

Г. Г. Александров¹, Е. Г. Афонин²¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, ² АО «Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств», Калуга, Россия

СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИГИДРАТА ДИМЕТИЛАМИНОМЕТАНДИФОСФОНАТА(1-) ЛИТИЯ

Дигидрат диметиламинометандифосфоната(1-) лития $(H_3C)_2HN^+CH(PO_3H)^-Li^+ \cdot 2H_2O$ кристаллизуется из водного раствора при комнатной температуре в ромбической сингонии, пр. гр. $Pca2_1$, $a = 9,861(2) \text{ \AA}$, $b = 7,029(1) \text{ \AA}$, $c = 14,946(3) \text{ \AA}$, $z = 4$. Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла решена структура соли ($R_1 = 0,0737$), которая построена из цвиттер-анионов $(H_3C)_2HN^+CH(PO_3H)^-$, катионов Li^+ и молекул воды, связанных межанионными и водородными связями. Цвиттер-анион неупорядочен: в кристалле присутствуют два аниона с заселенностью 0,5, связанные между собой псевдоплоскостью, с общим атомом фосфора. Неупорядочен и катион лития, занимающий две позиции с заселенностями $\sim 0,5$. Методом дериватографии изучены дегидратация ($t_{нач} = 110-115 \text{ }^\circ\text{C}$, t_{min} DTA = $175 \text{ }^\circ\text{C}$) и термическая устойчивость ($t_{нач} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$) вещества в инертной атмосфере. Приведен список волновых чисел максимумов полос поглощения в ИК-спектре. Оценена растворимость соли в воде, в водных растворах неорганических веществ и в некоторых органических растворителях.

Ключевые слова: диметиламинометандифосфонат, литий, кристаллическая структура, ИК-спектр, термическая устойчивость, растворимость.

Для цитирования: Александров Г. Г., Афонин Е. Г. Свойства и кристаллическая структура дигидрата диметиламинометандифосфоната(1-) лития // Радиопромышленность. 2018. № 2. С. 71–75.

G. G. Aleksandrov¹, E. G. Afonin²¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia, ² Kaluga Research Institute of Telemechanical Devices JSC, Kaluga, Russia

PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF LITHIUM DIMETHYLAMINOMETHANE-DIPHOSPHONATE(1-) DIHYDRATE

Lithium dimethylaminomethanediphosphonate(1-) dihydrate $(H_3C)_2HN^+CH(PO_3H)^-Li^+ \cdot 2H_2O$ crystallizes from the aqueous solution at room temperature in the orthorhombic system (space group $Pca2_1$, $a = 9,861(2) \text{ \AA}$, $b = 7,029(1) \text{ \AA}$, $c = 14,946(3) \text{ \AA}$, $z = 4$). The crystal structure is determined by single-crystal X-ray diffraction analysis ($R_1 = 0,0737$). The structure is constructed of zwitteranions $(H_3C)_2HN^+CH(PO_3H)^-$, cations Li^+ and water molecules which are united together by interionic and hydrogen bonds. The zwitteranion is disordered: in the crystal there are two anions with occupancies of 0.5, which are linked together by pseudoplane, with common atom of phosphorus. The lithium cation occupying two positions with occupancies of ~ 0.5 is also disordered. The derivatography method has been used to study dehydration ($t_{init.} 110-115 \text{ }^\circ\text{C}$, t_{min} DTA $175 \text{ }^\circ\text{C}$) and thermal stability ($t_{init.} 240 \text{ }^\circ\text{C}$) of the substance in the inert atmosphere. The list of wave numbers of absorption bands maxima in the IR spectrum is given. Solubility of the salt in water, in aqueous solutions of inorganic substances and in some particular organic solvents is evaluated.

Keywords: dimethylaminomethanediphosphonate, lithium, crystal structure, IR spectrum, thermal stability, solubility.

For citation: Aleksandrov G. G., Afonin E. G. Properties and crystal structure of lithium dimethylaminomethanediphosphonate(1-) dihydrate. Radiopromyshlennost, 2018, no. 2, pp. 71–75 (In Russian).

Введение

Диметиламинометандифосфоновая кислота $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ в водном растворе образует термодинамически прочные комплексы с катионами многих металлов [1–3], что может быть использовано для создания растворов, позволяющих получать покрытия металлами электрохимическим и химическим методами.

Диметиламинометандифосфоновая кислота известна в двух кристаллических формах: моногидрата диметиламинометандифосфоновой кислоты $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HN}^+\text{CH}(\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{PO}_3\text{H})^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы ромбические, пр. гр. $\text{Pca}2_1$, $a = 12,839(3) \text{ \AA}$, $b = 7,290(2) \text{ \AA}$, $c = 10,142(2) \text{ \AA}$, $z = 4$ [4]) и безводной диметиламинометандифосфоновой кислоты $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HN}^+\text{CH}(\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{PO}_3\text{H})^-$ (кристаллы моноклинные, пр. гр. $\text{P}2_1/c$, $a = 6,870(1) \text{ \AA}$, $b = 10,824(2) \text{ \AA}$, $c = 11,337(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94,59(2)^\circ$, $z = 4$) [5] [6].

В настоящей работе изучены некоторые физико-химические характеристики и свойства монозамещенной соли лития с диметиламинометандифосфоновой кислотой состава $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также методом рентгеноструктурного анализа монокристалла определена кристаллическая структура этого вещества.

Экспериментальная часть

Диметиламинометандифосфоновую кислоту $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [7] и очищали двукратной перекристаллизацией из воды при комнатной температуре.

Рентгенограммы порошков получали на дифрактометре ДРОН-3. Дериватограмму снимали на при-

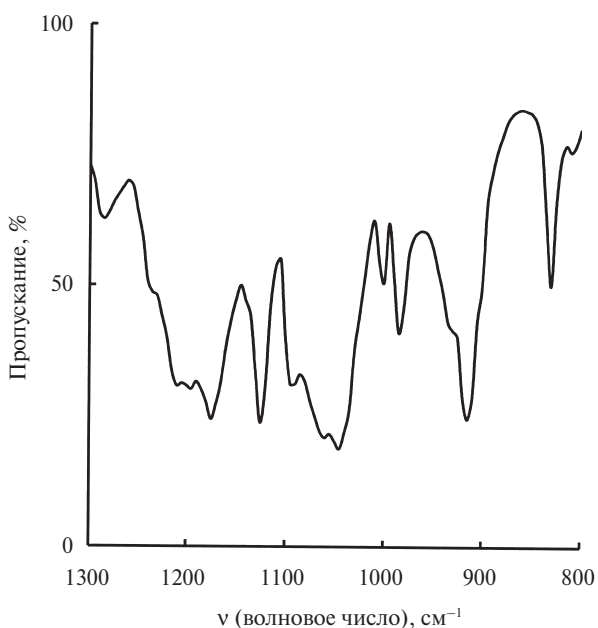


Рисунок 1. ИК-спектр дигидрата диметиламинометандифосфоната(1-) лития в области 1300–800 cm^{-1}

боре OD-103 (кварцевый тигель, навеска 50 мг) в динамической атмосфере N_2 при скорости нагревания образца 6 град/мин в интервале температур 20–600 $^\circ\text{C}$. ИК-спектр дигидрата диметиламинометандифосфоната(1-) лития в виде суспензий в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене записывали на спектрометре UR-20 в области 4000–400 cm^{-1} .

Параметры элементарной ячейки дигидрата диметиламинометандифосфоната(1-) лития и трехмерный набор интенсивностей отражений получали с монокристалла на рентгеновском автоматическом дифрактометре Syntex P2₁ (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} = 51,5^\circ$, $T = 293 \text{ K}$). Всего сняли 478 отражений (интервалы индексов: $0 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 8$, $-18 \leq l \leq 0$), которые использовали при определении структуры ($l > 2\sigma(l)$), $R_{\text{int}} = 0,000$). Структура кристалла расшифрована прямыми методами [8] и уточнена методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном приближении [9], анизотропном для атомов фосфора и изотропном для остальных неводородных атомов. Атомы водорода не локализованы. Окончательные результаты уточнения кристаллической структуры: $R_1 = 0,0737$, $wR_2 = 0,1995$ (119 уточняемых параметров), $\text{GOOF} = 1,006$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,571 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,376 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Результаты и их обсуждение

Дигидрат диметиламинометандифосфоната(1-) лития получали, смешивая водные растворы диметиламинометандифосфоновой кислоты и гидроксида лития в мольном соотношении 1,00:1,00. При медленном испарении полученного раствора выделяются кристаллы, в том числе и пригодные для рентгеноструктурного анализа, которые отделяли от раствора и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Найдено, %: С – 14,3; Н – 5,3; N – 5,3; P – 23,8. Для $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{LiNO}_6\text{P}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: С – 13,80; Н – 5,41; N – 5,37; P – 23,73.

ИК-спектр дигидрата диметиламинометандифосфоната(1-) лития состоит в основном из узких полос поглощения (ν , cm^{-1}): 3620 сл.пл., 3550 ср.ш., 3390 с.ш., 3265 сл., 3040 сл., 2980 сл., 2920 сл., 1750 сл.ш., 1660 ср., 1510 сл., 1468 ср., 1416 сл., 1335 сл., 1285 ср., 1208 с., 1197 с., 1175 оч.с. ($\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$), 1125 оч.с., 1094 с., 1062 оч.с., 1046 оч.с. ($\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$), 1001 ср., 984 ср., 935 ср.пл., 916 оч.с. ($\nu\text{PO}(\text{H})$), 829 ср., 806 сл., 725 ср., 708 ср., 622 ср., 568 ср., 553 ср., 523 ср., 480 ср.пл., 458 с., 425 ср. пл. (обозначения интенсивности и формы полосы поглощения: оч. с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, пл. – плечо, ш. – широкая). Три серии интенсивных полос поглощения в области 1250–900 cm^{-1} (рис. 1), как и для монозамещенных солей 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновой кислоты $\text{CH}_3\text{CN}^+\text{H}_3(\text{PO}_3\text{H})^-_2\text{M}\cdot\text{nH}_2\text{O}$,

$M = Na, K, Rb, Cs$ [10], в основном соответствуют валентным колебаниям групп $-PO_3H^-$.

Дигидрат диметиламинометандифосфоната(1-) лития, по данным рентгенографии порошка, представляет собой хорошо закристаллизованное вещество (бесцветные призматические кристаллы), которое легко растворяется в воде (рН 0,02 М водного раствора = 3,6), водных растворах минеральных кислот и щелочей, умеренно растворяется в безводной уксусной кислоте, в этиленгликоле, глицерине, плохо растворяется в этиловом и изопропиловом спиртах, этилацетате, бутилацетате, ацетоне, 1,4-диоксане, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, дихлорметане, трихлорметане, тетрахлорметане, 1,2-дихлорэтаноле, бензоле, гексане.

По данным дериватографии (рис. 2), дигидрат диметиламинометандифосфоната(1-) лития начинает терять кристаллизационную воду при 110–115 °С (ДТА_{min} = 175 °С), убыль массы при дегидратации 13,6–14,2% (для потери двух молекул H_2O вычислено 13,8%). Многочасовое выдерживание порошка $(H_3C)_2HNCH(PO_3H)_2Li \cdot 2H_2O$ в атмосфере азота при 160 °С до постоянной массы приводит к образованию рентгеноаморфного безводного вещества (убыль массы 13,8%). Термическое разложение $(H_3C)_2HNCH(PO_3H)_2Li$ в инертной атмосфере азота начинается при 240 °С, выделение газообразных продуктов разложения протекает без выраженных термоэффектов на кривой ДТА, но при пятичасовом нагревании на воздухе продукты термического разложения и окисления кислородом обнаруживаются в препарате уже при 175 °С.

Кристаллы $(H_3C)_2HNCH(PO_3H)_2Li \cdot 2H_2O$ ромбические, пр. гр. $Rca2_1$, с параметрами элементарной ячейки $a = 9,861(2) \text{ \AA}$, $b = 7,029(1) \text{ \AA}$, $c = 14,946(3) \text{ \AA}$, $z = 4$, $V = 1036,0(3) \text{ \AA}^3$, $\mu(MoK_\alpha) = 0,416 \text{ см}^{-1}$, $F(000) = 464$.

По данным рентгеноструктурного анализа монокристалла, структуру составляют цвиттер-анионы $(H_3C)_2HN^+CH(PO_3H)^-$, катионы Li^+ и молекулы воды, связанные межмолекулярными и водородными связями. Цвиттер-анион неупорядочен: в кристалле присутствуют два аниона, связанных между собой псевдоплоскостью m с заселенностью 0,5, с общим атомом P(1), имеющим заселенность 1,0 и находящимся на псевдоплоскости m (рис. 3).

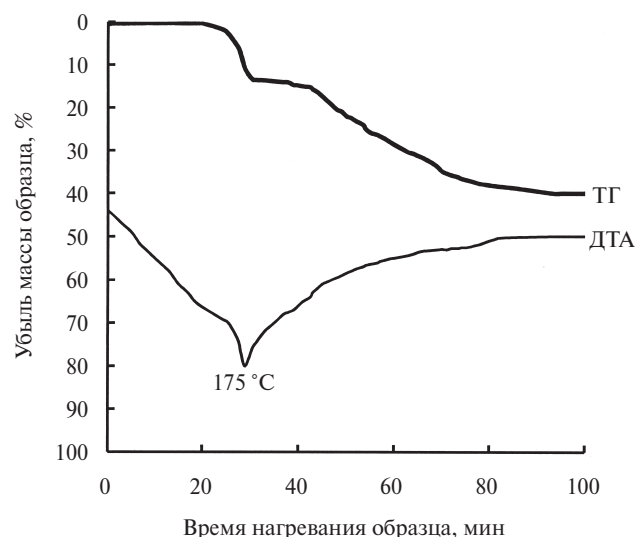


Рисунок 2. Дериватограмма дигидрата диметиламинометандифосфоната(1-) лития: ТГ – термогравиметрическая кривая; ДТА – кривая дифференциального термического анализа

Неупорядочен и катион лития, занимающий две позиции Li(1) и Li(2) с заселенностями примерно 0,5. Из-за высокой степени неупорядоченности структуры найденные величины длин межатомных связей (таблица) и валентных углов существенно отличаются от обычных значений для монозамещенных аминокандифосфонатов щелочных металлов или аммония с анионами $R^1R^2C(PO_3H)^-$ [11–14].

Выводы

1. Новое химическое соединение дигидрат диметиламинометандифосфоната(1-) лития построено из цвиттер-анионов $(H_3C)_2HN^+CH(PO_3H)^-$, катионов лития Li^+ и молекул воды.
2. Цвиттер-анионы и катионы лития в кристалле неупорядочены.
3. При нагревании кристаллогидрат довольно быстро количественно теряет кристаллизационную воду, образуя рентгеноаморфную безводную соль.
4. Вещество, имеющее ионное строение, растворимо в воде и некоторых полярных органических растворителях.

Таблица. Длины некоторых химических связей d в структуре $(H_3C)_2HN^+CH(PO_3H)^-Li^+ \cdot 2H_2O$

Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$	Связь	$d, \text{ \AA}$
P(2A)–O(4A)	1,30(4)	P(2B)–O(7B)	1,52(2)	P(1)–O(1A)	1,45(5)	P(1)–O(1B)	1,49(4)
P(2A)–O(5A)	1,41(4)	P(2B)–O(8B)	1,42(4)	P(1)–O(2A)	1,38(3)	P(1)–O(2B)	1,42(5)
P(2A)–O(6A)	1,53(4)	P(2B)–O(9B)	1,60(4)	P(1)–O(3A)	1,69(4)	P(1)–O(3B)	1,63(3)
P(2A)–C(1A)	1,87(4)	P(2B)–C(1B)	1,89(4)	P(1)–C(1A)	1,91(4)	P(1)–C(1B)	1,98(4)

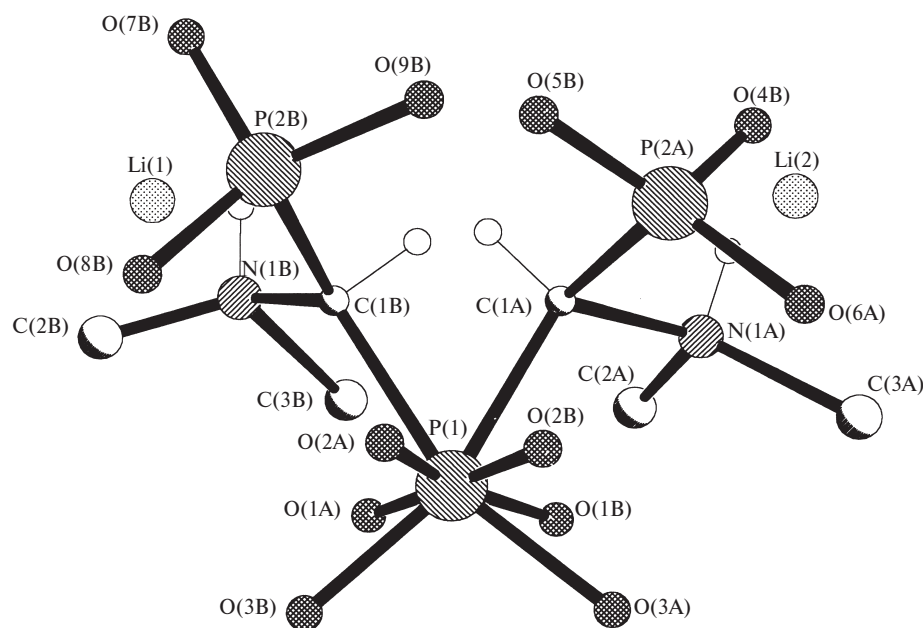


Рисунок 3. Строение неупорядоченного аниона в структуре $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HN}^+\text{CH}(\text{PO}_3\text{H})^-_2\text{Li}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны А. Л. Ильинскому и Н. В. Чвилевой (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова) за оказанное содействие.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to A. L. Ilinskiy and N. V. Chvileva (Lomonosov Moscow State University) for their assistance.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислотность и комплексообразующие свойства некоторых аминотимлен-бис-фосфоновых кислот / Г. Гросс, Т. Я. Медведь, Б. Костизелла, Ф. И. Бельский, М. И. Кабачник // Журнал общей химии. 1978. Т. 48. № 9. С. 1914–1916.
2. Bollinger J. E., Roundhill D. M. Complexation of indium(III), iron(III), gadolinium(III), and neodymium(III) ions with amino diphosphonic acids in aqueous solution. *Inorganic chemistry*, 1993, vol. 32, no. 13, pp. 2821–2826.
3. Bollinger J. E., Roundhill D. M. Complexation of the uranyl ion with aminomethylenediphosphonates MAMDP and AMDP. *Inorganic chemistry*, 1994, vol. 33, no. 26, pp. 6421–6424.
4. Школьникова Л. М., Сотман С. С., Афонин Е. Г. Кристаллические и молекулярные структуры двух комплексов алкилидендифосфонового ряда – моногидрата диметиламинотимлендифосфоновой и α -окси- γ -аминопропилидендифосфоновой кислот // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1442–1449.
5. Kulpe S., Seidel I., Szulzewsky K. The structure of dimethylaminomethanediphosphonic acid, $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_6\text{P}_2$. *Crystal research technology*, 1984, vol. 19, no. 5, pp. 669–674.
6. Merwin L. H., Dollase W. A., Hagele G., Blum H. Crystalline dimethylaminomethane-diphosphonic acid: the existence of anhydrous and monohydrate forms. *Phosphorus sulfur silicon related elements*, 1991, vol. 56, no. 1–4, pp. 117–122.
7. Plöger W., Schindler N., Wollmann K., Worms K. H. Herstellung von 1-аминоalkan-1,1-дифосфонсäuuren. *Zeitschrift anorganische allgemeine chemie*, 1972, vol. 389, no. 2, pp. 119–128.
8. Sheldrick G. M. SHELXS97. Program for the solution of crystal structures. Germany, University of Göttingen, 1997.
9. Sheldrick G. M. SHELXL97. Program for the refinement of crystal structures. Germany, University of Göttingen, 1997.
10. Афонин Е. Г., Баукова Е. Ю., Печурова Н. И. Трипротонированные 1-аминоэтан-1,1-дифосфонаты щелочных элементов и аммония // Журнал общей химии. 1991. Т. 61. № 2. С. 295–300.
11. Vega D., Baggio R., Piro O. Monosodium 3-(dimethylammonio)-1-hydroxy-1,1-propanedioldiphosphonate monohydrate (monosodium olpadronate monohydrate). *Acta crystallographica. Sect. C*, 1998, vol. C54, no. 3, pp. 324–327.
12. Bon V. V., Dudko A. V., Kozachkova A. N., Pekhnyo V. I. Ammonium 1-ammonioethane-1,1-diylbis(hydrogenphosphonate) dihydrate. *Acta crystallographica. Sect. E*, 2008, vol. 64, no. 12, o2340.
13. Dudko A., Bon V., Kozachkova A., Pekhnyo V. Ammonium dihydrogen(1-ammoniopentane-1,1-diyl)diphosphonate. *Acta crystallographica. Sect. E*, 2009, vol. 65, no. 8, o1961.
14. Deacon G. B., Greenhill N. B., Junk P. C., Wiecko M. Synthesis and crystal structure of lithium alendronate. *Journal coordination chemistry*, 2011, vol. 64, no. 1, pp. 179–185.

REFERENCES

1. Gross G., Medved T. Ya., Kostizella B., Belskiy F.I., Kabachnik M.I. Acidity and complex formation properties of some aminomethylene-bis-phosphonic acids. *Zhurnal obshchey khimii*, 1978, vol. 48, no. 9, pp. 1914–1916. (In Russian).
2. Bollinger J.E., Roundhill D.M. Complexation of indium(III), iron(III), gadolinium(III), and neodymium(III) ions with amino diphosphonic acids in aqueous solution. *Inorganic chemistry*, 1993, vol. 32, no. 13, pp. 2821–2826.
3. Bollinger J.E., Roundhill D.M. Complexation of the uranyl ion with aminomethylenediphosphonates MAMDP and AMDP. *Inorganic chemistry*, 1994, vol. 33, no. 26, pp. 6421–6424.
4. Shkolnikova L.M., Sotman S.S., Afonin E.G. Crystal and molecular structures of two alkylidenediphosphonic complexones – dimethylaminomethylenediphosphonic acid monohydrate and α -hydroxy- γ -aminopropylidenediphosphonic acid. *Kristallografiya*, 1990, vol. 35, no. 6, pp. 1442–1449. (in Russian).
5. Kulpe S., Seidel I., Szulzewsky K. The structure of dimethylaminomethanediphosphonic acid, $C_3H_{11}NO_6P_2$. *Crystal research technology*, 1984, vol. 19, no. 5, pp. 669–674.
6. Merwin L.H., Dollase W.A., Hagele G., Blum H. Crystalline dimethylaminomethane-diphosphonic acid: the existence of anhydrous and monohydrate forms. *Phosphorus sulfur silicon related elements*, 1991, vol. 56, no. 1–4, pp. 117–122.
7. Plöger W., Schindler N., Wollmanne K., Worms K.H. Herstellung von 1-aminoalkan-1,1-diphosphonsäuren. *Zeitschrift anorganische allgemeine chemie*, 1972, vol. 389, no. 2, pp. 119–128.
8. Sheldrick G.M. SHELXS97. *Program for the solution of crystal structures*, Germany, University of Göttingen, 1997.
9. Sheldrick G.M. SHELXL97. *Program for the refinement of crystal structures*. Germany, University of Göttingen, 1997.
10. Afonin E.G., Baukova E. Yu., Pechurova N.I. Alkaline elements and ammonium trihydrogen 1-aminoethane-1,1-diphosphonates. *Zhurnal obshchey khimii*, 1991, vol. 61, no. 2, pp. 295–300. (In Russian).
11. Vega D., Baggio R., Piro O. Monosodium 3-(dimethylammonio)-1-hydroxy-1,1-propanedioldiphosphonate monohydrate (monosodium olpadronate monohydrate). *Acta crystallographica*, 1998, sect. C, vol. C54, no. 3, pp. 324–327.
12. Bon V.V., Dudko A.V., Kozachkova A.N., Pekhnyo V.I. Ammonium 1-ammonioethane-1,1-diylbis(hydrogenphosphonate) dihydrate. *Acta crystallographica*. Sect. E, 2008, vol. 64, no. 12, o2340.
13. Dudko A., Bon V., Kozachkova A., Pekhnyo V. Ammonium dihydrogen(1-ammonioethane-1,1-diyl)diphosphonate. *Acta crystallographica*. Sect. E, 2009, vol. 65, no. 8, o1961.
14. Deacon G.B., Greenhill N.B., Junk P.C., Wiecko M. Synthesis and crystal structure of lithium alendronate. *Journal coordination chemistry*, 2011, vol. 64, no. 1, pp. 179–185.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Александров Григорий Григорьевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31.

Афонин Евгений Геннадиевич, к.х.н., старший научный сотрудник, АО «Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств», 248000, Калуга, ул. К. Маркса, д. 4, тел.: +7 (906) 640-87-41, e-mail: afonineg.chem@gmail.com.

AUTHORS

Aleksandrov Grigoriy, PhD, senior researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31, Leninskiy prospekt, Moscow, 119991, Russia.

Afonin Evgeniy, PhD, senior researcher, Kaluga Research Institute of Telemechanical Devices JSC, 4, ulitsa K. Marksa, Kaluga, 248000, Russia, tel.: +7 (906) 640-87-41, e-mail: afonineg.chem@gmail.com.