85(2)	1.86(2)	2.694(2)	167(2)
N(2)–H(6)…O(4A)	0.90(2)	1.86(2)	2.753(2)	173(2)
O(8)–H(3)…O(5A)	0.85(2)	1.87(2)	2.716(2)	178(2)
O(10)–H(8)…O(4)	0.85(2)	1.88(2)	2.701(2)	163(2)
N(2)–H(5)…O(2)	0.93(2)	1.88(2)	2.811(2)	176(2)
O(11)–H(9)…O(7A)	0.84(2)	1.89(2)	2.710(2)	166(2)
O(9)–H(4)…O(11A)	0.84(2)	1.90(2)	2.742(2)	178(2)
O(12)–H(10)…O(2A)	0.87(2)	1.90(2)	2.760(2)	171(2)
N(2)–H(7)…O(5A)	0.93(2)	1.94(2)	2.859(2)	171(2)
N(3)–H(11)…O(6A)	0.94(2)	2.00(2)	2.890(2)	159(2)
N(3)–H(13)…O(8A)	0.90(2)	2.03(2)	2.901(2)	165(2)
N(3)–H(12)…O(7A)	0.92(2)	2.43(2)	3.123(2)	132(2)
N(3)–H(12)…O(1A)	0.92(2)	2.48(2)	3.172(2)	132(2)
N(3)–H(11)…O(3A)	0.94(2)	2.54(2)	2.963(2)	108(2)
O(10)–H(8)…O(3)	0.85(2)	2.56(2)	3.233(2)	137(2)
C(1)–H(1A)…O(10A)	0.99	2.18	3.148(2)	165
C(5)–H(5B)…O(3A)	0.99	2.38	3.311(2)	157
C(1)–H(1B)…O(12A)	0.99	2.42	3.031(2)	119
C(5)–H(5A)…O(12A)	0.99	2.43	3.401(2)	167
C(9)–H(9B)…O(9A)	0.99	2.48	3.328(2)	143
C(3)–H(3A)…O(9A)	0.99	2.58	3.447(2)	147
C(8)–H(8A)…O(3A)	0.99	2.58	3.559(2)	168

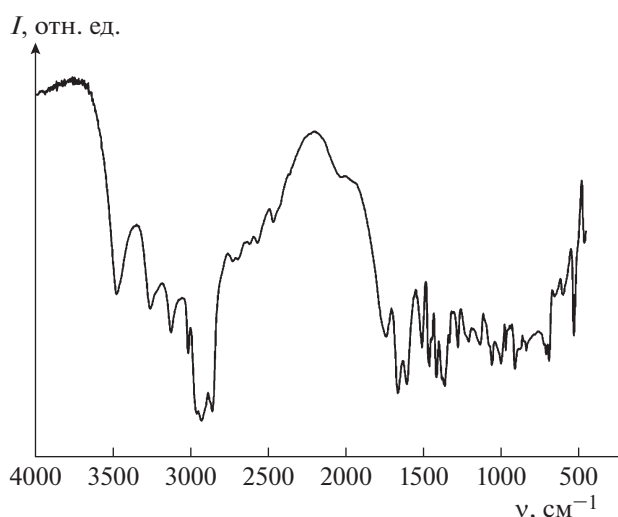


Рис. 2. ИК-спектр координационного полимера нитрилотриацетата 2-аминийэтанола $[\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n$.

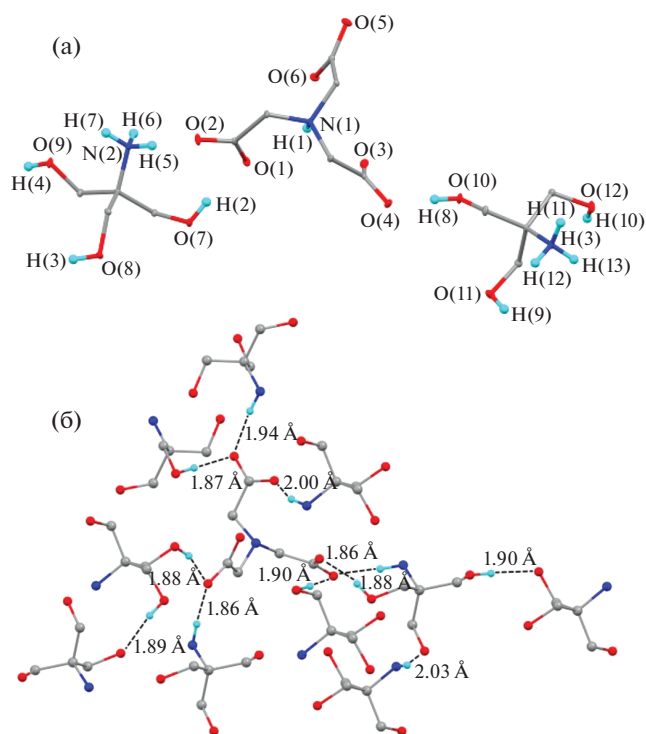


Рис. 3. Независимая часть (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) нитрилотриацетата бис{2-аминий-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола} $\{\text{HN}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3 \cdot 2\{\text{H}_3\text{N}^+\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}$. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Основные расстояния: O(1)–C(2) 1.255(2), O(2)–C(2) 1.258(2), O(3)–C(4) 1.242(2), O(4)–C(4) 1.263(2), O(5)–C(6) 1.255(2), O(6)–C(6) 1.251(2), O(7)–C(8) 1.422(2), O(8)–C(9) 1.423(2), O(9)–C(10) 1.415(2), O(10)–C(12) 1.410(2), O(11)–C(13) 1.423(2), O(12)–C(14) 1.416(2), N(1)–C(1) 1.485(2), N(1)–C(3) 1.486(2), N(1)–C(5) 1.493(2), N(2)–C(7) 1.500(2), N(3)–C(11) 1.510(2) Å.

Нитрилотриацетат 2,2'-(этилендиокси)бис(этиламиния) выпадал из раствора в виде очень мелких продолговатых кристаллов, не пригодных для проведения РСА. По данным элементного анализа соотношение НТА: амин составляло 1 : 1.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.8 “Химия функциональных материалов”, рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62120X0040). Работа поддержана Президиумом РАН (Программа № 35 “Научные основы создания новых функциональных материалов”). Монокристалльные рентгеноструктурные исследования соединений проведены в рамках госзадания (Тема № 44.2, рег. № AAAA-A16-116122110053-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Граник В.Г. Основы медицинской химии. М.: Вузовская книга, 2006. 383 с.
2. Пестов А.В., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Ятлук Ю.Г. // Координац. химия. 2008. Т. 34. С. 3.
3. Silva M.R., Paixao J.A., Beja A.M., da Veiga L.A. // Acta Cryst. C. 2001. V. 57. P. 421. <https://doi.org/10.1107/S0108270100020266/bj1011-sup1.cif>
4. Bridger et al. Eur. Pat. 569132 A1. // Chem. Abstr. 1994. V. 120. 49593f.
5. Воронков М.Г., Расулов М.М. // Хим.-фарм. журн. 2007. Т. 41. С. 1.
6. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 807.
7. Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В., Кочина Т.А. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. С. 496.
8. Захаров М.А., Филатова Ю.В., Быков М.А. и др. // Координац. химия. 2020. Т. 46. С. 249. <https://doi.org/10.31857/S0132344X20040076>
9. Ghammaty Sh., Haskemzadeh A., Mazareey M. // Журн. орган. химии. 2005. Т. 41. С. 1790.
10. Хома Р.Е., Гельмбольт В.О., Шишкин О.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 60. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14010061>
11. Хома Р.Е., Гельмбольт В.О., Шишкин О.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 716.
12. Логинов С.В., Даин И.А., Рыбаков В.Б. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 65.
13. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 336.
14. Золотарева Н.В., Семенов В.В., Петров Б.И. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. С. 1985.

15. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Лазарев Н.М. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 97.
16. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Агрохимия. 2020. № 2. С. 51.
<https://doi.org/10.31857/S000218812002012X>
17. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
18. SAINT, Data Reduction and Correction Program, Bruker AXS, Madison, WI, 2014.
19. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
20. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
21. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. Janczak J. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1182. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.027>
23. Zakharov B.A., Tumanov N.A., Boldyreva E.V. // Cryst. Eng. Commun. 2015. V. 17. P. 2074.
<https://doi.org/10.1039/C4CE02550D>
24. Kraus T., Budesinsky P., Cisarova I., Zavada J. // Angew.Chem. 2002. B. 41. S. 1715.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10<1715:AID-ANIE1715>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1715:AID-ANIE1715>3.0.CO;2-K)
25. Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 446.
26. Sarkhel S., Desiraju G.R. // Proteins. 2004. V. 54. P. 247.
<https://doi.org/10.1002/prot.10567>
27. Krishnamohan Sharma C.V., Panneerselvam K., Pilati T., Desiraju G.R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1993. P. 2209.
<https://doi.org/10.1039/P29930002209>
28. Grabowski S.J. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 10153.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)00607-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)00607-3)
29. Lo Presti L., Soave R., Destro R. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 6405.
<https://doi.org/10.1021/jp056823y>
30. Steiner T., Saenger W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10146.
<https://doi.org/10.1021/ja00052a009>