

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1-32-304-2; 547.233.1; 547.233.3; 547.233.4; 547.304.2; 547.415; 548.537

КОМПЛЕКСЫ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АМИНАМИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА БИС(МОНОЭТАНОЛАМИНИЯ) И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА БИС[ТРИ(ГИДРОКСИМЕТИЛ)МЕТАНАМИНИЯ] ТРИГИДРАТА

© 2023 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, О. В. Новикова¹, Б. И. Петров¹, Н. М. Лазарев¹,
Г. К. Фукин¹, А. В. Черкасов¹, Е. Н. Разов²

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота H_4L присоединяет две молекулы одноосновного амина, давая соответствующие соли: этилендиаминтетраацетаты бис(моноэтанолamina) $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NCH_2CH_2OH$, три(гидроксиметил)метанаминия $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$, диэтиламиния $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$, трет-бутиламиния $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$, триэтанолamina $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$. Двухосновные гексаметилен-1,6-диамин, триэтилендиамин и тетраметилэтилендиамин образуют аддукты 1 : 1: $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3(CH_2)_6NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_2NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH_3^+ \cdot H_2O$ и $H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$. Представлены молекулярные структуры этилендиаминтетраацетата бис(моноэтанолamina) и этилендиаминтетраацетата бис[три(гидроксиметил)метанаминия] тригидрата.

DOI: 10.31857/S0023476123020145, EDN: BSGBEV

ВВЕДЕНИЕ

Аминиевые соли протонных кислот используются в качестве фармацевтических и агрохимических [1] препаратов, ионных жидкостей [2, 3], в процессах очистки нефти [4]. Наибольшее количество практических приложений [5] нашли аминоспирты: моно-, ди- и триэтанолamines. Моноэтаноламин связывает кислотные примеси в нефти [4] и предотвращает процессы коррозии стали при транспортировке, используется для выделения углекислого газа [6] из отходящих топливных газов. Триэтаноламин образует целый класс координационных соединений — атранов с трансаннулярной связью между атомом азота и гетероэлемента [1, 7], многие из которых [1, 8, 9] обладают высокой биологической активностью.

Компоненты фармацевтических препаратов должны обладать высокой степенью чистоты. В связи с этим разработка методов их очистки представляется весьма актуальной задачей. В настоящем сообщении представлены методы синтеза девяти аминиевых солей этилендиаминтет-

рауксусной кислоты, предложены способы их очистки перекристаллизацией из органических растворителей. Синтезированные и очищенные соединения охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-, масс-спектрологии, элементного, рентгенофазового (РФА), термогравиметрического анализов (ТГА), оптической и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), для двух кристаллов выполнен рентгеноструктурный анализ (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа

ИК- и ЯМР-спектроскопия. ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область 1400–400 cm^{-1}) и фторированном (4000–1400 cm^{-1}) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201 (Россия), спектры ЯМР 1H и ^{13}C — на ЯМР-спектрометре AvanceNEO 300 (BrukerAvanceIII 400) (ФРГ) в D_2O .

Элементный анализ. Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе VarioELcube (Elementar Analysen System GmbH) (ФРГ) в конфигурации CHNS, газ-носитель — гелий марки 6.0.

Микроскопия. Оптическая микроскопия выполнена на микроскопе Микромед 3 производства “Нингбо Шепт Хенг Оптик энд Электроникс Ко., ЛТД” с цифровой камерой TourCam14MP (КНР); электронная микроскопия — на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II (Чешская Республика). Микрорельеф исследовали при увеличениях от $\times 500$ до $\times 50\,000$. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

Рентгенофазовый анализ. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Япония).

Масс-спектрометрия. Масс-спектры измерены на хромато-масс-спектрометре PolarisQ с хроматографом TraceGC Ultra (США).

Термический анализ. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO (Швейцария), скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорость подачи аргона — $20\text{ мл}/\text{мин}$. Измерения проводили в температурном интервале от $+25$ до $+500^\circ\text{C}$.

Рентгеноструктурный анализ бесцветных прозрачных монокристаллических образцов **I** ($0.30 \times 0.12 \times 0.12\text{ мм}$) и **II** ($0.52 \times 0.14 \times 0.09\text{ мм}$) выполнен на дифрактометре Bruker D8 Quest (ФРГ) (MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $T = 100.0(2)\text{ К}$). Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [10], SADABS [11] и SHELX [12].

Соединение **I** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$, $2\text{C}_2\text{H}_8\text{NO}$) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ ($a = 11.0592(5)$, $b = 5.1727(3)$, $c = 17.0128(8)\text{ \AA}$, $\beta = 100.072(2)^\circ$, $V = 958.23(8)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{расч}} = 1.436\text{ г}/\text{см}^3$, $\mu = 0.122\text{ мм}^{-1}$). Измерено 12277 отражений ($\theta = 27.89^\circ$), 2287 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.0671$) были использованы для решения структуры и последующего уточнения 188 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы были найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены изотропно. После финального уточнения $wR_2 = 0.0935$ и $S(F^2) = 1.030$ для всех отражений ($R_1 = 0.0371$ для всех 1849 отражений, удовлетворяющих условию

$F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.35/-0.22\text{ э}/\text{\AA}^3$.

Соединение **II** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$, $2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_3$, $3\text{H}_2\text{O}$) кристаллизуется в пр. гр. $P2_1/c$ ($a = 10.2658(5)$, $b = 21.9583(12)$, $c = 11.7248(6)\text{ \AA}$, $\beta = 91.272(2)^\circ$, $V = 2642.3(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{расч}} = 1.480\text{ г}/\text{см}^3$, $\mu = 0.131\text{ мм}^{-1}$). Измерено 33069 отражений ($\theta = 27.88^\circ$), 6296 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0.1011$) были использованы для решения структуры и последующего уточнения 527 параметров полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы были найдены из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены изотропно. После финального уточнения $wR_2 = 0.0962$ и $S(F^2) = 1.052$ для всех отражений ($R_1 = 0.0464$ для всех 4572 отражений, удовлетворяющих условию $F^2 > 2\sigma(F^2)$). Остаточные максимум и минимум электронной плотности составили $0.33/-0.30\text{ э}/\text{\AA}^3$.

Структуры **I** и **II** депонированы в Кембриджский банк структурных данных под номерами CCDC 2144221 (**I**), 2172960 (**II**) и доступны по адресу ccdc.cam.ac.uk/structures.

Синтез

Реактивы. Этилендиаминтетрауксусную кислоту получали обработкой динатриевой соли (трилона-Б) серной кислотой, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 110°C . В работе использовали моноэтаноламин (2-аминоэтанол) квалификации “ч” производства ООО “СинтезОКА”, г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010; триэтанолламин квалификации “ч” производства ООО “Синтез ОКА”, г. Дзержинск, ТУ 2423-005-78722668-2010, АО “ЭКОС-1”; трет-бутиламин ТУ 6-09-06-490-75 и гексаметилен-1,6-диамин, “ч”, ТУ 6-09-36-73, Ереванский завод химреактивов; 2,2'(этилендиоксин)бис(этиламин) Fluka; тетраметилэтилендиамин и 1,4-диазабицикло [2, 2, 2]октан, Sigma-Aldrich Chemie GmbH.

Этилендиаминтетраацетат бис(моноэтаноламина) (I). К суспензии 2.0 г (6.89×10^{-3} моль) ЭДТА в 50 мл метанола прибавляли по каплям при перемешивании раствор 0.84 г (1.38×10^{-2} моль) моноэтаноламина в 10 мл метанола. В течение 1 ч суспензия ЭДТА растворила, после чего началось накопление нового осадка. Через 12 ч смесь фильтровали, осадок сушили на воздухе. Получили 1.60 г белого порошка, из которого кристаллизацией из горячего метанола выделили 1.40 г (3.38×10^{-3} моль, 49%) этилендиаминтетраацетата бис(моноэтаноламина) $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Найдено: С 40.17 , Н 7.46 , N $13.39\text{ мас. \%}$.

$C_{14}H_{30}N_4O_{10}$. Вычислено: С 40.56, Н 7.30, N 13.52 мас. %. ИК-спектр: 3238, 3110, 3005, 2770, 2636, 2529, 2487, 2380, 2106, 1621, 1629, 1578, 1513, 1456, 1402, 1376, 1358, 1328, 1304, 1271, 1227, 1197, 1140, 1066, 1012, 973, 914, 851, 807, 678, 628, 592, 565, 494 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$ (II). К суспензии 2.00 г (6.89×10^{-3} моль) ЭДТА в 20 мл H_2O прибавляли по каплям при перемешивании раствор 1.67 г (1.38×10^{-2} моль) три(гидроксиметил)метанамина в 10 мл H_2O . Через 5 мин суспензия ЭДТА растворилась. Прозрачный раствор оставляли в открытом широком бюксе. Через 5 сут его объем уменьшился в 4 раза, вязкость увеличилась. Раствор смешивали с 15 мл диоксана. Через 24 ч выпавший осадок фильтровали, промывали ацетоном, растворители удаляли в вакууме. Получили 3.07 г (5.21×10^{-3} моль, 75%) этилендиаминтетраацетата бис(тригидроксиметил)метанамина тригидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$ в виде белого мягкого порошка. Найдено: С 36.56, Н 8.25, N 9.41 мас. %.

$C_{18}H_{44}N_4O_{17}$. Вычислено: С 36.73, Н 7.54, N 9.52 мас. %. ИК-спектр: 3390, 3273, 3220, 1706, 1638, 1611, 1534, 1459, 1393, 1346, 1322, 1200, 1075, 1057, 956, 917, 860, 810, 720, 702, 631 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O): 3.54 с. (4Н, $-CH_2N$), 3.60 с. (12Н, CH_2OH), 3.78 с. (8Н, $CH_2C(O)O-$); ^{13}C : 51.51 с. (2С, CH_2N), 57.91 с. (4С, $CH_2C(O)O$), 59.47 с. (6С, CH_2OH), 61.56 (2С, $-C(CH_2-)$), 170.78 (4С, $-C(O)O$). Кристаллы для РСА получали из пересыщенного раствора в этиловом спирте.

Этилендиаминтетраацетат бис(диэтиламина) гидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$ (III) получили из ЭДТА и диэтиламина, перекристаллизовали из смеси метанол–ацетон. Найдено: С 47.68, Н 8.73, N 12.24 мас. %.

$C_{18}H_{40}N_4O_9$. Вычислено: С 47.36, Н 8.83, N 12.27 мас. %. ИК-спектр: 3464, 3437, 3381, 3020, 2853, 2824, 2776, 2743, 2514, 2493, 2469, 2412, 2371, 2308, 2183, 1930, 1712, 1632, 1456, 1396, 1361, 1227, 1212, 1194, 1090, 1066, 1051, 970, 956, 920, 848, 807, 681, 625, 568, 491, 452 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 1.13 т. ($J = 7.3$ Гц, 12 Н, CH_3), 2.93 кв. ($J = 7.2$ Гц, 8Н, $-CH_2-NH_2^+$), 3.54 с. (4Н, CH_2-N), 3.76 с. (8Н, $CH_2C(O)$). ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 10.47 (4С, CH_3), 42.13 (4С, $+NCH_2CH_3$), 51.45 с. (2С, CH_2N), 57.96 с. (4С, $CH_2C(O)$), 170.33 с. (4С, $C(O)O$). Масс-спектр, м/э: 58, 74 (100%), 81, 99, 121, 143, 149, 170, 178, 185, 187, 217, 255, 285, 313, 353, 368, 395, 423.

Этилендиаминтетраацетат бис(трет-бутиламина) пентагидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$ (IV) получили из ЭДТА и трет-бутиламина, перекри-

сталлизовали из раствора в метаноле. Найдено: С 40.90, Н 8.92, N 10.23 мас. %.

$C_{18}H_{48}N_4O_{13}$. Вычислено: С 40.90, Н 9.15, N 10.60 мас. %. ИК-спектр: 3562, 3437 пл, 3306, 3050, 2734, 2636, 2555, 2171, 2028, 1691, 1623, 1560, 1349, 1289, 1230, 1212, 1191, 1087, 950, 905, 854, 804, 711, 681, 631, 604, 544, 497, 482 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат бис(триэтанолamina) гидрат $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ (V) получили из ЭДТА и триэтанолamina, перекристаллизовали из раствора в метаноле. Найдено: С 45.06, Н 8.10, N 9.53 мас. %.

$C_{22}H_{46}N_4O_{14}$. Вычислено: С 44.74, Н 7.85, N 9.49 мас. %. ИК-спектр: 3416, 3127, 3104, 3008, 2776, 2675, 1662, 1635, 1459, 1396, 1379, 1352, 1319, 1298, 1215, 1194, 1099, 1063, 1033, 1009, 956, 914, 854, 810, 675, 631, 568, 521, 482 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 3.35–3.39 м. (12Н, $-CH_2-$), 3.55 с. (4Н, $-CH_2-$, ЭДТА), 3.78 с. (8Н, $CH_2-C(O)$, ЭДТА), 3.83–3.86 м. (12Н, CH_2-O , ТЭА). ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 51.66 (6С, $-CH_2-$, ТЭА), 55.09 (6С, CH_2CH_2OH), 55.35 (2С, CH_2N^+), 57.91 (6С, CH_2OH), 170.50 (4С, COO^-). Соединение растворяется в этиленхлоргидрине, плохо растворяется в метаноле, диоксане, диметоксиэтаноле, умеренно растворяется в этиловом спирте, ацетонитриле и диметилсульфоксиде. По данным РСА кристаллы, выделенные из этиленхлоргидрина, представляли собой хлорид триэтанолamina $Cl^- + HN(CH_2CH_2OH)_3$.

Этилендиаминтетраацетат гексаметилен-1,6-диаминия $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3(CH_2)_6NH_3^+$ (VI) получили из ЭДТА и гексаметилен-1,6-диаминия, перекристаллизовали из раствора в метаноле. Найдено: С 47.55, Н 8.18, N 13.81 мас. %.

$C_{16}H_{32}N_4O_8$. Вычислено: С 47.03, Н 7.90, N 13.72 мас. %. ИК-спектр: 3446, 3351, 3053, 2657, 2564, 2180, 1638, 1575, 1519, 1462, 1393, 1316, 1250, 1131, 1104, 1072, 1030, 1000, 961, 914, 899, 836, 798, 723, 625, 547, 524, 473 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламина) гидрат $H_2L^{2-} \cdot ^+NH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_3^+$ (VII) получили из ЭДТА и 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламина), перекристаллизовали из раствора в метаноле–диметилсульфоксиде. Найдено: С 42.93, Н 7.89, N 12.81 мас. %.

$C_{16}H_{32}N_4O_{10}$. Вычислено: С 43.62, Н 7.33, N 12.72 мас. %. ИК-спектр: 3390, 3273, 3062, 2725, 2636, 2561, 2150, 1632, 1566, 1539, 1459, 1402, 1376, 1328, 1253, 1119, 1063, 1003, 991, 926, 905, 720, 628, 565, 535 cm^{-1} .

Этилендиаминтетраацетат триэтилендиаминия гидрат $H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH^+ \cdot H_2O$ (VIII) получили из ЭДТА и ДАБКО, перекристаллизовали

из смеси растворителей метанол–толуол. Найдено: С 45.47, Н 7.18, N 12.92 мас. %.

$C_{16}H_{30}N_4O_9$. Вычислено: С 45.49, Н 7.16, N 13.26 мас. %. ИК-спектр: 3408, 3235, 3038, 2996, 2317, 1629, 1399, 1346, 1295, 1227, 1200, 1090, 1063, 976, 950, 911, 857, 798, 693, 634, 565, 497 cm^{-1} .

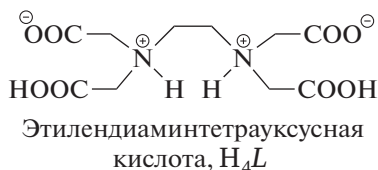
Этилендиаминтетраацетат тетраметилэтилендиаминия $H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$ (IX) получили из ЭДТА и тетраметилэтилендиамина, перекристаллизовали из смеси растворителей метанол–ацетон. Найдено: С 46.51, Н 7.56, N 13.18 мас. %.

$C_{16}H_{32}N_4O_8$. Вычислено: С 47.05, Н 7.90, N 13.72 мас. %. ИК-спектр: 3402, 3098, 3020, 2669, 2374, 1909, 1715, 1623, 1495, 1459, 1495, 1388, 1376, 1352, 1310, 1206, 1134, 1093, 985, 908, 875, 848, 810, 735, 693, 631, 589, 521, 491, 458 cm^{-1} . ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 2.84 с. (12H, CH_3), 3.51 с. (4H, $-CH_2-$, ТМЕДА), 3.52 с. (4H, $-CH_2-$, ТМЕДА), 3.77 с. (8H, $CH_2C(O)O$). ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , м.д.): 43.30 с. (4C, CH_3), 50.93 с. (2C, $\underline{CH_2}-NH^+(CH_3)_2$), 51.71 с. (2C, CH_2N^+), 58.26 с. (4C, $\underline{CH_2}-C(O)$), 170.75 с. (4C, $C(O)O$).

Соединение растворяется в этиленхлоргидрине, не растворяется в этилацетате, плохо растворяется в диоксане, ацетонитриле, *n*-бутиловом спирте. Крупные кристаллы получали добавлением диоксана к раствору в этиленхлоргидрине. По данным РСА они представляли собой гидрохлорид тетраметилэтилендиаминия $Cl^- \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В [13] были представлены результаты исследования синтеза и свойств аминиевых производных нитрилтриуксусной кислоты $N(CH_2COOH)_3$ (НТА, комплексон-1). В настоящем сообщении показаны методы получения и условия перекристаллизации соединений аминов с этилендиаминтетрауксусной кислотой H_4L (ЭДТА, комплексон-2).



В синтезах использованы следующие амины:

Моноэтаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH$	МЭА
Три(гидрокси-метил)метанамин	$H_2NC(CH_2OH)_3$	ТГМА
Диэтиламин	$HN(C_2H_5)_2$	ДЭА
Трет-бутиламин	$H_2NC(CH_3)_3$	ТБА

Триэтаноламин	$N(CH_2CH_2OH)_3$	ТЭА
Гексаметилен-1,6-диамин	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	ГМДА
2,2'-(этилендиокси)ди(этиламин)	$NH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$	ЭОДА
Триэтилендиамин (диазабицикло-2,2,2-октан)	$N(CH_2CH_2)_3N$	ДАБКО
Тетраметилэтилендиамин	$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$	ТМЕДА

ЭДТА представляет собой четырехосновную кислоту [14] с постепенно убывающей кислотностью: $pK_a^1 = 2.00$, $pK_a^2 = 2.68$, $pK_a^3 = 6.11$, $pK_a^4 = 10.17$. Сильной кислотой ее можно считать только относительно диссоциации по первым двум стадиям. Две свободные кислотные группировки в ее бетаиновой структуре позволяют надеяться на максимальное присоединение только двух молекул амина. В связи с этим реакции проводили в молярном соотношении ЭДТА : амин = 1 : 2.

ЭДТА плохо растворяется в воде и в органических растворителях. Добавление амина к водной суспензии вызывает быстрое растворение из-за образования аминиевой соли. Удаление воды приводит к образованию твердой фазы, состоящей из кристаллов целевого соединения, введенных в смолообразную смесь олигомеров. Отделить аминиевую соль от смолы чаще всего бывает затруднительно. Синтезы в среде метилового спирта привели к образованию кристаллических осадков только в случае МЭА, ДЭА и ТЭА, в то время как с ТГМА, ТБА, ЭОДА, ДАБКО и ТМЕДА получались растворимые соединения. После удаления метанола и нагревания остатка в вакууме целевые соединения выкристаллизовывались из пересыщенных растворов в *MeOH*, этилцеллозолье, *MeOH*–толуоле или *MeOH*–ацетоне. Выходы чистых образцов варьировали от 25 до 95%. Таким образом были получены девять соединений, формулы, названия и выходы которых представлены в табл. 1. Попытки перекристаллизации соединений IV и VIII из этиленхлоргидрина $ClCH_2CH_2OH$ неожиданно привели по данным РСА к образованию соответствующих гидрохлоридов $Cl^- \cdot ^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ и $Cl^- \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Соединения охарактеризованы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, РФА, а производные МЭА и ТГМА – рентгеноструктурного анализа.

Трансформация ИК-спектра при образовании соли наилучшим образом демонстрируется на примере трет-бутиламина. На рис. 1 представлены ИК-спектры ЭДТА, ТБА и соединения IV.

Для ЭДТА в области поглощения карбоксильных групп поликристаллического образца [14] су-

Таблица 1. Формулы, названия и выходы полученных соединений

Соединение	Формула	Название	Выход, %
I	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NCH_2CH_2OH$	Этилендиаминтетраацетат бис(моноэтаноламиния)	49
II	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$	Этилендиаминтетраацетат бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрат	75
III	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$	Этилендиаминтетраацетат бис(диэтиламиния) гидрат	40
IV	$H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$	Этилендиаминтетраацетат бис(трет-бутиламиния) пентагидрат	53
V	$H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$	Этилендиаминтетраацетат бис(триэтаноламиния)	95
VI	$H_2L^{2-} \cdot ^+H_3N(CH_2)_6NH_3^+$	Этилендиаминтетраацетат гексаметилен-1,6-диаминия	37
VII	$H_2L^{2-} \cdot ^+H_3NCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_2NH_3^+$	Этилендиаминтетраацетат 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламиния)	25
VIII	$H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH^+ \cdot H_2O$	Этилендиаминтетраацетат триэтилендиаминия гидрат	35
IX	$H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$	Этилендиаминтетраацетат тетраметилэтилендиаминия	76

существует только одна интенсивная полоса при 1697 см^{-1} , свидетельствующая о равноценности всех карбоксильных групп. Известно [15], что кислоты в твердом состоянии не обнаруживают полос поглощения ни свободной, ни связанной группы OH. Этим объясняется отсутствие ожидаемого интенсивного поглощения в области 3500 см^{-1} . Трет-бутиламин показывает две полосы валентных колебаний связи N—H средней интенсивности при 3348 , 3279 см^{-1} первичного амина и плечо при 3184 см^{-1} , обусловленное [16] обертоном полосы

деформационного колебания N—H. Деформационные N—H-колебания проявляются в области 1599 см^{-1} . К валентным колебаниям C—N можно отнести полосы поглощения при 1242 , 1218 и 1033 см^{-1} . Широкая интенсивная полоса при 845 см^{-1} обусловлена веерными колебаниями N—H первичного амина. Присоединение амина к кислоте вызывает очень сильные изменения ИК-спектра. В широкой области от 3550 до 2300 см^{-1} появляются интенсивные перекрывающиеся полосы поглощения валентных колебаний N—H по-

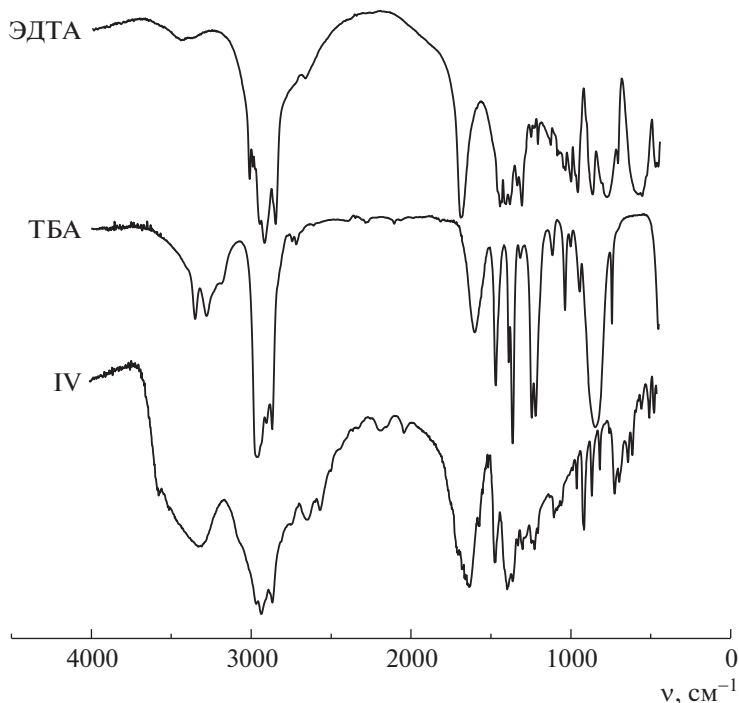


Рис. 1. ИК-спектры кислоты (ЭДТА), амина (ТБА) и аминиевой соли IV.

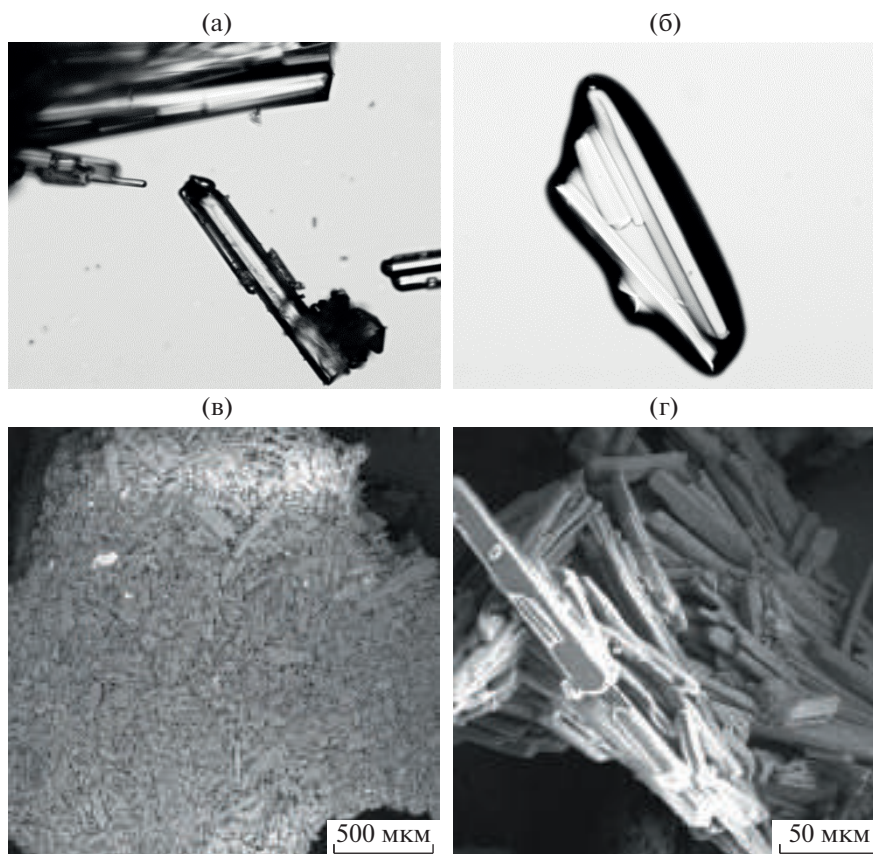


Рис. 2. Микрофотографии (а, б) и СЭМ-изображения (в, г) кристаллов этилендиаминтетраацетата бис[три(гидроксиметил)метанаминия] тригидрата $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{H}_3\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II): а — сухие, б — в капле этилового спирта, увеличение $\times 200$.

ложительно заряженной группы NH_3^+ и валентных колебаний Н—О молекул кристаллогидратной воды. Интенсивная уширенная полоса с центром при 1623 см^{-1} обусловлена колебаниями карбоксилат-аниона $-\text{COO}^-$ и деформационными колебаниями группы NH_3^+ . Полоса веерных колебаний первичной аминной группы при 845 см^{-1} ожидаемо никак не проявляется.

Присоединение других аминов к ЭДТА вызывает в целом аналогичные изменения ИК-спектров. В производных третичных аминов ТЭА, ДАБКО и ТМЕДА связь Н—Н появляется только после их присоединения к ЭДТА. В ИК-спектре этих аминиевых солей полоса поглощения деформационных колебаний связи Н—Н во фрагменте $\text{H}-\text{N}^+\text{C}_3$ (1662 , 1629 , 1623 см^{-1} соответственно) является самой интенсивной, несмотря на меньшее число таких связей по сравнению с производными первичных и вторичных аминов. Только в ИК-спектре соединения IX с высокочастотной стороны от полосы при 1623 см^{-1} появляется отчетливо выраженная полоса поглощения средней интенсивности при 1715 см^{-1} , которая от-

ражает возможность образования наряду с карбоксилат-анионом $-\text{COO}^-$ также свободной группы $-\text{COOH}$.

Из девяти полученных соединений кристаллы только двух (I, II) оказались пригодными для проведения рентгеноструктурного эксперимента. На рис. 2 представлены фотографии и СЭМ-изображения соединения II. Кристаллы представляют собой прямоугольные параллелепипеды различной величины. Среди множества мелких встречаются (рис. 2в) достаточно крупные экземпляры длиной до 0.4 мм . Для приблизительно такой же формы и качества кристаллов соединения III (рис. 3) РСА не удалось выполнить из-за малого числа зарегистрированных отражений.

Соединение IV (рис. 4) кристаллизуется из метанола в форме длинных палочек, отдельных или выходящих из одного центра.

Производное триэтаноламина V из этилового спирта образует тонкие пластинки (рис. 5а), из ДМСО — нитевидные кристаллы и волокна (рис. 5б). В хлорсодержащем растворителе (этиленхлоргидрине) имеет место превращение в гид-

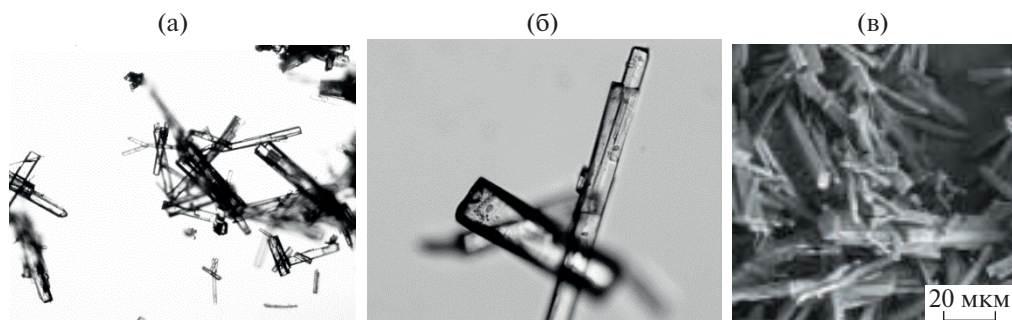


Рис. 3. Микрофотография (а, б) и СЭМ-изображение (в) этилендиаминтетраацетата бис(диэтиламиния) гидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$ (III): а – увеличение $\times 40$, б – $\times 200$.

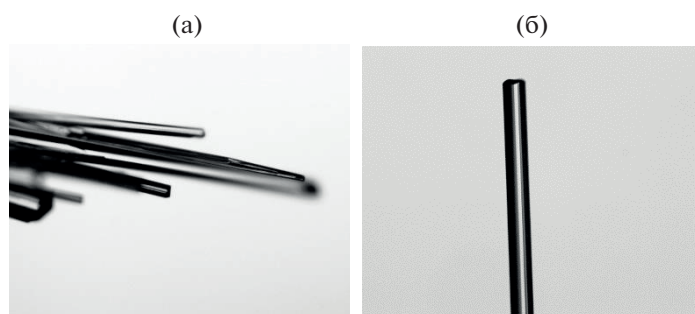


Рис. 4. Микрофотографии кристаллов этилендиаминтетраацетата бис(трет-бутиламиния)пентагидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$ (IV), а – увеличение $\times 40$, б – $\times 100$.

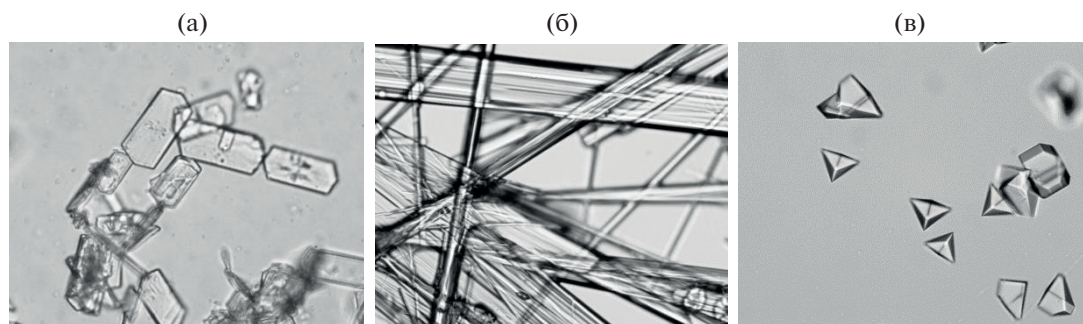


Рис. 5. Микрофотографии кристаллов этилендиаминтетраацетата бис(триэтаноламиния) $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ (V) (а, б) и гидрохлорида триэтаноламиния $Cl^- \cdot HN(CH_2CH_2OH)_3$ (в), а – в этиловом спирте, $\times 40$; б – в ДМСО, $\times 20$; в – в этиленхлоридине, $\times 20$.

рохлорид триэтаноламиния – кристаллы пирамидальной формы (рис. 5в).

Выполнен РСА этилендиаминтетраацетата бис(моноэтаноламиния) $H_2L^{2-} \cdot 2^+NH_3CH_2CH_2OH$ (I) и этилендиаминтетраацетата бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрата $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$ (II). Подходящие для проведения РСА бесцветные прозрачные монокристаллические образцы I и II были получены из пересыщенных растворов метилового и этилового

спиртов соответственно. Молекулярные структуры I и II показаны на рис. 6 и 7, а основные длины связей и углы приведены в табл. 2.

Согласно данным РСА соединение I кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$. В независимой части элементарной ячейки располагается дианион ЭДТА, лежащий в частном положении на оси второго порядка, а также катион моноэтаноламиния в общем положении. Длины связей N–C в дианионе лежат в узком интервале значе-

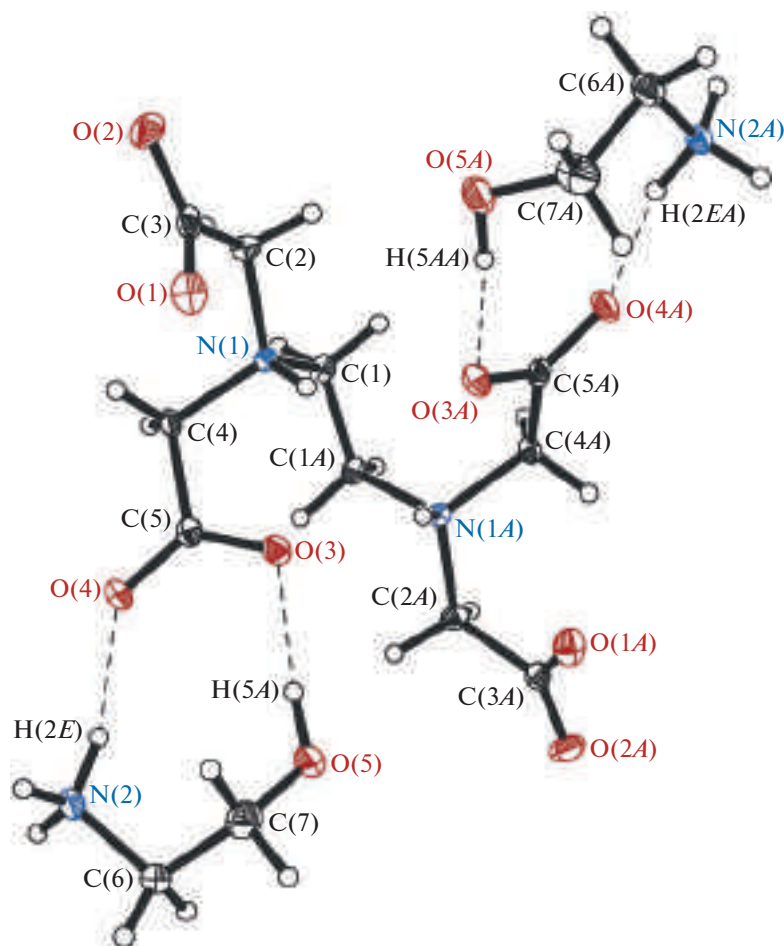


Рис. 6. Молекулярная структура $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**I**). Тепловые эллипсоиды построены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода CH_2 -групп не приведены. Атомы с индексом *A* построены с помощью оператора симметрии $1 - x, y, 1.5 - z$.

ний 1.500(2)–1.506(2) Å, расстояние N–H равно 0.91(2) Å, а сумма углов C–N–C вокруг атома N(1) равна 333.0(2)°. Конформацию молекулы ЭДТА относительно связи C(1)–C(1A) можно описать как син-клинальную, двугранный угол N(1)C(1)C(1A)N(1A) равен 72.8(2)°. Несмотря на то что в целом распределение длин связей C–O в ацетатных группах (1.241(2)–1.265(2) Å) свидетельствует о делокализации электронной плотности по –COO-фрагменту, интересно отметить их некоторую неэквивалентность. Так, в одной из ацетатных групп длины связей C–O практически равны между собой (C(3)–O(1) 1.248(2), C(3)–O(2) 1.251(2) Å), в другой одна из связей заметно длиннее, чем вторая (C(5)–O(3) 1.265(2), C(5)–O(4) 1.241(2) Å).

Длины связей O–C и O–H в катионе моноэтаноламина в **I** составляют 1.416(2) и 0.90(2) Å соответственно. Расстояние N–C равно 1.492(2) Å, а длины связей N–H лежат в интервале значений 0.91(2)–0.94(2) Å.

Соединение **II** кристаллизуется в моноклинной пр. гр. $P2_1/c$. В независимой части элементарной ячейки располагаются в общем положении дианион ЭДТА, два катиона три(гидроксил)метанамина и три молекулы воды. Распределение длин связей N–C (1.499(2)–1.506(2) Å) и N–H (0.90(2), 0.92(2) Å) в дианионе **II** полностью воспроизводит аналогичные характеристики в **I**. Суммы углов C–N–C равны 338.5(2)° и 334.5(2)°. Конформация ЭДТА в **II** скошена чуть меньше по сравнению с **I**, двугранный угол N(1)C(1)C(2)N(2) равен 65.5(2)°. При этом, как и в **I**, ацетатные группы в **II** неэквивалентны: в двух из них длины связей C–O близки между собой и лежат в узком интервале значений 1.252(2)–1.260(2) Å, в то время как в двух других одна из связей заметно длиннее, чем вторая (C(6)–O(4) 1.271(2), C(6)–O(3) 1.237(2), C(8)–O(5) 1.266(2), C(8)–O(6) 1.243(2) Å).

Расстояния O–C и O–H в катионах три(гидроксил)метанамина в **II** лежат в интервалах значений 1.418(2)–1.424(2) и 0.82(2)–0.88(3) Å соот-

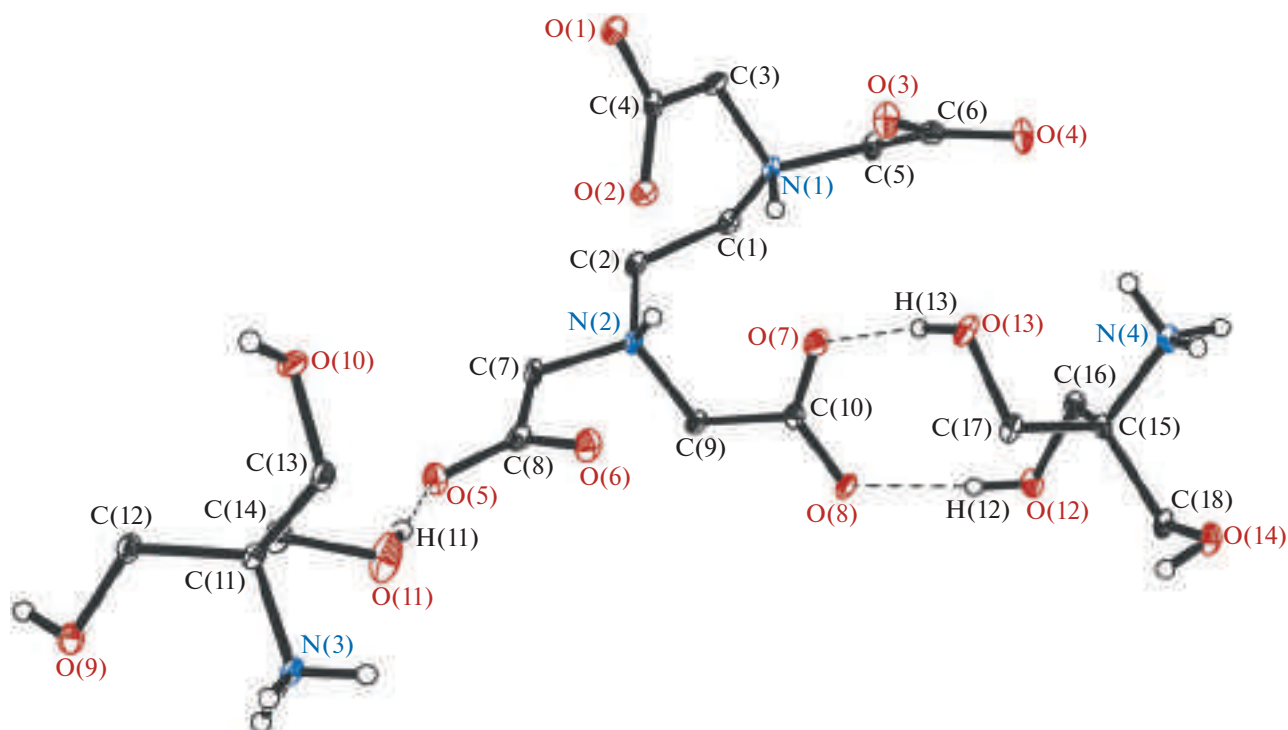


Рис. 7. Молекулярная структура этилендиаминтетраацетата бис[три(гидроксиметил)метанамина] тригидрата $\text{H}_2\text{L}^{2-} \cdot 2^+\text{H}_3\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II). Тепловые эллипсоиды построены с 50%-ной вероятностью. Молекулы воды и атомы водорода CH_2 -групп не приведены.

ветственно. Длины связей N—C равны 1.500(2) и 1.506(2) Å, а длины связей N—H лежат в широком интервале значений 0.91(2)–0.98(2) Å.

Анализ кристаллической структуры I показывает, что в кристаллической упаковке реализуются многочисленные внутри- и межмолекулярные $\text{O} \cdots \text{H}$ (1.82–2.66 Å) взаимодействия. Так, каждая из ацетатных групп —C(5)O(3)O(4) связана с катионом моноэтаноламина посредством двух водородных $\text{O} \cdots \text{H}$ -связей ($\text{OH} \cdots \text{O}$ 1.82(2), $\text{NH} \cdots \text{O}$ 1.88(2) Å). В то же время каждый из катионов связан еще с двумя ацетатными группами —C(3)O(1)O(2) двух различных соседних молекул также за счет $\text{O} \cdots \text{H}$ -взаимодействий (2.04(2), 2.08(2), 2.44(2) Å). Наконец, между соседними молекулами моноэтаноламина наблюдаются слабые короткие $\text{O} \cdots \text{H}$ (2.52(2) Å) и $\text{H} \cdots \text{H}$ (2.42(4) Å) контакты.

Аналогично I реализация $\text{O} \cdots \text{H}$ -взаимодействий в кристаллической упаковке II является мотивообразующим фактором формирования кристаллической структуры. Так, одна из ацетатных групп дианиона в II связана с катионом три(гидроксил)метанамина посредством двух $\text{OH} \cdots \text{O}$ -взаимодействий (1.81(2), 1.85(2) Å). Значительный вклад в реализацию межмолекулярных взаимодействий в структуре II вносят молекулы воды ($\text{OH} \cdots \text{O}$ 1.80–2.65 Å).

Также интересно отметить более короткие внутримолекулярные контакты в молекуле ЭДТА в II (1.97(2)–2.41(2) Å) по сравнению с I (2.15(2)–2.59(2) Å).

На рис. 8 показаны дифрактограммы аминиевых солей II, III, V, VI, IX. Отсутствие какого-либо подобия свидетельствует о том, что каждое соединение кристаллизуется в своей кристаллографической форме. Высокое качество кристаллов соединения II находит свое отражение во внешнем виде рентгенограммы. Рефлексы хорошо разрешены и выражены в виде острых пиков. Дифрактограммы III, V, VI, IX имеют более размытый вид.

Соединения II–VI, IX исследованы методом термического анализа (рис. 9). Следовало предположить, что при нагревании аминиевые соли будут диссоциировать с разрывом наиболее слабой координационной связи на амин и кислоту аналогично тому, как это происходит, например, с хлористым аммонием.

ЭДТА представляет собой малолетучее соединение, в то время как все использованные амины легко подвергаются перегонке (возгонке) при атмосферном или пониженном давлении. На кривых ТГА можно было ожидать наличия ступеней, соответствующих потерям масс аминов. Вклад массы амина в общую молекулярную массу со-

Таблица 2. Избранные длины связей и углы в соединениях **I** и **II**

I		II	
Длины связей, Å			
N(1)–C(1)	1.506(2)	N(1)–C(1)	1.503(2)
N(1)–C(2)	1.500(2)	N(1)–C(3)	1.506(2)
N(1)–C(4)	1.501(2)	N(1)–C(5)	1.506(2)
C(1)–C(1A)	1.509(2)	N(2)–C(2)	1.506(2)
C(3)–O(1)	1.248(2)	N(2)–C(7)	1.499(2)
C(3)–O(2)	1.251(2)	N(2)–C(9)	1.500(2)
C(5)–O(3)	1.265(2)	C(1)–C(2)	1.511(2)
C(5)–O(4)	1.241(2)	C(4)–O(1)	1.260(2)
C(6)–N(2)	1.492(2)	C(4)–O(2)	1.252(2)
C(7)–O(5)	1.416(2)	C(6)–O(3)	1.237(2)
		C(6)–O(4)	1.271(2)
		C(8)–O(5)	1.266(2)
		C(8)–O(6)	1.243(2)
		C(10)–O(7)	1.256(2)
		C(10)–O(8)	1.254(2)
		N(3)–C(11)	1.500(2)
		N(4)–C(15)	1.506(2)
Углы, град			
C(2)–N(1)–C(4)	113.2(2)	C(1)–N(1)–C(3)	114.1(2)
C(2)–N(1)–C(1)	108.5(2)	C(1)–N(1)–C(5)	111.2(2)
C(4)–N(1)–C(1)	111.3(2)	C(3)–N(1)–C(5)	113.2(2)
O(1)–C(3)–O(2)	127.5(2)	C(2)–N(2)–C(7)	108.9(2)
O(4)–C(5)–O(3)	127.2(2)	C(2)–N(2)–C(9)	114.2(2)
		C(7)–N(2)–C(9)	111.4(2)
		O(1)–C(4)–O(2)	125.7(2)
		O(3)–C(6)–O(4)	126.2(2)
		O(5)–C(8)–O(6)	127.3(2)
		O(7)–C(10)–O(8)	126.6(2)

единения составляет, %: **II** – 41, **III** – 32, **IV** – 28, **V** – 51, **VI** – 38, **IX** – 28. Кроме того, соединения **II** и **IV** содержат в своем составе три и пять молекул воды, что составляет соответственно 9 и 17%. Анализ кривых потери массы не вполне соответствует ожидаемым закономерностям. Это может быть следствием наличия в кристаллах сильных координационных и водородных связей. В [17] показано, что энергия водородной связи в кристалле соли амина может достигать 20.5 ккал/моль. Две отчетливо выраженных стадии потери массы наблюдаются для соединений **III** и **VI**. Для соединения **III** вторая стадия вполне соответствует удалению молекулы летучего диэтиламина. Однако для соединения **VI** она составляет 28% вместо ожидаемых 38%. В целом соединения **II**, **V**, **VI** с наименее летучими аминами (ТГМА, ТЭА, ГМДА) обладают большей термической устойчивостью по сравнению с соединениями **III**, **IV**, **IX** (ДЭА, ТБА, ТМЕДА). Производное ТГМА начинает быстро разлагаться только при 140°C, а ТЭА – при 160°C. Нагревание до 500°C вызывает глубоко протекающую деструкцию аминиевых солей. Потери массы достигают 80–98%.

В табл. 3 представлены молекулярные массы основных осколочных ионов, появляющихся в масс-спектрах ЭДТА и ее аминиевых солей в результате бомбардировки пучком электронов с энергией 70 эВ. Приведенные данные подтверждают химическое родство исследованных соединений с ЭДТА. Однако пиков молекулярных ионов не было обнаружено ни в одном случае. Молекулярные массы, соответствующие массам аминов, присутствуют в производных ДЭА (**III**, $M + 1 = 74$, 100%), ТЭА (**V**, $M = 149$, 48%) и ЭОДА (**VII**, $M + 1 = 149$, 54%).

Таким образом, труднорастворимая в воде и практически нерастворимая в метаноле этилендиаминтетрауксусная кислота при взаимодействии с аминами образует хорошо (в воде) или ограниченно (в метаноле) растворимые аминиевые соли. Четырехосновная кислота H_4L присо-

Таблица 3. Молекулярные массы (м/э) основных осколочных ионов в масс-спектрах ЭДТА и ее аминиевых производных

ЭДТА	56		81	95	99	121	127	135	143	147	161	178	185	199	255	285	313	353	367	395
II			81	97		121		135		147			185		255	285	313	353	368	395
III	58	74	81		99	121		135	143			178	185		255	285	313	353	368	395
IV	58		81	95		121	127	135	143		161		185		255	285	313	353	368	
V	56		81	95	100				143	149		177	185	199	255		313	353	368	395
VI	56		81	97	99	121	127	135	143	149	161		185	200	255	285	313	353	368	395
VII	56		81	97		121		135		149	161	177	185	199	255	285	313	353	368	395
IX	58		81	95		121		135		147			185	199	255	285	313		367	395

Примечание. Курсивом отмечены молекулярные массы, представленные в спектре с интенсивностью 100%.

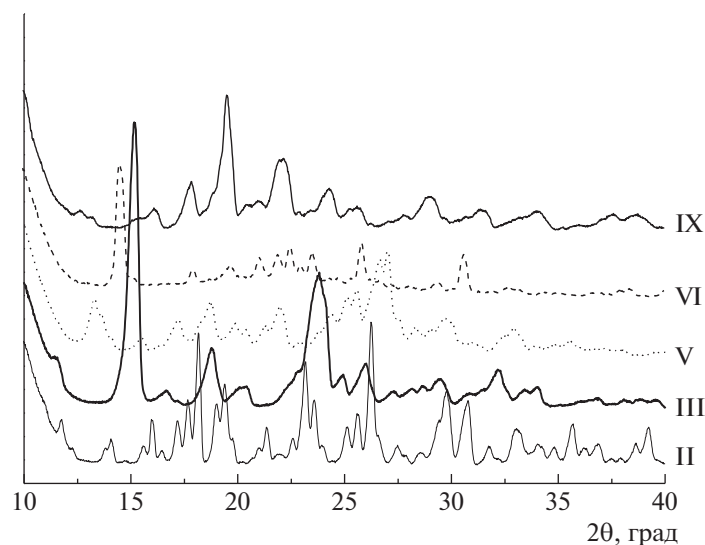


Рис. 8. Дифрактограммы соединений II, III, V, VI, IX.

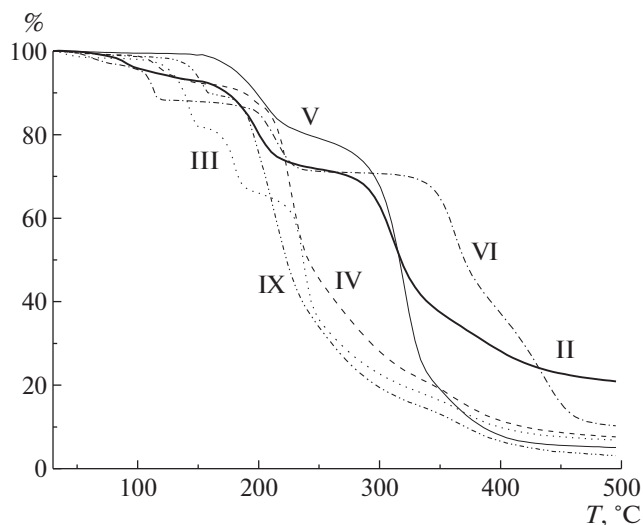


Рис. 9. Термогравиметрический анализ соединений II–VI, IX.

единяет две молекулы монофункциональных аминов, давая производные $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_2OH)_3 \cdot 3H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+H_3NC(CH_3)_3 \cdot 5H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot 2^+HN(CH_2CH_2OH)_3$. Дифункциональные амины образуют аддукты 1:1: $H_2L^{2-} \cdot ^+H_3N(CH_2)_6NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+H_3NCH_2CH_2(OCCH_2CH_2)_2NH_3^+$, $H_2L^{2-} \cdot ^+HN(CH_2CH_2)_3NH_3^+ \cdot H_2O$, $H_2L^{2-} \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$. Очистка соединений производилась перекристаллизацией из пересыщенных растворов в *MeOH*, этилцеллозольве, *MeOH*–толуоле, *MeOH*–ацетоне. В хлорсодержащем растворителе – этиленхлоргидрине – установ-

лено образование гидрохлоридов триэтаноламиния $Cl^- \cdot ^+HN(CH_2CH_2OH)_3$ и тетраметилэтилендиаминия $Cl^- \cdot ^+H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.4 “Химия функциональных материалов”, № 0094-2016-0012) с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670). Монокристалльные рентгеноструктурные исследования соединений проведены в рамках госзадания (Тема № 44.2, № АААА-А16-116122110053-1). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра “Физика твердотельных наноструктур”. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены по теме № 0035-2019-0026, № госрегистрации 01201458049.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. С. 1807.
2. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 807. <https://doi.org/10.1134/S1087659616060092>
3. Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В., Кочина Т.А. // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. С. 496. <https://doi.org/10.1134/S108765961705008X>
4. Фахриев А.М., Фахриев Р.А., Белкина М.М. // Патент РФ № 2099631. 1995. БИ. 1997. № 35. С. 534.

5. Биргеле И.С., Кемме А.А., Купче Э.Л. и др. Кремний-органические производные аминспиртов / Под ред. Лукевица Э.Я. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
6. Баженов С.Д., Новицкий Э.Г., Василевский В.П. и др. // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. С. 957. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080024>
7. Puri J.K., Singh R., Chahal V.K. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1791. <https://doi.org/10.1039/b925899j>
8. Воронков М.Г., Албанов А.И., Аксаментова Т.Н. и др. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. С. 1817. <https://doi.org/10.1134/S1070363209110097>
9. Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г., Воронков М.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2014. № 9. С. 1869. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0679-3>
10. Bruker (2018). APEX3. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
11. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
12. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. Румянцев Р.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 448. <https://doi.org/10.31857/S002347612103022X>
14. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
16. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
17. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 5. С. 980.