

**KWAS HYPODIFOSFOROWY
I JEGO SOLE NIEORGANICZNE**

**HYPODIPHOSPHORIC ACID AND ITS
INORGANIC SALTS**

**Vasyl Kinzhybalo^{a,*}, Marta Otręba^b,
Katarzyna Ślepokura^b, Tadeusz Lis^b**

^a *Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

^b *Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

**e-mail: kinzhybalo@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Pierwsze badania nad kwasem hypodifosforowym

2. Skład, wzór i nazewnictwo

3. Synteza i właściwości

4. Krystalochemia hypodifosforanów

4.1. Hypodifosforany litowców

4.2. Inne hypodifosforany

4.3. Hypodifosforany – budowa jonu/cząsteczki

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Vasyl Kinzhybalo - absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Lwowskiego im. I. Franki. W 2005 roku odbył półroczny staż naukowy w Zespole Krystalografii Uniwersytetu Wrocławskiego. W 2009 roku obronił pracę doktorską z zakresu syntezy, struktury i właściwości koordynacyjnych ftalocyjaniny magnezu, wykonaną pod kierunkiem prof. Jana Janczaka w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu. Obecnie jest zatrudniony na stanowisku adiunkta w Oddziale Badań Strukturalnych INTiBS PAN i prowadzi badania strukturalne hypodifosforanów oraz innych materiałów, w których występują przemiany fazowe.



<https://orcid.org/0000-0003-1060-0459>

Mgr Marta Otręba - ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Pracę magisterską wykonywała w Zakładzie Krystalografii, gdzie kontynuuje badania w ramach realizacji pracy doktorskiej. Zajmuje się badaniami strukturalnymi organicznych hypodifosforanów.



<https://orcid.org/0000-0001-8251-0298>

Dr hab. Katarzyna Ślepokura - absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Od 2005 roku zatrudniona w Zakładzie Krystalografii UW. Zajmuje się chemią i strukturą biologicznie ważnych związków organicznych, w tym estrów fosforanowych, fosforanów cyklicznych oraz hypodifosforanów i je zawierających organiczno-nieorganicznych kryształów wieloskładnikowych.



<https://orcid.org/0000-0001-8330-4218>

Prof. dr hab. Tadeusz Lis - emerytowany profesor na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.



<https://orcid.org/0000-0003-0157-0649>

ABSTRACT

Hypodiphosphoric acid is the lower oxoacid of phosphorus of $H_4P_2O_6$ composition. It contains the direct P–P bond, in contrast to its closest analog – pyrophosphoric acid, $H_4P_2O_7$. In comparison to other phosphates the knowledge on hypodiphosphoric acid and its inorganic salts is quite limited. Since its discovery almost 150 years ago, establishment of the proper molecular and structural formula of the acid has initiated intensive research and dispute in the literature, which was decisively ended in 1964, when the first complete X-ray crystal structure determination of diammonium hypodiphosphate was reported. Since then structural studies have led to the discovery of ferroelectric properties in the above-mentioned diammonium salt and dehydration-induced staggered–eclipsed transformation of hypodiphosphate in tetrabutylammonium salt, experimental electron density distribution determination in cubic tetralithium hexahydrate and last but not least crystal structure elucidation of hypodiphosphate analogs of adenosine diphosphate. In this mini-review the information on synthesis techniques, chemical and physical properties, applications of hypodiphosphates along with crystallochemical description of reported up-to-date crystal structures are presented.

Keywords: hypodiphosphoric acid, inorganic salts, crystal structure, coordination chemistry, hydrogen bond

Słowa kluczowe: kwas hypodifosforowy, sole nieorganiczne, struktura krystaliczna, chemia koordynacyjna, wiązanie wodorowe

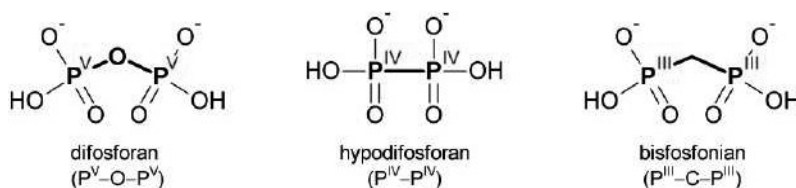
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Ac	– grupa acetylowa
ADP	– 5'-difosforan adenozyiny
AhDP	– 5'-hypodifosforan adenozyiny
ATP	– 5'-trifosforan adenozyiny
CN	– coordination number
dADP	– 2'-deoksy-5'-difosforan adenozyiny
dNTP	– 5'-trifosforan dowolnego 2'-deoksyrybonukleozydu
dNuc	– dowolny 2'-deoksyrybonukleozyd
fMet	– <i>N</i> -formylometionina
GDP	– 5'-difosforan guanozyiny
GTP	– 5'-trifosforan guanozyiny
HIT	– białka triady histydynowej
HIV-1 RT	– odwrotna transkryptaza wirusa HIV
LK	– liczba koordynacyjna
NAD	– dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy
NTPaza	– trifosfataza nukleozydowa
(pA) ₃	– kwas adenylilo-(3'→5')-adenylilo-(3'→5')-adenylowy (kwas triadenylowy)
PEP	– fosfoenolopirogronian
P _i	– anion kwasu fosforowego(V) o różnym stopniu jonizacji, np. H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ czy PO ₄ ³⁻
PNPaza	– fosforylaza polinukleotydomowa
PP ₁	– anion kwasu difosforowego(V) o różnym stopniu jonizacji, np. H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ , H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ , HP ₂ O ₇ ³⁻ czy P ₂ O ₇ ⁴⁻
PYR	– pirogronian
t.t.	– temperatura topnienia
Φ	– aminokwas hydrofobowy

WPROWADZENIE

Kwas hypodifosforowy, $H_4P_2O_6$, $[(OH)_2(O)P-P(O)(OH)_2]$ jest jednym z mniej znanych oksokwasów fosforowych [1,2]. Po tym, jak opisano jego syntezę w XIX w., główny nurt badań naukowych skupiony był na syntezie i właściwościach fizykochemicznych nieorganicznych soli tego kwasu. W ostatnich latach wykazano, że kryształy soli diamonowej $(NH_4)_2(H_2P_2O_6)$ posiadają właściwości ferroelektryczne [3], a kwas hypodifosforowy badano pod kątem zastosowania jako środka opóźniającego palenie materiałów tekstylnych [4].

Istotną cechą kwasu hypodifosforowego jest jego strukturalne podobieństwo do kwasu difosforowego (pirofosforowego, $H_4P_2O_7$, $[(OH)_2P(O)-O-P(O)(OH)_2]$) – ważnego dla organizmów żywych zarówno w postaci nieorganicznego jonu $H_nP_2O_7^{(4-n)-}$, jak i w postaci organicznej – zestryfikowanej, np. 5'-difosforanu adenozyne, ADP. Hypodifosforanowy analog strukturalny posiada w miejscu mostka tlenowego pomiędzy dwoma difosforanowymi atomami fosforu(V) (P^V-O-P^V) bezpośrednie wiązanie $P^{IV}-P^{IV}$ (Rys. 1).



Rysunek 1. Wzory strukturalne difosforanu, hypodifosforanu i przykładowego bisfosfonianu. Stopnie utlenienia atomów P zaznaczono kolorem niebieskim

Figure 1. Structural formulae of diphosphate, hypodiphosphate and exemplary bisphosphonate. The oxidation numbers of P atoms are marked in blue

Związki fosforu, zarówno nieorganiczne, jak i organiczne (w szczególności fosforanowe estry i bezwodniki), pełnią kluczową rolę w reakcjach biochemicznych, szlakach metabolicznych i procesach komórkowych. Niezwykłe właściwości fosforanów wynikają m.in. z możliwości tworzenia (poli)estrów (co jest wykorzystywane np. przy budowaniu kwasów nukleinowych) czy możliwości przyjmowania różnych stopni jonizacji (w szczególności możliwości przyjmowania form zdeprotonowanych przy równoczesnym zaangażowaniu w tworzenie dwóch wiązań estrowych, co ma szczególne znaczenie w stabilizacji kwasów nukleinowych). Wszystko to sprawia, że fosforany mogą i uczestniczą w szlakach metabolicznych [5, 6]. Jedną z ważniejszych funkcji pełnionych przez fosforany w komórkach organizmów żywych jest uczestniczenie w procesach energetycznych, a także magazynowanie energii w postaci „wysokoenergetycznych wiązań” bezwodnikowych w takich

związkach jak ADP, ATP, fosfoenolopirogronian (PEP), karbamioilofosforan, 2,3-bisfosfoglicerynian, fosfoarginina czy też fosfokreatyna.¹ Związki te zaangażowane są w reakcje przyłączenia, hydrolizy czy przenoszenia końcowej grupy fosforanowej w wielu szlakach metabolicznych. Złożoną funkcję biologiczną fosforanów można szczególnie łatwo prześledzić na przykładzie wolnych nukleotydów adenyłowych, np. 5'-difosforanu adenozyliny (ADP, Rys. 2a) czy 5'-trifosforanu adenozyliny (ATP), które w tym względzie zostały szczególnie szeroko opisane [7–10].

Równie ważne dla funkcjonowania organizmów żywych są nieorganiczne związki fosforu, zarówno fosforany (P_i), jak i pirofosforany (PP_i). Związki te występują w około 170 reakcjach biochemicznych, jako produkty towarzyszące powstawaniu m.in. kwasów nukleinowych, koenzymów (NAD czy koenzymu A), nukleotydów, amidów, mocznika czy cytokinin [11]. Pirofosforan może być wykorzystywany jako źródło energii zamiast ATP. Ma to szczególne znaczenie w warunkach beztlenowych, gdy wytwarzane są znacznie mniejsze ilości ATP, przy jednocześnie dużej produkcji pirofosforanów. Enzymy używające nieorganicznych fosforanów zamiast ATP (lub GTP) znaleziono m.in. u bakterii np. karboksykinaza fosfopirogronianowa (EC 4.1.1.38) przeprowadza szczawiooctan w fosfoenolopirogronian. Następnie PEP jest wykorzystany do otrzymania pirogronianu (PYR) przez kolejny enzym z grupy transferaz (EC 2.7.9.1), również w obecności PP_i .

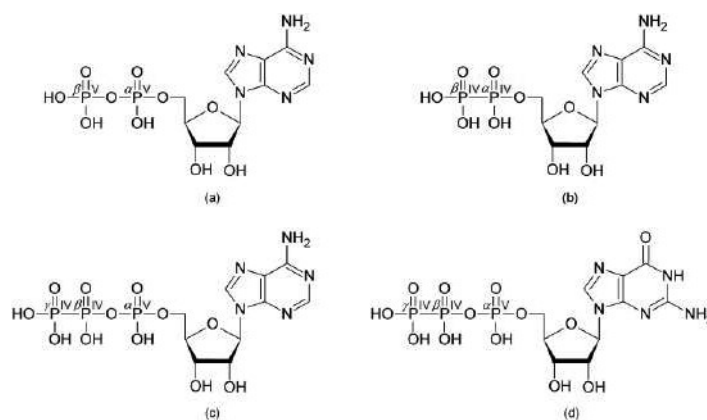
Inna rola pirofosforanu to regulacja procesów biochemicznych. Tu można wyróżnić następujące obszary aktywności: (1) aktywację lub inhibicję enzymów (ze względu na silne wiązanie z kationami metali grupy II układu okresowego, głównie Mg^{2+} , niezbędnymi do katalizowania reakcji przez enzymy), (2) wpływ na procesy syntezy białek oraz kwasów nukleinowych, (3) wpływ na tworzenie kości, podział komórek oraz transport żelaza w komórkach, (4) zaburzenia metabolizmu – tworzenie kamieni moczowych czy gromadzenie złogów dihydratu pirofosforanu wapnia w obrębie stawów (dna rzekoma) [11].

Oprócz funkcji biologicznych, nieorganiczne pirofosforany mają duże zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu [1]. Przede wszystkim, wraz z solami innych fosforanów, stosowane są przy produkcji żywności [głównie $Na_4(P_2O_7)$, $Na_3(HP_2O_7)$, $Na_2(H_2P_2O_7)$, $Ca_2(P_2O_7)$, $Ca(H_2P_2O_7)$, $K_4(P_2O_7)$, $K_2(H_2P_2O_7)$], m.in. przy obróbce mleka (aniony pirofosforanowe wytrącają kazeinę), puddingów mlecznych w proszku (powstający $Ca_2(P_2O_7)$ ma strukturę żelu, który reaguje z białkami mleka tworząc pudding), margaryny czy bitej śmietany [12]. Dodatek pirofosforanów stosowany jest również przy wytwarzaniu produktów jajecznych (zapobiegając przebarwieniom), a także w przemyśle mięsnym, gdzie ich obecność zwiększa miękkość mięsa (powodując dysocjację kompleksu aktyna–mizyna w tkance mięsnej),

¹ Podano nazwy stosowane zwyczajowo w literaturze biochemicznej.

natomiast w kielbasach i parówkach poprawiając kolor oraz smak. Pirofosforany są również szeroko stosowane jako stabilizatory zapobiegające ciemnieniu surowych ziemniaków i soku jabłkowego, a także pełnią rolę środków spulchniających w przemyśle piekarskim. Pirofosforany dodawane są do karm dla zwierząt, m.in. w celu poprawy walorów smakowych. Ze względu na właściwości powierzchniowo czynne, mogą być składnikami detergentów oraz środków zmiękczających, a także past do zębów czy płynów do płukania ust. Inne zastosowania w przemyśle to użycie w procesach galwanizacji [$\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ oraz $\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$], jako pigmenty [$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$], w produkcji szkła, ceramiki [$(\text{ZrO})_2(\text{P}_2\text{O}_7)$], izolatorów [$\text{Zr}(\text{P}_2\text{O}_7)$] oraz materiałów fluorescencyjnych [$\text{Sr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$] czy też środków przeciwko insektom [1].

Ze względu na szerokie spektrum istotnych funkcji pełnionych przez związki fosforu w procesach biochemicznych, pochodne fosforanów nieorganicznych oraz estrów fosforanowych są badane pod kątem ich zastosowania jako potencjalnych leków, zaprojektowanych do osiągnięcia określonego efektu, m.in. działania jako inhibitory lub substraty reakcji enzymatycznych. Przykładowo remdesiwir jest stosowany jako lek przeciwwirusowy (głównie w leczeniu zakażeń wirusem Ebola, a ostatnio także testowany w leczeniu SARS-CoV-2), tenofowir jest stosowany w leczeniu wirusa HIV, a sofosbuwir stosowany jest w leczeniu wirusowego zapalenia wątroby typu C [13, 14].



Rysunek 2. Wzory strukturalne (a) 5'-difosforanu adenyliny (ADP), (b) 5'-hypodifosforanu adenyliny (AhDP), (c) hypodifosforanu 5'-adenylylu, (d) hypodifosforanu 5'-guanylylu

Figure 2. Structural formulae of (a) adenosine 5'-diphosphate (ADP), (b) adenosine 5'-hypodiphosphate (AhDP), (c) 5'-adenylyl hypodiphosphate, (d) 5'-guanylyl hypodiphosphate

Strukturalne podobieństwo kwasów hypodifosforowego [$(\text{OH})_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$] i difosforowego(V) [$(\text{OH})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$] sprawia, że kwas hypodifosforowy i jego pochodne mogą być zamiennikami difosforanów w ich szlakach enzymatycznych (pełniąc rolę substratów bądź inhibitorów). Badania nad taką funkcją $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ nie są obszerne, sięgają lat 60 XX w. [15] i skupiają się wokół syntezy oraz aktywności

biologicznej hypodifosforanów i ich estrów. Jedne z początkowych badań aktywności enzymatycznej estrów hypodifosforanowych dotyczyły analogów ADP i GDP, tj. hypodifosforanów adenozyliny i guanozyliny, oraz ATP i GTP, tj. hypodifosforanów adenyliłu i guanyliłu (Rys. 2). Sprawdzano przykładowo aktywność enzymatyczną hypodifosforanu 5'-adenyliłu (Rys. 2c) w reakcji rozerwania wiązania pomiędzy atomami fosforu β i γ pod wpływem heksokinazy (EC 2.7.1.1) w reakcji fosforylacji α -D-glukopiranozy (będącej pierwszym etapem glikolizy) [16] oraz w reakcji prowadzonej przez syntetazę walilo-tRNA (ValRS, EC 6.1.1.9), która jest enzymem kontrolującym prawidłowy przebieg reakcji aminoacylacji podczas translacji tRNA. Enzym ten bierze udział w odcięciu terminalnej grupy pirofosforanowej z ATP oraz tworzeniu kompleksu Val-AMP [17] (Schemat 1). Wykazano, że w obu tych reakcjach hypodifosforan 5'-adenyliłu nie jest substratem (nie może zastąpić ATP), ale jest inhibitorem kompetencyjnym, blokującym zachodzenie tych procesów w komórkach.

W związku z udziałem GTP w reakcjach biosyntezy białek zbadano aktywność hypodifosforanu 5'-guanyliłu (Rys. 2d) w reakcjach polimeryzacji fenyloalaniny przez rybosomy pozbawione czynników inicjujących ten proces, a także w reakcji enzymatycznego wiązania kompleksu fMet-tRNA (fMet = *N*-formylometionina) do rybosomu podczas syntezy białek w komórkach bakteryjnych [18]. W obu reakcjach analog β,γ -hypodifosforanowy GTP był inhibitorem, co pozwoliło lepiej zrozumieć ich mechanizmy. Wskazywano m.in. na słabsze właściwości chelatujące jony Mg^{2+} grupy hypodifosforanowej w porównaniu z ugrupowaniem trifosforanowym, wykorzystywanym do tworzenia kompleksu Mg^{2+} -GTP niezbędnego przy wiązaniu fMet-tRNA do podjednostki mniejszej rybosomu.

W przypadku 5'-hypodifosforanu adenozyliny (AhDP), aktywność biologiczną sprawdzono w trzech reakcjach enzymatycznych, w których w warunkach fizjologicznych uczestniczy ADP (reakcje zależne od ADP) (Schemat 1). Dwie reakcje dotyczyły działania kinaz – adenylianowej (EC 2.7.4.3), która odcina grupę fosforanową z cząsteczki ADP, oraz pirogronianowej (EC 2.7.1.40), w wyniku działania której zachodzi fosforylacja ADP [19]. Badania wykazały, że AhDP jest inhibitorem kompetencyjnym w reakcji katalizowanej przez kinazę adenylianową (względem ADP) oraz substratem w reakcji katalizowanej przez kinazę pirogronianową (albo inhibitorem kompetencyjnym – w obecności ADP). W procesie z udziałem kinazy pirogronianowej AhDP nie pozwala na przeprowadzenie zachodzącej w warunkach fizjologicznych reakcji syntezy ATP (przez przeniesienie grupy fosforanowej z fosfoenolpirogronianu na ADP). W zamian za to powstaje α,β -hypodifosforanowa pochodna ATP. Trzecim badanym procesem była reakcja katalizowana przez fosforylazę polinukleotydową (PNPazę, EC 2.7.7.8) z *E. coli* [20]. Jest to dwufunkcyjny enzym o aktywności zarówno polimerazy, jak i hydrolazy (egzorybonukleazy), który przeprowadza odwracalną syntezę polinukleotydów [21]. Jeśli w komórkach występują odpowiednie warunki (pH = 8.6 oraz jony magnezu o stężeniu 0.2 mM) to działanie PNPazy zostaje zahamowane przez 2'-deoksy-ADP (dADP), który jest inhibitorem kompetencyjnym dla biorącego

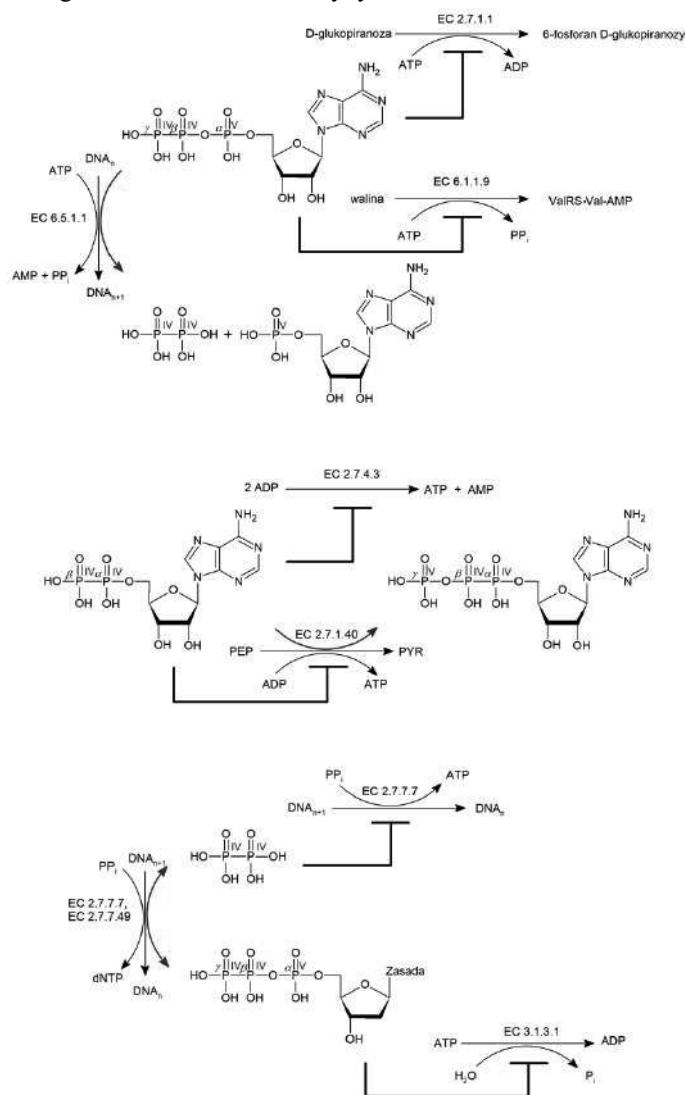
udział w tej reakcji ADP. Ze względu na wyniki wcześniejszych badań (wskazujących na kompetycyjne hamowanie 5'-hypodifosforanu adenozyne) sprawdzono, czy może on zastąpić dADP we wspomnianych warunkach. Stwierdzono, że AhDP ma wysoką wartość stałej inhibicji ADP ($K_i = 130 \mu\text{M}$) dla wszystkich testowanych reakcji przy obecności dADP: fosforylacji trinukleotydu $(\text{pA})_3$ (kwasu triadenylowego), polimeryzacji ADP oraz elongacji $(\text{pA})_3$. W przeciwieństwie do dADP, wartość stałej inhibicji dla procesów polimeryzacji oraz fosforylacji jest taka sama, co wskazuje na to, że enzym ten posiada w centrum katalitycznym dwa różne miejsca wiążące ADP: jedno specyficzne dla wiązania ADP w obecności oligonukleotydu w celu przeprowadzania reakcji elongacji, natomiast drugie wiążące cząsteczkę ADP w odpowiedniej pozycji do przeprowadzenia syntezy *de novo*.

W innych badaniach sprawdzano inhibicję polimerazy DNA wirusa opryszczki pospolitej typu 1 (HSV-1) przez dwadzieścia dziewięć różnych analogów pirofosforanu, w tym kwasu hypodifosforowego [22]. Wykazano, że kwas hypodifosforowy jest inhibitorem kompetycyjnym wiązania substratu (Schemat 1). Ta inhibicja jest w pełni odwracalna. Taką samą aktywnością względem polimerazy DNA wirusa opryszczki pospolitej typu 1 wykazał się jedynie jeszcze jeden analog, kwas fosfonomrówkowy, obecnie stosowany jako lek przeciwwirusowy (foskarnet).

Kwas hypodifosforowy był również badany w reakcjach elongacji łańcucha DNA oraz w reakcjach pirofosforolizy katalizowanych przez odwrotną transkryptazę HIV-1 (HIV-1 RT, EC 2.7.7.49) czy też polimerazę DNA I (EC 2.7.7.7) [23]. Stwierdzono, że może on pełnić podwójną rolę – substratu lub inhibitora kompetycyjnego – w zależności od reakcji (Schemat 1). W przypadku reakcji pirofosforolizy, hypodifosforan jest nawet 10-krotnie efektywniejszym substratem dla obu enzymów niż naturalnie biorący w niej udział pirofosforan. Powstający analog 5'-trifosforanu 2'-deoksyrybonukleozydu, posiadający grupę β,γ -hypodifosforanową (Schemat 1), nie ulega enzymatycznej reakcji defosforylacji katalizowanej przez fosfatazę alkaliczną (EC 3.1.3.1), w przeciwieństwie do deoksyrybonukleotydu powstającego w reakcji z udziałem pirofosforanów (PP_i). 5'-Hypodifosforany deoksyrybonukleozydów mogą być także substratami w reakcjach elongacji, gdzie są efektywnie wbudowywane w nić oligonukleotydu przez HIV-1 RT. Inne badania ujawniły, że 5'-hypodifosforan tymidyny jest inhibitorem NTPazy, czyli enzymu przeprowadzającego hydrolizę trifosforanów nukleozydów [24].

Aktywność biochemiczną hypodifosforanów nukleozydów sprawdzono także w reakcjach prowadzonych przez białka z rodziny HIT [25]. Są to białka enzymatyczne, które zawierają domenę składającą się z motywu strukturalnego: His- Φ -His- Φ -His- Φ - Φ , gdzie Φ to aminokwas hydrofobowy. Ze względu na aktywność enzymatyczną, białka należące do tej rodziny są klasyfikowane jako hydrolazy (również wiązania fosforoamidowego P-N) i transferazy dla nukleozydów, nukleotydydów oraz dinukleotydydów. W komórkach białka HIT wiążą nukleotydy kierując miejsce aktywne,

zawierające motyw triady histydynowej, w stronę grupy fosforanowej rybonukleotydów [26]. Przeprowadzone badania wykazały, że żadne ze sprawdzonych białek należących do rodziny HIT nie rozpoznaje 5'-hypodifosforanu adenozyiny jako substratu i nie potrafi przeprowadzić cięcia wiązania P–P, a co za tym idzie, wyprodukować 5'-fosforanu adenozyiny. Podobne wyniki uzyskano dla innych hydrolaz – bakteryjnej fosfatazy alkalicznej, apyrazy (difosfatazy adenozyiny) oraz fosfodiesterazy z jadu węża. W przypadku fosfodiesterazy z jadu węża następowała jedynie powolna hydroliza wiązania estrowego z uwolnieniem adenozyiny.



Schemat 1. Wybrana aktywność biologiczna kwasu hypodifosforowego i jego estrów
 Scheme 1. Selected biological activity of hypodiphosphoric acid and its esters

Najnowsze badania aktywności enzymatycznej analogu β,γ -hypodifosforanowego ATP (β,γ -hypo-ATP, tj. hypodifosforanu 5'-adenylilu) oraz jego tiopochodnej (β,γ -hypo-ATP α S) dotyczą roli analogów ATP jako kofaktorów w reakcji katalizowanej przez ligazę DNA (EC 6.5.1.1) [27] (Schemat 1). Hypodifosforan 5'-adenylilu jest skutecznym kofaktorem tej reakcji, chociaż ugrupowanie hypodifosforanowe jest mniej reaktywną grupą odchodzącą niż pirofosforan.

Znacznie lepiej, pod względem aktywności biologicznej i zastosowania w medycynie, są poznane inne analogi difosforanów – bisfosfoniany ($P^{III}-C-P^{III}$), w których difosforanowe ugrupowanie P^V-O-P^V zostało zmodyfikowane przez zastąpienie centralnego atomu tlenu atomem węgla (Rys. 1). Zarówno pirofosforany, jak i bisfosfoniany wykazują wysokie powinowactwo do tkanki kostnej, opóźniając wzrost, a także rozpuszczanie kryształów hydroksyapatytu, jednak tylko te drugie zdolne są do hamowania resorpcji kości [28, 29]. Ta właściwość sprawia, że od ponad 40 lat bisfosfoniany są wykorzystywane jako leki skutecznie inhibujące proces zaniku kości. Obecność wiązania P–C–P zapewnia większą odporność na enzymatyczną i chemiczną hydrolizę (w porównaniu do ugrupowania P–O–P), a możliwość modyfikacji łańcuchów bocznych dołączonych do atomu C umożliwia uzyskanie związków o różnych właściwościach biologicznych i fizykochemicznych. Inhibicja resorpcji kości związana jest z selektywnym pobieraniem i absorbowaniem bisfosfonianów w mineralną powierzchnię kości, gdzie zakłócają procesy biochemiczne, hamując działanie osteoklastów, czyli komórek odpowiedzialnych za niszczenie kości [28].

Bisfosfoniany są częstym przedmiotem badań także ze względu na interesującą chemię koordynacyjną. Są świetnymi ligandami dla wielu metali, są zdolne do tworzenia silnych wiązań wodorowych, przez co są chętnie wykorzystywane w chemii koordynacyjnej i supramolekularnej oraz szeroko badane pod kątem możliwości aplikacyjnych na polu materiałów porowatych, wymiany jonowej, magnetyzmu, katalizy, optyki nieliniowej i innych [30-36]. Wydaje się, że hypodifosforany ($P^{IV}-P^{IV}$) – znacznie mniej w tym zakresie poznane – powinny przynajmniej dorównywać bisfosfonianom pod względem właściwości koordynacyjnych. Brak mostka tlenowego w hypodifosforanach przyczynia się do ich nieco większej trwałości (w porównaniu z difosforanami) i powoduje, że jony/cząsteczki są bardziej sztywne, ale jednocześnie ciągle zawierają sześć atomów tlenu zdolnych do uczestniczenia w tworzeniu rozbudowanych sieci koordynacyjnych i sieci wiązań wodorowych. Znajduje to potwierdzenie w dotychczas znanych kryształach hypodifosforanów cechujących się występowaniem takich podstruktur, o różnej architekturze i wymiarowości. Co więcej, wyraźnie zaznaczona jest tendencja hypodifosforanów do tworzenia sieci stabilizowanych silnymi wiązaniami wodorowymi O–H \cdots O, zbudowanych wyłącznie z anionów hypodifosforanowych i/lub cząsteczek kwasu. Wydaje się, że taka charakterystyka krystalochemiczna jest wynikiem (i) wspomnianej dostępności sześciu atomów tlenu mogących brać udział w koordynacji jonów metali, (ii) zdolności do

przyjmowania roli zarówno donora, jak i akceptora silnych wiązań wodorowych, (iii) stosunkowo dużej łatwości deprotonacji kwasu i tworzenia anionów na wszystkich możliwych stopniach jonizacji oraz (iv) pewnej elastyczności, którą zapewnia hypodifosforanom możliwość rotacji wokół wiązania P–P i, co za tym idzie, możliwości przyjmowania zarówno preferowanej konformacji naprzemianległej, jak i mniej energetycznie korzystnej – naprzeciwległej.

Kwas hypodifosforowy był w przeszłości intensywnie badany pod względem syntezy i właściwości, co zostało podsumowane w kilku pracach przeglądowych z lat 50-tych i 60-tych XX w. [37, 38]. Wiedza strukturalna natomiast, w szczególności na temat organicznych połączeń hypodifosforanowych, jest dość uboga. Nieco lepiej poznana jest struktura nieorganicznych hypodifosforanów (stanowiących główny przedmiot tej pracy), choć i w tym zakresie wiedza jest niekompletna. Badania strukturalne, spektroskopowe (w podczerwieni i Ramana) oraz trwałości termicznej nieorganicznych hypodifosforanów prowadzono w grupie M. Gjikaj (Uniwersytet Techniczny w Clausthal, Niemcy), badania nad syntezą i aktywnością biologiczną estrów organicznych – w zespole W. J. Steca (Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Łódź), a badania struktury i właściwości organicznych i nieorganicznych hypodifosforanów przez autorów tej pracy i ich współpracowników we Wrocławiu.

1. PIERWSZE BADANIA NAD KWASEM HYPODIFOSFOROWYM

Już pod koniec XVIII w., w 1792 roku, francuski farmaceuta i chemik Bernard Pelletier zauważył, że biały fosfor częściowo zanurzony w wodzie, pozostawiony na powietrzu ulega utlenieniu, w wyniku czego powstaje kwaśny roztwór, nazwany przez Pelletiera *l'acide phosphatique* [39]. 85 lat później, w 1877 roku, niemiecki farmaceuta i chemik Theodor Salzer, powtarzając eksperyment Pelletiera, wyodrębnił z *l'acide phosphatique* (będącego w rzeczywistości mieszaniną kwasów fosforowych zawierającą m.in. kwasy fosforowy(III) i fosforowy(V)) nowy związek, który nazwał *Unterphosphorsäure* i określił jego wzór empiryczny jako H_2PO_3 [2]. Kwas ten, obecnie nazywany hypodifosforowym, o którym dziś wiemy, że jego wzór to $H_4P_2O_6$, Salzer wydzielił w postaci heksahydratu słabo rozpuszczalnej kwaśnej soli sodowej, $Na_2(H_2P_2O_6) \cdot 6H_2O$ (strącanej przez częściowe zobojętnienie mieszaniny poreakcyjnej węglanem lub octanem sodu). Czysty kwas hypodifosforowy Salzer otrzymywał działając siarkowodorem na wodną zawiesinę nierozpuszczalnej soli ołowiu(II), $Pb_2(P_2O_6)$, w którą przedtem przekształcał sól disodową.

Salzer otrzymał w czystej postaci i opisał w latach 1877-1886 szereg soli kwasu hypodifosforowego:

	$Na(H_3P_2O_6) \cdot 2H_2O$,	$Na_3(HP_2O_6) \cdot 9H_2O$,
$Na_5(H_2P_2O_6)(HP_2O_6) \cdot 20H_2O$,	$Na_4(P_2O_6) \cdot 10H_2O$,	$K(H_3P_2O_6)$,
$K_3(H_3P_2O_6)(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$,	$K_2(H_2P_2O_6) \cdot H_2O$,	$K_2(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$,

$K_2(H_2P_2O_6) \cdot 3H_2O$, $K_3(HP_2O_6) \cdot 3H_2O$, $K_4(P_2O_6) \cdot 8H_2O$, $NH_4(H_3P_2O_6)$,
 $(NH_4)_2(H_2P_2O_6)$, $(NH_4)_4(P_2O_6) \cdot H_2O$, $Ag_4(P_2O_6)$, $Mg(H_2P_2O_6) \cdot 4H_2O$,
 $Mg_2(P_2O_6) \cdot 12H_2O$, $Ca(H_2P_2O_6) \cdot 6H_2O$, $Ca_2(P_2O_6) \cdot 2H_2O$, $Ba(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$,
 $Ba_2(P_2O_6)$, $Pb_2(P_2O_6)$ [2, 40-42]. Niemal w tym samym czasie opisano syntezę
i wybrane właściwości innych soli: $MK_6(H_2P_2O_6)_4 \cdot 15H_2O$ ($M = Ni, Co, Zn, Cu$),
 $CdK_2(H_2P_2O_6)_2 \cdot 2.5H_2O$, $MnK_2(H_2P_2O_6)_2 \cdot 3H_2O$, $NiK_2(P_2O_6) \cdot 6H_2O$,
 $CoK_2(P_2O_6) \cdot 5H_2O$, $K_2Na_2(P_2O_6) \cdot 9H_2O$ [43, 44], $Ni_2(P_2O_6) \cdot 12H_2O$,
 $Na_2Ni(P_2O_6) \cdot 12H_2O$, $Co_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$, $CoNa_2(P_2O_6) \cdot 1.5H_2O$, $Cd_2(P_2O_6) \cdot 2H_2O$,
 $CdNa_2(P_2O_6) \cdot 6H_2O$, $Cu_2(P_2O_6) \cdot 6H_2O$, $Zn_2(P_2O_6) \cdot 6H_2O$ [45], $Li_2(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$,
 $Li_4(P_2O_6) \cdot 7H_2O$, $Ba(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$, $Ba_2(P_2O_6)$, $Mg_2(P_2O_6) \cdot 24H_2O$,
 $Be_2(P_2O_6) \cdot 3H_2O$ [46], $Tl_2(H_2P_2O_6)$, $Tl_4(P_2O_6)$ [47], $N_2H_5(H_3P_2O_6)$,
 $(N_2H_5)_2(H_2P_2O_6)$, $NH_4(N_2H_5)(H_2P_2O_6)$, $(NH_3OH)_2(H_2P_2O_6)$ [48, 49].

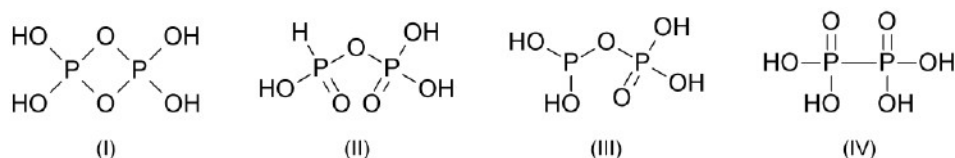
W tamtym czasie – jeszcze przed rozwojem stosowanych dziś powszechnie
metod rentgenograficznych – dla kryształów niektórych z wyżej wymienionych
związków wyznaczono metodami optycznymi układy krystalograficzne oraz relacje
pomiędzy parametrami sieci krystalicznej (m.in. K. Haushofer w Monachium
i W. Fresenius w Strasburgu). Co ważne, wiele z otrzymanych wtedy wstępnych
danych krystalograficznych zostało w późniejszym okresie potwierdzonych przy
pomocy metod dyfrakcyjnych (np. izomorficzność niektórych z uwodnionych
hypodifosforanów i pirofosforanów sodowych stwierdzoną jeszcze w 1886 roku
[50]).

2. SKŁAD, WZÓR I NAZEWNICTWO

Kwestia poprawnego wzoru cząsteczkowego, a tym bardziej strukturalnego,
kwasu hypodifosforowego od momentu jego wyizolowania przez Salzera była
dyskusyjna i pozostawała nierozstrzygnięta przez prawie 90 lat. Najpierw
rozważano, czy wzór cząsteczkowy to H_2PO_3 czy $H_4P_2O_6$. Prowadzono badania
depresji punktu krzepnięcia [51] oraz przewodnictwa jonowego roztworów kwasu
i soli [52, 53], podjęto próby syntezy estrów organicznych kwasu oraz wyznaczenia
ich masy cząsteczkowej [54], ale otrzymywane wyniki były sprzeczne i nie dawały
jednoznacznej odpowiedzi. Rozważano zatem pięć możliwych wzorów
strukturalnych kwasu – formę monomeryczną i cztery podwojone, pokazane na
Rys. 3. W 1933 roku F. Bell i S. Sugden zmierzili podatność magnetyczną
 $Na_2(H_2P_2O_6)$, $Na_2(H_2P_2O_6) \cdot 6H_2O$, $Ag_4(P_2O_6)$ oraz soli guanidyniowej
 $(CN_3H_6)_4(P_2O_6) \cdot 2H_2O$ i stwierdzili, że wszystkie te związki są diamagnetyczne, co
wykluczyło wzór pojedynczy, gdyż w hipotetycznej cząsteczce H_2PO_3 musiałaby
być nieparzysta liczba elektronów walencyjnych [55].

Wzór (I) odrzucono przede wszystkim dlatego, że taki związek powinien być
paramagnetyczny, a jego hydroliza – trudna oraz ze względu na fakt, że produktem

reakcji związku o takim wzorze z bromem nie powinien być kwas pirofosforowy, a taki właśnie powstaje podczas utlenienia bromem kwasu hypodifosforowego [56].



Rysunek 3. Proponowane podwojone wzory strukturalne kwasu hypodifosforowego
Figure 3. Suggested doubled structural formulae for hypodiphosphoric acid

Badania soli kwasu hypodifosforowego metodami spektroskopii w podczerwieni i Ramana potwierdziły poprawność wzoru (IV). Rozkład drgań i przypisanie pasm porównano z widmami innych związków typu A_2X_6 : soli kwasu ditionowego ($H_2S_2O_6$) oraz heksafluoroetanu (C_2F_6). Ponadto stwierdzono symetrię D_{3d} anionu $P_2O_6^{4-}$ [57, 58]. Badania metodami ^{31}P NMR również potwierdziły symetryczny wzór (IV). Widma analizowanych związków zawierały jeden, nierozszczepiony sygnał, co oznaczało, że atomy fosforu mają takie samo otoczenie chemiczne i nie są bezpośrednio związane z atomami wodoru [59].

Ostatecznie wszystkie wątpliwości zostały rozwiane z użyciem badań krystalograficznych. Najpierw w 1949 roku B. Raistrick i E. Hobbs na łamach *Nature* opublikowali parametry sieci i grupę przestrzenną dla kryształu $(NH_4)_2(H_2P_2O_6)$, z których wynikało, że dianion powinien leżeć w jednej z dwóch pozycji szczególnych: w środku inwersji lub na osi dwukrotnej. To znowu jednoznacznie wskazywało na wzór (IV) [60]. Rok później R. Brooks i T. C. Alcock opublikowali wstępną strukturę kryształu wodorowęglanu amonu $NH_4(HCO_3)$ oraz wskazali na możliwą izomorficzność badanych kryształów z kryształami $(NH_4)_2(H_2P_2O_6)$ [61]. Na podstawie tego założenia oraz biorąc pod uwagę doniesienia sprzed roku wysnuli wniosek, że aniony $H_2P_2O_6^{2-}$ w kryształach soli diamonowej powinny zajmować pozycję okupowaną przez dwa sąsiadujące ze sobą aniony HCO_3^- w kryształach $NH_4(HCO_3)$, co oznaczało, że wzór (IV) anionu $H_2P_2O_6^{2-}$ jest poprawny.

Następnie D. E. C. Corbridge wyznaczył parametry sieci oraz grupy przestrzenne dla kryształów $Na_2(H_2P_2O_6) \cdot 6H_2O$, $Na_2(H_2P_2O_7) \cdot 6H_2O$, $Na_3(HP_2O_6) \cdot 9H_2O$, $Na_3(HP_2O_7) \cdot 9H_2O$, $Na_4(P_2O_6) \cdot 10H_2O$ oraz $Na_4(P_2O_7) \cdot 10H_2O$ i stwierdził izomorficzność odpowiadających sobie pod względem składu par kryształów piro- i hypodifosforanów di- oraz tetrasodowych (nie stwierdzając

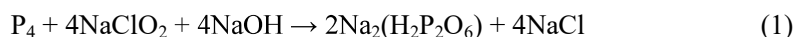
jednocześnie izomorficzności soli trisodowych) [62]. W 1964 roku A. Wilson i H. McD. McGeachin opublikowali pełne dane strukturalne dla kryształu $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$, wykazując, że dianion leży na osi dwukrotnej, posiada konformację naprzemianległą i przybliżoną symetrię D_{3d} [63]. Jako modelu początkowego do obliczeń użyli danych strukturalnych wyznaczonych 14 lat wcześniej dla kryształu $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$ [61].

Należy podkreślić, że nazewnictwo kwasu hypodifosforowego zmieniało się i dla kwasu $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (w zapisie koordynacyjnym $[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$) w literaturze funkcjonują różne nazwy, np. kwas podfosforowy, hipofosforowy, hipodifosforowy, heksaoksodifosforowy. Nawet w XXI w. w niektórych opracowaniach, np. w szóstym wydaniu *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology* z 2013 roku [1], kwasem hypodifosforowym (ang. *hypodiphosphoric acid*) nazywany jest kwas o wzorze sumarycznym $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$, w zapisie koordynacyjnym $[(\text{OH})(\text{O})(\text{H})\text{P}^{\text{II}}-\text{P}^{\text{II}}(\text{H})(\text{O})(\text{OH})]$, natomiast kwas hypodifosforowy(IV) $[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}^{\text{IV}}-\text{P}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{OH})_2]$ nazywany jest kwasem hypofosforowym (ang. *hypophosphoric acid*).

3. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

Kwas hypodifosforowy zawiera bezpośrednie wiązanie P–P. Metody jego syntezy polegają więc na: (1) reakcji związków zawierających wiązanie P–P lub (2) reakcji, w której wiązanie P–P jest tworzone.

Obecnie najczęściej używanym sposobem syntezy kwasu hypodifosforowego jest utlenienie wilgotnego czerwonego fosforu 10% roztworem chloranu(III) sodu (reakcja (1)) [64]. Reakcja jest bardzo egzoenergetyczna, niezbędne jest zatem wydajne chłodzenie mieszaniny reakcyjnej. Otrzymany kwaśny roztwór, zawierający mieszaninę różnych fosforanów sodu, doprowadza się 15% roztworem wodorotlenku sodu do pH = 5.4. W tym pH zaczynają krystalizować produkty uboczne oraz zamierzony produkt – hypodifosforan sodu o składzie $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rozpuszczalność tej substancji w temperaturze pokojowej jest bardzo mała – około 2 g bezwodnej soli na 100 g wody, a ze wzrostem temperatury znacząco wzrasta – ponad 10-krotnie w temperaturze wrzenia roztworu [65]). Otrzymałą mieszaninę ogrzewa się zatem i filtruje na gorąco, a otrzymany przesącz zostawia się przez noc w lodówce. Nazajutrz powstałe kryształy odsąca się i oczyszcza poprzez kolejną rekrystalizację. Wydajność syntezy wynosi ok. 40-43% w przeliczeniu na użyty chloran(III). Z soli sodowych kwas hypodifosforowy zwykle otrzymuje się przy użyciu żywic jonowymiennych.



W analogicznych reakcjach można wykorzystać inne utleniacze, takie jak nadtlenek wodoru, chloran(I) sodu, azotan(V) miedzi(II) i inne sole miedzi(II) [66], azotan(V) srebra [67], manganian(VII) potasu [68], a nawet tlen z powietrza [69] lub wapno chlorowane [70].

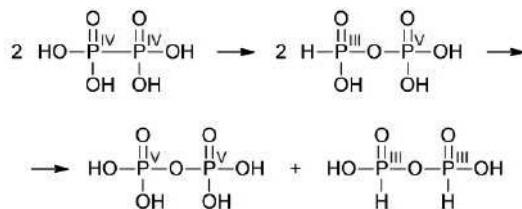
Wysoką wydajność syntezy (rzędu 60%) osiąga się metodami elektrochemicznymi. Elektroliza roztworów kwasu siarkowego z użyciem anody z fosforu miedzi(I), Cu_3P , lub fosforów innych metali i katody z odpowiedniego metalu zawartego w fosforu pod napięciem 3-10 V prowadzi do powstania mieszaniny kwasu hypodifosforowego i fosforowego(V) [71].

Kwas hypodifosforowy można też otrzymać naświetlając promieniowaniem UV roztwór kwasu fosforowego(III) lub jego soli sodowych [72]. Podobny proces zachodzi pod wpływem promieni gamma z bomby kobaltowej [73].

Polski wkład do wiedzy o syntezie i właściwościach kwasu hypodifosforowego to prace T. Miłobędzkiego (współzałożyciela, honorowego członka i dwukrotnego prezesa Polskiego Towarzystwa Chemicznego) i jego współpracowników z Politechniki Warszawskiej. Z prac tych wiadomo, że kwas hypodifosforowy można otrzymać w reakcjach utlenienia produktów hydrolizy halogenków fosforu: P_2I_4 , PCl_3 , PBr_3 , PI_3 [74-77], utlenienia czerwonego fosforu jodem [78] oraz w reakcji $\text{Na}_2(\text{HPO}_3)$ z LiH w temperaturze 330 °C [79].

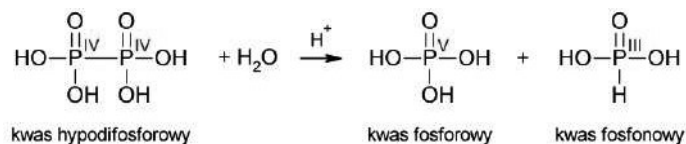
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ jest kwasem czteroprotonowym. Porównanie wartości $\text{p}K_a$ (25 °C) dla kwasu hypodifosforowego ($\text{p}K_{a1} = 2.0$, $\text{p}K_{a2} = 2.6$, $\text{p}K_{a3} = 7.2$, $\text{p}K_{a4} = 10.0$) i difosforowego(V) ($\text{p}K_{a1} = 1.0$, $\text{p}K_{a2} = 2.0$, $\text{p}K_{a3} = 6.6$, $\text{p}K_{a4} = 9.6$) [1] pozwala zauważyć, że $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ jest kwasem o średniej mocy, w którym dwa z atomów wodoru mają charakter znacznie bardziej kwasowy niż dwa pozostałe, podobnie jak w przypadku kwasu difosforowego.

W ciele stałym kwas hypodifosforowy może występować w postaci dihydratu [$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (t.t. 62 °C), krystalizującego w postaci soli dioksoniowej ($\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$] lub w formie bezwodnej, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (t.t. 73 °C), otrzymywanej przez przechowywanie uwodnionej formy kwasu w eksykatorze próżniowym nad tlenkiem fosforu(V) przez okres około dwóch miesięcy [80]. Obie formy są higroskopijne, ale w środowisku bezwodnym, w przedziale temperatur 0–5 °C, nie rozkładają się przez okres kilku lat [1, 81]. Już w temperaturze pokojowej bezwodny, krystaliczny kwas hypodifosforowy nie jest jednak trwały. Po pewnym czasie przechodzi w kwas o wzorze $[(\text{HO})(\text{O})\text{HP}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})_2]$ (zwany kwasem izohypodifosforowym), a następnie powstaje mieszanina kwasu difosforowego(V), $[(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}^{\text{V}}-\text{O}-\text{P}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})_2]$, i difosfonowego(III), $[(\text{HO})(\text{O})\text{HP}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{III}}\text{H}(\text{O})(\text{OH})]$ (Schemat 2).



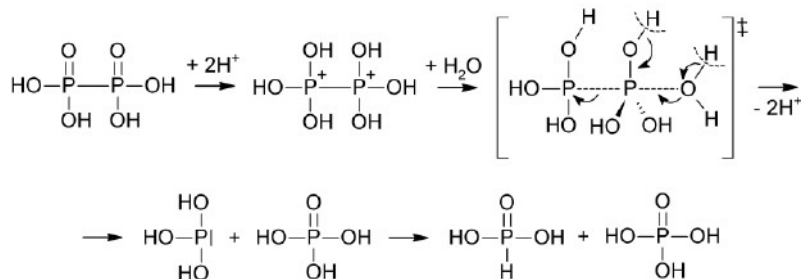
Schemat 2. Izomeryzacja i rozkład bezwodnego kwasu hypodifosforowego
 Scheme 2. Isomerisation and decomposition of anhydrous hypodiphosphoric acid

W kwaśnym środowisku wodnym zachodzi hydroliza (połączona z dysproporcjonowaniem) do kwasu fosforowego(V) oraz fosfonowego(III) (Schemat 3) [1, 81]. W porównaniu do innych kwasów difosforowych (difosfonowego(III), difosforowego(V) oraz tzw. izohypodifosforowego), kwas hypodifosforowy jest jednak bardziej stabilny w tych warunkach [82]. Szybkość hydrolizy jest zależna od stężenia kwasu, pH roztworu i temperatury. Przykładowo, w temperaturze 25 °C, w 1 M roztworze HCl połowa ilości kwasu hypodifosforowego zostaje zhydrolizowana w ciągu 180 dni, podczas gdy w 4 M HCl całkowita hydroliza następuje zaledwie w ciągu godziny [38]. Podobnemu rozkładowi ulega też stały $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze.



Schemat 3. Reakcja hydrolizy kwasu hypodifosforowego
 Scheme 3. Hydrolysis of hypodiphosphoric acid

Badania kinetyczne nad mechanizmem hydrolizy kwasu hypodifosforowego wykazały, że reakcja jest pierwszego rzędu względem hypodifosforanu i drugiego względem jonów H^+ . Zaproponowano zatem mechanizm, w którym produktem przejściowym jest podwójnie uprotonowana cząsteczka kwasu, $[\text{P}_2(\text{OH})_6]^{2+}$. W wyniku ataku nukleofilowego cząsteczki wody na jeden z atomów fosforu produktu przejściowego powstaje, charakterystyczny dla mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}2$, kompleks aktywny, w którym atakowany atom fosforu ma otoczenie trygonalno-bipiramidalne. Zerwanie wiązania P–P prowadzi do powstania cząsteczek kwasu fosfonowego(III) i fosforowego(V) (Schemat 4) [82].



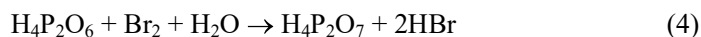
Schemat 4. Mechanizm reakcji hydrolizy kwasu hypodifosforowego
 Scheme 4. Hydrolysis mechanism of hypodiphosphoric acid

W środowisku zasadowym anion hypodifosforanowy wykazuje znaczną trwałość – nie ulega rozkładowi nawet po godzinnym ogrzewaniu w 80% roztworze NaOH w temperaturze 200 °C. Dopiero ogrzewanie ze stopionym NaOH w temperaturze 320 °C powoduje rozkład do fosforanu(V) sodu z wydzielaniem wodoru [1].

W kwasie hypodifosforowym atomy fosforu są na IV stopniu utlenienia, może on zatem być zarówno utleniaczem, jak i reduktorem. Reakcja hydrolizy kwasu jest przykładem procesu redoks, reakcji dysproporcjonowania. Standardowe potencjały reakcji połówkowych (2) i (3) [83] wskazują na samorzutność reakcji hydrolizy:

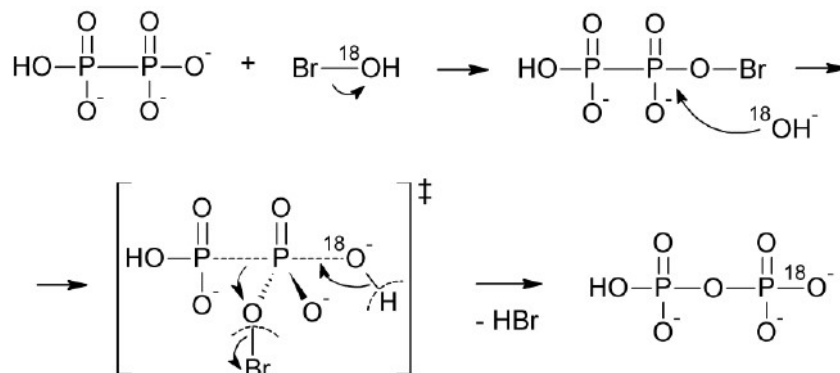


Kwas hypodifosforowy łatwo ulega utlenieniu w obecności takich utleniaczy jak Cl_2 i Br_2 (w środowisku obojętnym i słabo zasadowym) oraz KMnO_4 i KIO_3 (w środowisku kwaśnym przy ogrzewaniu) [37]. Szczególnie interesująca jest reakcja (4) z wodą bromową.



Zachodzi ona tylko w przedziale pH 6-9. Kwas hypodifosforowy jest ilościowo utleniany do pirofosforowego. Wykazano, że utleniaczem w tej reakcji jest HBrO, który powstaje w trakcie reakcji Br_2 z wodą [70]. Mechanizm tej reakcji ustalono na podstawie badania produktu reakcji metodą ^{31}P NMR dla reakcji prowadzonej w H_2^{18}O . Wykazano, że atom ^{18}O nie wbudowuje się w nowopowstały mostek P–O–P pirofosforanu, ale zajmuje pozycję terminalną [84]. Zaproponowano mechanizm pokazany na Schemacie 5. Otrzymany produkt jest cennym substratem

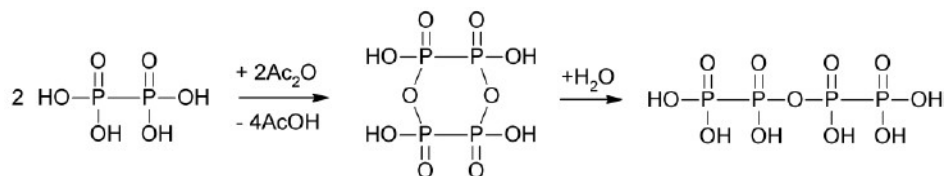
w enzymatycznych reakcjach fosforylacji oraz przeniesienia fosforylu, pozwalającym ustalić ich mechanizm [85].



Schemat 5. Mechanizm reakcji utleniania kwasu hypodifosforowego wodą bromową
Scheme 5. Mechanism of hypodiphosphoric acid oxidation with aqueous bromine

Kwas hypodifosforowy jest bardzo słabym utleniaczem. Nie reaguje z H_2S , SO_2 i H_2 *in statu nascendi* [2].

Formalny bezwodnik kwasu hypodifosforowego – tetratlenek difosforu, $\text{O}_2\text{P}-\text{PO}_2$ (w odróżnieniu od jego kongeneru z azotem), nie jest znany w stanie wolnym. Przy użyciu N-heterocyklicznych karbenów (NHC) uzyskuje się związki o składzie $\text{L}_{\text{NHC}}:(\text{O})_2\text{P}-\text{P}(\text{O})_2:\text{L}_{\text{NHC}}$ [86], ale, o ile nam wiadomo, nie ma doniesień o tym, żeby reakcja tych związków z wodą prowadziła do kwasu hypodifosforowego. Ogrzewanie kwaśnych soli hypodifosforanowych nie prowadzi do dehydratacji, ale do rozkładu – powstają zwykle metafosforany(V) i fosfina. Z kolei chemiczna dehydratacja hypodifosforanu potasu przy użyciu bezwodnika octowego pozwala otrzymać sól cyklicznego kwasu $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{10}$, $(-\text{PO}(\text{OH})-\text{PO}(\text{OH})-\text{O}-)_2$, który może być uważany za bezwodnik kwasu hypodifosforowego (Schemat 6). W zasadowym środowisku pierścień $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{10}$ otwiera się (jedno z dwóch połączeń $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ hydrolizuje) i powstaje kwas o wzorze $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{11}$.



Schemat 6. Dehydratacja kwasu hypodifosforowego i dalsza hydroliza
Scheme 6. Dehydration of hypodiphosphoric acid and consequent hydrolysis

Już w 1899 roku O. Kaufmann zauważył, że hypodifosforan toru, $\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, jest substancją o znikomej rozpuszczalności w wodzie, nawet w środowisku bardzo kwaśnym lub zasadowym [88]. Na tej podstawie opracowano analityczne metody wyznaczania ilościowej zawartości toru [89] oraz wyodrębnienia tego pierwiastka z monocytu [90, 91]. Rozpuszczalność hypodifosforanu toru została wyznaczona z użyciem radioaktywnego izotopu fosforu ^{32}P , przez porównanie promieniotwórczości nasyconego roztworu ze wzorcem [92, 93].

4. KRYSZTAŁOCHEMIA HYPODIFOSFORANÓW

Obecnie struktury krystaliczne, zwykle już na etapie ich publikowania (ale też niezależnie od procesu publikacyjnego), są deponowane w strukturalnych bazach danych pod indywidualnym literowym lub cyfrowym kodem identyfikacyjnym. Umożliwia to dostęp do danych strukturalnych, w szczególności do współrzędnych atomowych, co pozwala na samodzielną analizę budowy związków chemicznych i ich kryształów przy użyciu dowolnego, w tym darmowego, oprogramowania.

W strukturalnej bazie danych związków nieorganicznych, *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD [94]) oraz w w krystalograficznej bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC [95])² zdeponowano struktury krystaliczne 38 nieorganicznych hypodifosforanów. Wśród nich znajduje się struktura soli iterbowej, $\text{Yb}(\text{HP}_2\text{O}_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (kod w ICSD 201708) [96], która, z powodu niskiej jakości danych eksperymentalnych, zawiera błędy i nie będzie tu dyskutowana.

Struktury soli trisodowej, $\text{Na}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nie znajdziemy w bazach danych, ale została ona opisana w 1974 roku [97]. Dla soli srebrowej, $\text{Ag}_4(\text{P}_2\text{O}_6)$, w *International Centre for Diffraction Data* (ICDD [98]) zdeponowano parametry sieci krystalicznej, typ grupy przestrzennej i eksperymentalny rentgenowski dyfraktogram proszkowy (kod ICDD 00-047-0901). Współrzędne atomowe nie zostały jednak zdeponowane. Parametry strukturalne wskazują, że hypodifosforan srebra może być izomorficzny z heksatiohypodifosforanem litu, $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{S}_6)$ [99].

Struktury kolejnych 12 nieorganicznych soli hypodifosforanowych nie zostały zdeponowane w bazach strukturalnych, ale ich wstępne dane strukturalne były prezentowane na konferencjach krystalograficznych. Łącznie daje to dostęp do danych strukturalnych 50 nieorganicznych hypodifosforanów. Wszystkie one zostały zebrane w Tabeli 1.

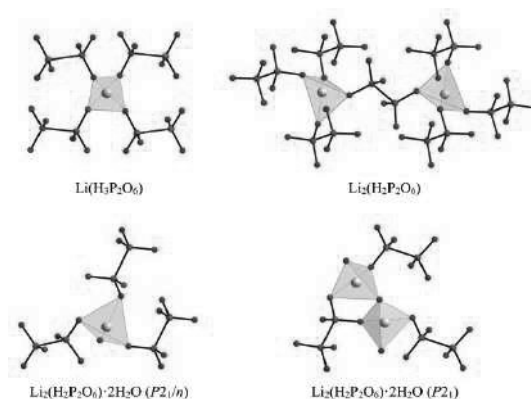
² Struktura soli $\text{Mg}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ została zdeponowana w CCDC, ale nie w bazie struktur związków organicznych, *Cambridge Structural Database* (CSD).

4.1. HYPODIFOSFORANY LITOWCÓW

Niewątpliwie, z punktu widzenia struktury w ciele stałym, najlepiej zostały opisane hypodifosforanowe sole litowców: Li, K, Na, Rb i Cs (łącznie 22 formy krystaliczne, Tabela 1). Jest to jedyna grupa hypodifosforanów pod tym względem systematycznie przebadanych. W szczególności dotyczy to soli litowych, sodowych i potasowych. Warto podkreślić, że w 2013 roku wyznaczono eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej w $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [100].

Dla jonów metali aniony hypodifosforanowe najczęściej są ligandami mono- lub bidentnymi, ale mogą również koordynować w sposób tridentny, co jest jednak wyjątkowo rzadkie. Liczba wykorzystywanych atomów tlenu jest wypadkową wielu czynników, m.in. rozmiaru i liczby koordynacyjnej kationu metalu, liczby związanych jonów hypodifosforanowych i ewentualnie uzupełniających sferę koordynacyjną cząsteczek wody, sposobu związania sąsiadujących anionów, wymiarowości podstruktur anionowych i koordynacyjnych itd. Wszystko to decyduje o dostępności wolnej przestrzeni wokół kationu metalu, a do tego aniony hypodifosforanowe świetnie się dostosowują.

W solach litowych jedynym sposobem wiązania anionów hypodifosforanowych jest sposób monodentny (Rys. 4; czerwone sfery w poliedrach koordynacyjnych tu i na kolejnych rysunkach oznaczają cząsteczki wody), co jest zrozumiałe wzięwszy pod uwagę rozmiary (odległości między sąsiednimi pozycjami koordynacyjnymi) typowych (zwykle tetraedrycznych) poliedrów koordynacyjnych kationów Li^+ . W kryształach soli $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, w którym są dwa krystalograficznie różne jony litu, cztero- i sześciokoordynacyjny, ten drugi nie jest zaangażowany w oddziaływanie Li–hypodifosforan. Zamiast tego tworzy poliedry $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.



Rysunek 4. Przykłady monodentnej koordynacji anionów hypodifosforanowych do kationów Li^+ (LK = 4; pokazane kolorem szarym). Atomy wodoru usunięto dla przejrzystości

Figure 4. Examples of monodentate coordination of hypodiphosphate anions to Li^+ cations (CN = 4; shown in grey). Hydrogen atoms are omitted for clarity

Tabela 1. Dane krystallochemiczne znanych nieorganicznych hypodifosforanów
 Table 1. Crystallochemical data for the reported inorganic hypodiphosphates

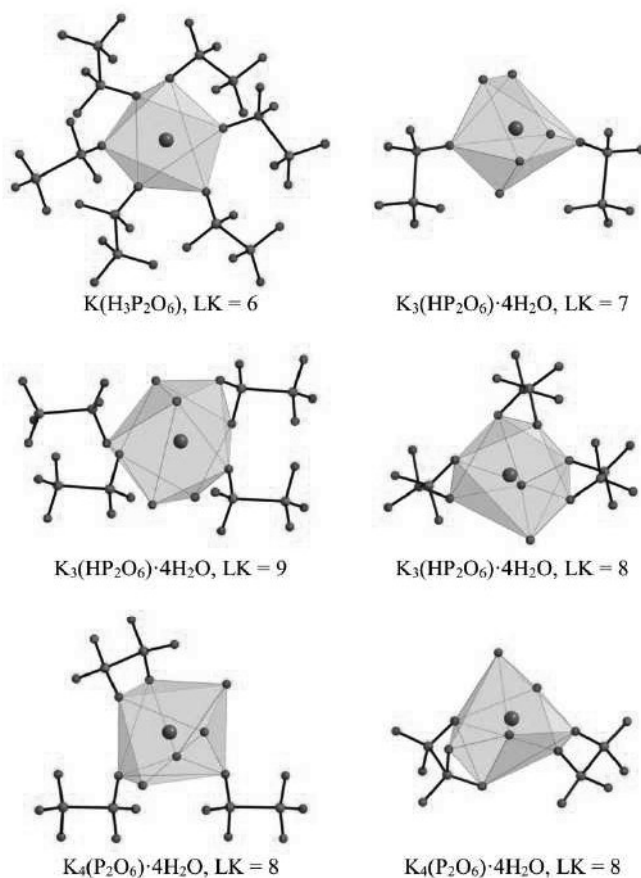
$J^{(a)}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$Li(H_3P_2O_6)$	2.18	3D	4	4	4	1D	3D	[101]
	$Li_2(H_2P_2O_6)$	2.18	2D	4, 4	4, 4	8	0D, $[Li_2O_6]$	3D	[101]
	$Li_3(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$ ($P2_1/m$)	2.18	2D	4	3	6	1D	2D	[102]
	$Li_2(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$ ($P2_1$)	2.18	2D	4, 4	2	4	1D	2D	[101]
	$Li_4(P_2O_6) \cdot 6H_2O^{(c)}$	2.18	0D	4, 6	2, 0	6	3D	3D	[100]
	$Li_3Na(P_2O_6) \cdot 6H_2O^{(c)}$	2.20	0D	4 (Li^+) 6 (Na^+)	2 (Li^+) 0 (Na^+)	6 Li^+	3D	3D	[101]
	$K_2Li_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$	2.20	0D	8 (K^+) 4 (Li^+)	2 (K^+) 2 (Li^+)	8 ($4K^+, 4Li^+$)	1D	2D	[101]
	$Na(H_3P_2O_6) \cdot H_2O$	2.17	3D	6	4	4	1D	3D	[103]
	$Na_2(H_2P_2O_6) \cdot 6H_2O$	2.19	0D	6	2	4	1D	2D	[104]
	$Na_3(HP_2O_6) \cdot 9H_2O$	2.19, 2.19	1D	5, 6, 6, 6, 6, 6	2, 0, 0, 0, 1, 0	1, 2	2D	3D	[97, 103]
	$Na_4(P_2O_6) \cdot 10H_2O$	2.20	0D	6, 6	0, 1	2	2D	3D	[105, 106]
	$K_2Na_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O^{(b)}$	2.18	0D	6 (Na^+) 8 (K^+)	1 (Na^+) 1 (K^+)	4 ($2Na^+, 2K^+$)	3D	3D	[106]
	$K(H_3P_2O_6)$	2.18, 2.19	3D	6	6	6, 6	0D	3D	[107]
	$K_2(H_2P_2O_6) \cdot H_2O$	2.18	1D	7, 7	4, 4	8	2D	3D	[107]
	$K_2(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O^{(c)}$	2.18, 2.17	2D	8, 8	3, 4	6, 8	2D	3D	[107]
	$K_3(H_2P_2O_6)(HP_2O_6) \cdot 2H_2O$	2.18, 2.18	2D	8, 8, 8	4, 4, 4	8, 12	2D	3D	[107]
	$K_3(HP_2O_6) \cdot 4H_2O$	2.18, 2.17	0D, ($HP_2O_6^{2-}$) ₂	7, 7, 8, 8, 9, 9	2, 2, 3, 3, 4, 4	9, 9	3D	3D	[107]
	$K_4(P_2O_6) \cdot 4H_2O$	2.18	0D	7, 7, 8, 8	2, 3, 2, 3	10	3D	3D	[107]
	$K_4(P_2O_6) \cdot 8H_2O^{(d)}$	2.20	0D	7, 8	1, 1	4	3D	3D	[106]

Sole litowców

Sołe lantanowców	Nd(HP ₂ O ₆) ₄ ·4H ₂ O ⁽¹⁾	165110	2.19	1D	8	4	4	0D	3D	[120]
	Eu(HP ₂ O ₆) ₄ ·4H ₂ O ⁽¹⁾	202303	2.18	1D	8	4	4	0D	3D	[121]
	Gd(HP ₂ O ₆) ₄ ·4H ₂ O ⁽¹⁾	65514	2.18	1D	8	4	4	0D	3D	[122]
	Dy(HP ₂ O ₆) ₄ ·4H ₂ O ⁽¹⁾	65515	2.19	1D	8	4	4	0D	3D	[122]
	Ho(HP ₂ O ₆) ₄ ·4H ₂ O ⁽¹⁾	65516	2.19	1D	8	4	4	0D	3D	[122]
	Er(HP ₂ O ₆) ₄ ·4H ₂ O ⁽¹⁾	20723	2.20	1D	8	4	4	0D	3D	[123]
	Tl ₂ (H ₂ P ₂ O ₆)	429411	2.19	2D	7	4	8	2D	3D	[124]
	Tl ₄ (P ₂ O ₆)	429412	2.17	0D	4, 5	3, 3	12	3D	3D	[124]
	(NH ₄) ₂ (H ₂ P ₂ O ₆) ^(m)	16594 ^(m) 2046174 ^(g-o) 2046175 ^(g-p)	2.17	1D	-	-	-	-	-	[3, 63]
	(H ₃ O) ₂ (H ₂ P ₂ O ₆) ^(m)	9130	2.18	1D	-	-	-	-	-	[125]
Inne sole	[C(NH ₂) ₃] ₂ (H ₃ P ₂ O ₆)	- ^(b)	2.17	1D	-	-	-	-	-	[126]
	[C(NH ₂) ₃] ₄ (P ₂ O ₆)·2H ₂ O	- ^(b)	2.21	0D	-	-	-	-	-	[126]

1 – Wzór soli; **2** – Kod struktury w ICSD lub CCDC; **3** – Długość wiązania P–P (Å). Czcionką pogrubioną wskazano aniony w konformacji innej niż naprzemiennie; **4** – Wymiarowość podstruktury anionowej na podstawie wiązań wodorowych utworzonych bezpośrednio między anionami/cząsteczkami; **5** – Liczba koordynacyjna kationu metalu; **6** – Liczba anionów/cząsteczek skoordynowanych do kationu metalu; **7** – Liczba koordynacyjna anionu /cząsteczki; **8** – Wymiarowość sieci koordynacyjnej z pominięciem mostkującej roli hypodifosforanu; **9** – Wymiarowość sieci koordynacyjnej z uwzględnieniem mostkującej roli hypodifosforanu; **10** – Pozycja literaturowa; ^(o) dla różnych odmian polimorficznych w nawiasach podano symbol typu grupy przestrzennej; ^(b) brak w bazach strukturalnych; ^{(c), (d), (e), (f), (g), (h), (m)} kryształy izomorficzne; ^(a) struktura zdeponowana w CCDC; ^(b) brak danych strukturalnych; ^(c) anion w konformacji pośredniej; ^(d) anion w konformacji naprzeciwięgłej; ^(m) struktura wyznaczona w temperaturze pokojowej [63]; ⁽ⁿ⁾ struktura wyznaczona w *T* = 210 K [3]; ^(p) struktura wyznaczona w *T* = 100 K [3]

W solach potasowych występują różne typy koordynacji anionów hypodifosforanowych. Jony K^+ – stosunkowo duże i niewymagające otoczenia koordynacyjnego o ściśle zdefiniowanej geometrii – stwarzają różne możliwości wiązania. Monoaniony w soli $K(H_3P_2O_6)$ koordynują w sposób monodentny wysycając całą sferę koordynacyjną kationu potasu o LK = 6. Ze wzrostem zasadowości anionów rośnie różnorodność sposobów wiązania, aż do koordynacji tridentnej do ośmiokoordynacyjnego kationu K^+ w soli $K_4(P_2O_6) \cdot 4H_2O$. W koordynacji wielokleszczowej aniony wykorzystują atomy tlenu zlokalizowane przy tym samym lub różnych atomach fosforu (Rys. 5).

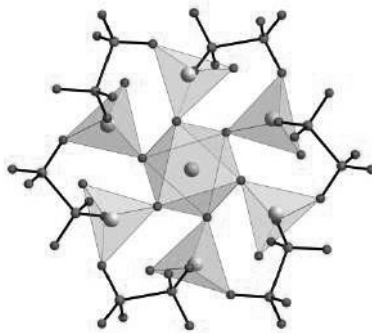


Rysunek 5. Przykłady mono-, bi- i tridentnej koordynacji anionów hypodifosforanowych do kationów K^+ (pokazanych kolorem niebieskim) o różnych liczbach koordynacji. Atomy wodoru usunięto dla przejrzystości

Figure 5. Examples of mono-, bi- and tridentate coordination of hypodiphosphate anions to K^+ cations (shown in blue) of various coordination numbers. Hydrogen atoms are omitted for clarity

Pod względem architektury podstruktur anionowych, w kryształach soli litowców można wyróżnić różnego typu jedno-, dwu- i trójwymiarowe struktury stabilizowane wiązaniami wodorowymi (np. łańcuchy, wstęgi, warstwy). Można uogólnić (co wydaje się być oczywiste, jednak nie jest spełnione zawsze, np. w serii soli sodowych $\text{Na}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, w których kolejno występują trój-, zero- i jednowymiarowe sieci anionowe), że im więcej atomów wodoru posiada anion, tym wyżej wymiarowe sieci anionowe tworzy (Tabela 1). Zerowymiarowe jednostki anionowe występują w solach obojętnych (izolowane aniony $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$), ale – co ciekawe – obecne są też w kryształach $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (izolowane aniony $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$) oraz $\text{K}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (dimery $(\text{HP}_2\text{O}_6^{3-})_2$).

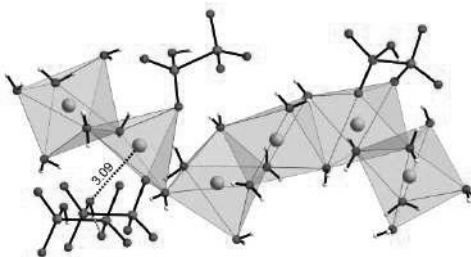
Liczby koordynacyjne kationów są typowe dla poszczególnych rodzajów jonów metalu i wynoszą przeważnie 4 dla Li^+ , 6 dla Na^+ , 6–9 dla K^+ (przy czym najczęściej wynoszą 7 lub 8), 8 lub 9 dla Rb^+ i 9 dla Cs^+ . Ciekawym przykładem „uniwersalności” architektury kryształu są dwie izomorficzne sole: tetralitowa $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i litowo-sodowa $\text{Li}_3\text{Na}(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. W kryształach soli litowej dwa krystalograficznie różne kationy mają różne liczby koordynacyjne, przy czym jeden z nich – stosunkowo rzadko występującą $\text{LK} = 6$. Fakt ten wykorzystują kationy sodu (dla których otoczenie oktaedryczne, $\text{LK} = 6$, jest akurat najbardziej typowe) i w izomorficznym kryształach soli litowo-sodowej obsadzają właśnie tę pozycję (Rys. 6). Kryształy izomorficznych soli $\text{K}_4(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2\text{Na}_2(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ równie dobrze ilustrują możliwości adaptacji kryształu do wymagań, jednak dość różnych pod względem strukturalnym, kationów potasowych i sodowych, które w kryształach tych występują w nieco różnie zaaranżowanym (na potrzeby Na^+ lub K^+) otoczeniu koordynacyjnym.



Rysunek 6. Otoczenie koordynacyjne kationów Na^+ ($\text{LK} = 6$, kolor pomarańczowy) i Li^+ ($\text{LK} = 4$, kolor szary) w kryształach $\text{Li}_3\text{Na}(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Kryształ $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jest izomorficzny. Atomy wodoru usunięto dla przejrzystości

Figure 6. Coordination environment of the Na^+ ($\text{CN} = 6$, orange colour) and Li^+ ($\text{CN} = 4$, grey colour) cations in $\text{Li}_3\text{Na}(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal. The $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal is isomorphous. Hydrogen atoms are omitted for clarity

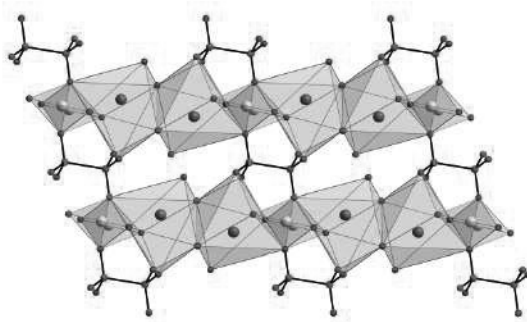
W kryształach soli sodowych kationy Na^+ przyjmują zwykle typowe dla nich otoczenie oktaedryczne, z wyjątkiem $\text{Na}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, w którym jeden z sześciu krystalograficznie różnych kationów ma otoczenie piramidy tetragonalnej. Kryształ składa się głównie z kationów sodowych otoczonych przez sześć cząsteczek wody każdy. Aniony $\text{HP}_2\text{O}_6^{3-}$ są nieliczne (dwa krystalograficznie różne) i koordynują tylko do dwóch z sześciu różnych jonów metalu wysycając po dwie pozycje koordynacyjne: do jednego z nich w sposób dwukleszczowy (jeden anion), do drugiego w sposób monodentny (dwa różne aniony), przy czym jeden z anionów pełni funkcję mostkującą między dwoma różnymi kationami Na^+ . Co ciekawe, mostkujący anion hypodifosforanowy angażuje swoją grupę OH w tworzenie wiązania wodorowego z sąsiednim anionem zamiast użyć jej do koordynacji kationu sodowego, przez co ten ma tylko pięć atomów tlenu w swoim koordynacyjnym otoczeniu (Rys. 7). Obserwacja ta potwierdza mocną preferencję anionów hypodifosforanowych do tworzenia wiązań wodorowych w obrębie sieci anionowych.



Rysunek 7. Otoczenie koordynacyjne kationów Na^+ (kolor pomarańczowy) w kryształ $\text{Na}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Figure 7. Coordination environment of the Na^+ cations (shown in orange) in $\text{Na}_3(\text{HP}_2\text{O}_6)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ crystal

Kationy metali zaangażowane są w tworzenie polimerycznych jedno-, dwu- lub trójwymiarowych sieci koordynacyjnych, w których sąsiednie poliedry koordynacyjne łączą się ze sobą za pomocą naroży, krawędzi lub ścian, albo – niezwykle rzadko – występują w postaci izolowanych poliedrów ($[\text{KO}_6]$ w kryształ $\text{K}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)$) lub jednostek dimerycznych ($[\text{Li}_2\text{O}_6]$ w $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$). Można uogólnić, że wymiarowość tych sieci (od zerowymiarowych izolowanych poliedrów i dimerów, poprzez jednowymiarowe łańcuchy, dwuwymiarowe warstwy i podwójne warstwy, aż po struktury trójwymiarowe) rośnie ze wzrostem stopnia deprotonacji anionów hypodifosforanowych (choć np. w kryształ $\text{K}_2\text{Li}_2(\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – nietypowo – występują łańcuchy litowo-potasowe o budowie pokazanej na Rys. 8, a we wcześniej wspomnianej soli $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ – dimery $[\text{Li}_2\text{O}_6]$). Obserwacja ta raczej nie jest zaskakująca. Po pierwsze, wydaje się, że aniony hypodifosforanowe chętniej angażują swoje grupy hydroksylowe

w wiązania wodorowe niż w oddziaływania koordynacyjne. Po drugie, im mniej zasadowe aniony (im więcej grup OH mają), tym wyżej wymiarowe sieci anionowe tworzą, a oddziaływania koordynacyjne z kationami metali (których wtedy jest w kryształach mniej) są realizowane w mniejszym stopniu. Można zauważyć, że koordynujące do jonów metali aniony hypodifosforanowe zwykle zwiększają wymiarowość sieci koordynacyjnych do 3D (z wyjątkiem dwóch odmian polimorficznych $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{K}_2\text{Li}_2(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).



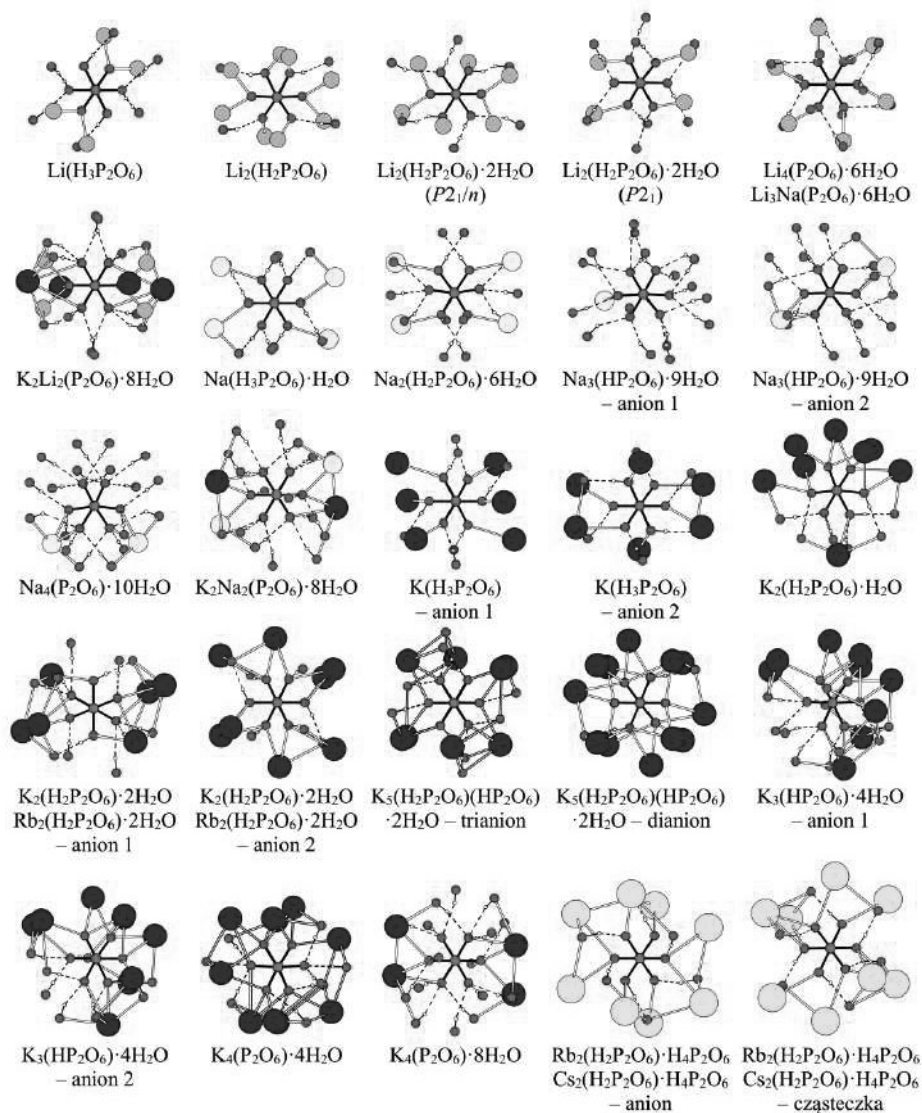
Rysunek 8. Łańcuchy litowo-potasowe w kryształach $\text{K}_2\text{Li}_2(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ połączone anionami hypodifosforanowymi w warstwy. Kationy Li^+ (LK = 4) pokazano kolorem szarym, K^+ (LK = 8) – niebieskim). Atomy wodoru usunięto dla przejrzystości

Figure 8. Lithium-potassium chains in $\text{K}_2\text{Li}_2(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ crystal linked by the hypodiphosphate anions to form layers. Li^+ cations (CN = 4) are shown in grey, K^+ (CN = 8) – in blue. Hydrogen atoms are omitted for clarity

Niezależnie od liczby koordynacyjnej kationu metalu, ale zależnie od stopnia jonizacji anionu hypodifosforanowego, kationy są otoczone przez różną liczbę anionów (Tabela 1). Nietrudno zauważyć, że ze wzrostem zasadowości anionów maleje ich liczba w najbliższym otoczeniu metalu, np. 4 w $\text{Li}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)$ (Rys. 4) i 2 lub 0 w $\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Li}_3\text{Na}(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Rys. 6), 4 w $\text{Na}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 0 lub 1 w $\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 6 w $\text{K}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)$ i 2 lub 3 w $\text{K}_4(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rys. 5) oraz 1 w $\text{K}_4(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Nie bez znaczenia jest liczba cząsteczek współkryształizującej wody, która wraz ze zmniejszającą się ilością anionów otaczających kationy metali, odgrywa coraz większą rolę, występuje w większej ilości, często uzupełniając sferę koordynacyjną kationów. Łatwo zauważyć, że kwaśne sole często są bezwodne [$\text{Li}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)$, $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$, $\text{K}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)$, $\text{Rb}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{Cs}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$], podczas gdy sole obojętne zawierają zwykle duże ilości cząsteczek wody [$\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_3\text{Na}(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$K_2Li_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$, $Na_4(P_2O_6) \cdot 10H_2O$, $K_2Na_2(P_2O_6) \cdot 8H_2O$, $K_4(P_2O_6) \cdot 4H_2O$, $K_4(P_2O_6) \cdot 8H_2O$].

Wydaje się, że opisane wyżej zależności dobrze korespondują z ogólnie znaną krystalochemią poszczególnych kationów metali oraz ze składem kryształów i stosunkiem ilości kationów do anionów. Podobnie można przeanalizować otoczenie koordynacyjne i zaangażowanie w tworzenie wiązań wodorowych anionów hypodifosforanowych (dla soli litowców obrazuje to Rys. 9). Atomy tlenu/grupy hydroksylowe anionów hypodifosforanowych w kryształach realizują następujące funkcje: (1) tworzą wiązania koordynacyjne/jonowe z kationami metali oraz (2) są akceptorami i (3) donorami wiązań wodorowych. Każdy atom tlenu ma do wykorzystania w ww. oddziaływaniach trzy wolne pary elektronowe lub jeden przyłączony atom wodoru i dwie wolne pary elektronowe w przypadku grupy hydroksylowej. Daje to w sumie możliwość realizacji do 18 funkcji na jeden anion/cząsteczkę hypodifosforanu. Należy tutaj zaznaczyć, że o ile ilość tworzonych wiązań koordynacyjnych zależy od ilości wolnych par elektronowych, oddziaływania o charakterze jonowym są pozbawione tego ograniczenia, co powoduje, że ilość funkcji przypadająca na jeden anion/cząsteczkę może przekraczać liczbę 18. Właśnie taki scenariusz jest realizowany w dianionie w kryształach $K_5(H_2P_2O_6)(HP_2O_6) \cdot 2H_2O$ (Rys. 9), gdzie dwa atomy tlenu mają w otoczeniu koordynacyjnym po trzy kationy potasu, kolejne dwa atomy tlenu – po cztery, a dwa atomy tlenu z grup hydroksylowych są donorami dwóch wiązań wodorowych oraz koordynują do trzech jonów K^+ każdy, co w sumie daje aż 22 funkcje na jeden anion. W hypodifosforanach litowych maksymalne wykorzystanie możliwości anionu obserwujemy w $Li_4(P_2O_6) \cdot 6H_2O$, gdzie każdy atom tlenu ma w swoim otoczeniu jeden jon Li^+ oraz jest akceptorem dwóch wiązań wodorowych (w sumie 18 funkcji). Maksymalnego wykorzystania możliwości koordynacyjnych anionu hypodifosforowego możemy się spodziewać dla bezwodnych soli obojętnych, struktur krystalicznych dla takich związków niestety wciąż brakuje. Jedynym przykładem jest $Tl_4(P_2O_6)$, gdzie każdy atom tlenu uczestniczy w koordynacji do trzech jonów Tl^+ .



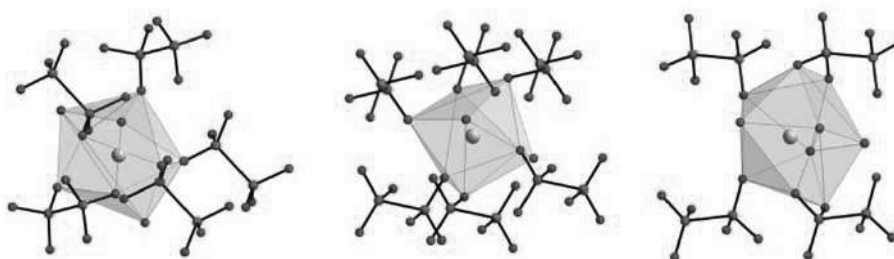
Rysunek 9. Otoczenie koordynacyjne anionów hypodifosforanowych (lub cząsteczek $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) w kryształach soli litowców

Figure 9. Coordination environment of hypodiphosphate anions (or $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ molecules) in crystals of alkaline metal salts

4.2. INNE HYPODIFOSFORANY

Dotychczas scharakteryzowano jedynie siedem soli hypodifosforanów berylowców. Wśród nich na uwagę zasługują trzy odmiany polimorficzne soli barowej, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Różnią się one zarówno pod względem liczby

koordynacyjnej kationu Ba^{2+} (LK = 8, 9, 10), jak i organizacji otoczenia koordynacyjnego (Rys. 10) oraz architektury sieci koordynacyjnej (rozpatrywanej z pominięciem mostkującej roli anionów hypodifosforanowych). Szczególnie interesująca jest jednoskośna odmiana krystalizująca w grupie przestrzennej $P2_1/n$, w której anion diwodorohypodifosforanowy przyjmuje rzadko obserwowaną konformację pośrednią między naprzemian- i naprzeciwległą (najmniejszy kąt torsyjny O–P–P–O ma wartość -26.6°). Jeszcze bardziej ciekawe pod tym względem są sole mieszane o składzie $MK_2(H_2P_2O_6)_2 \cdot 3H_2O$ (cztery izomorficzne sole, gdzie $M = Co, Ni, Cu$ i Zn), w których aniony hypodifosforanowe, koordynujące zarówno do kationów potasowych, jak i metali przejściowych, przyjmują konformację naprzeciwległą, z kątami torsyjnymi O–P–P–O o najmniejszych wartościach ok. 0° . Aspekt ten będzie dyskutowany w dalszej części pracy.

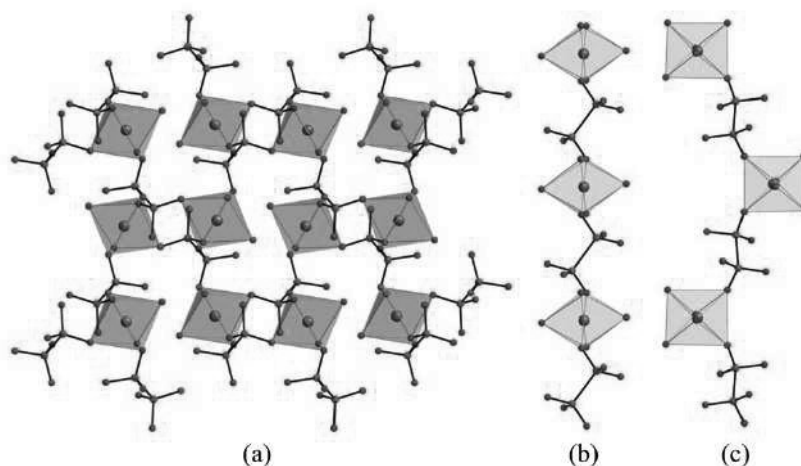


Rysunek 10. Otoczenie koordynacyjne kationów Ba^{2+} (pokazane kolorem zielonym) w kryształach trzech odmian polimorficznych soli $Ba(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$ (krystalizujących w grupach przestrzennych od lewej $P2_1/n$, $C2/c$ i $C222_1$). Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości

Figure 10. Coordination environment of the Ba^{2+} cations (shown in green) in the crystals of three polymorphous forms of $Ba(H_2P_2O_6) \cdot 2H_2O$ (crystallizing in, from the left, $P2_1/n$, $C2/c$ and $C222_1$ space groups). Hydrogen atoms are omitted for clarity

Sole metali przejściowych były dotychczas najrzadziej badane pod względem struktury w ciele stałym. Wynika to prawdopodobnie z trudności, jakich przysparza sama krystalizacja takich połączeń. Należy podkreślić, że hypodifosforany metali przejściowych, głównie sole obojętne, są zwykle trudnorozpuszczalne i wytrącają się w postaci drobnokrystalicznych osadów nienadających się do monokrystalicznych badań krystalograficznych. Do 2019 roku znane były struktury tylko trzech tego typu związków: $Co_2(P_2O_6) \cdot 12H_2O$, $Ni(H_2P_2O_6) \cdot 6H_2O$ i $Ni_2(P_2O_6) \cdot 12H_2O$. Trzeba podkreślić, że w solach niklowych hypodifosforan nie koordynuje do jonu metalu, a ten występuje w postaci oktaedrycznych kationów $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Niewiele zatem było wiadomo na temat oddziaływania jonów hypodifosforanowych z jonami metali przejściowych aż do 2019 roku, kiedy to

otrzymano dwie sole manganu(II), $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [115]. Po opracowaniu syntezy i krystalizacji tych połączeń okazało się, że tetrahydrat łatwo traci część wody krystalizacyjnej i przechodzi w dihydrat, co znacznie utrudnia charakterystykę fizykochemiczną soli $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kryształy dwóch soli manganowych znacznie różnią się pod względem budowy. W di- i tetrahydracie, jony Mn^{2+} (LK = 6) otoczone są przez odpowiednio 4 lub 2 aniony hypodifosforanowe, a te z kolei przez 4 lub 2 kationy Mn^{2+} każdy. Aniony są ligandami monodentnymi i pełnią rolę mostków między sąsiednimi centrami metalicznymi, co w konsekwencji prowadzi do utworzenia odpowiednio trój- i jednowymiarowej sieci koordynacyjnej (Rys. 11). W obu kryształach skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) ujawniła przemiany fazowe. Te jednak wiążą się ze zmianą struktury krystalicznej tylko w przypadku soli $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Budowa kryształu, która w temperaturze pokojowej opisana jest centrosymetryczną grupą przestrzenną $C2/c$, po schłodzeniu do ok. 220 K staje się niecentrosymetryczna (grupa przestrzenna Cc ; polarna klasa krystalograficzna m), co wydaje się być szczególnie interesujące w kontekście właściwości fizycznych.

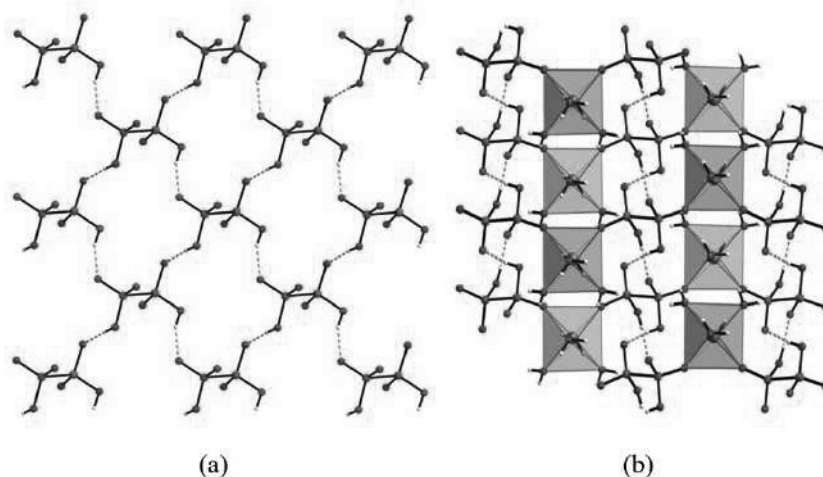


Rysunek 11. Oddziaływania koordynacyjne w hypodifosforanach manganu(II): (a) struktura trójwymiarowa w kryształach $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz (b, c) łańcuch w kryształach $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – widok z dwóch stron. Atomy wodoru na rysunku pominięto dla przejrzystości. Jony Mn^{2+} pokazano kolorem morskim

Figure 11. Coordination interactions in manganese(II) hypodiphosphates: (a) three-dimensional structure in $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal, and (b, c) chain in the $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystal – front and side views. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Mn^{2+} cations are shown in teal

Podczas strukturalnej przemiany fazowej w kryształach $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zmienia się głównie symetria anionu hypodifosforanowego: z centrosymetrycznego, w którym atomy wodoru są nieuporządkowane, w niecentrosymetryczny,

z uporządkowanymi atomami wodoru. Powoduje to, że cała podstruktura anionowa, która w omawianym kryształcie przyjmuje postać warstw, staje się uporządkowana, dobrze zdefiniowana (Rys. 12).

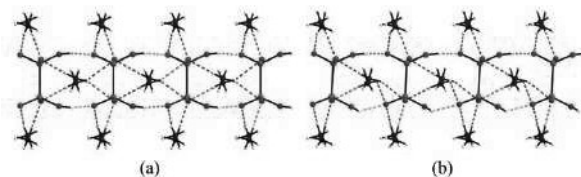


Rysunek 12. (a) Warstwa anionowa w kryształcie $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 100$ K) utworzona z anionów hypodifosforanowych połączonych wiązaniami wodorowymi (linie przerywane) oraz (b) ulokowane międzywarstwowo kationy Mn^{2+} (pokazane kolorem morskim)

Figure 12. (a) Anionic layer in the $\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystal ($T = 100$ K) formed by the hypodiphosphate anions joined by the hydrogen bonds (dashed lines), and (b) inter-layer location of Mn^{2+} cations (shown in teal)

Wiązania wodorowe odgrywają też ważną, choć zupełnie inną, rolę w procesie przemiany fazowej i pojawieniu się właściwości polarnych i ferroelektryczności w soli diamonowej $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$. Jak napisano wcześniej, sól ta była pierwszą w pełni scharakteryzowaną strukturalnie przy pomocy dyfrakcyjnych badań rentgenowskich, co pozwoliło rozwiązać wszelkie wątpliwości co do budowy hypodifosforanu [63]. W latach 60 XX w. badania strukturalne były standardowo prowadzone w temperaturze pokojowej, dlatego autorzy określili jedynie strukturę fazy wysokotemperaturowej kryształu. W 2011 roku, kiedy strukturalne badania niskotemperaturowe były powszechną praktyką, odkryto przemianę fazową i związaną z nią spontaniczną polaryzację (jako efekt niewielkiego przemieszczenia się jonów w kryształcie; mechanizm typu przesunięcia) i ferroelektryczność fazy niskotemperaturowej (poniżej $T = 180$ K) soli $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$, co miało duży wpływ na wzrost zainteresowania hypodifosforanami i intensyfikację badań nad nimi. Wydaje się, że w procesie przełączania między dwoma stanami polarnymi przy pomocy zewnętrznego pola elektrycznego i pojawienia się właściwości ferroelektrycznych poniżej temperatury przemiany fazowej ważną rolę odgrywają

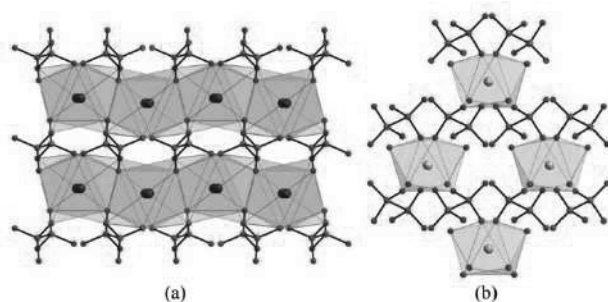
wiązania wodorowe z udziałem kationów amonowych (Rys. 13). Kryształy soli dioksoniowej, $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$, są izomorficzne z kryształami soli diamonowej, $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$. Ich budowa w temperaturze pokojowej została opisana w tej samej grupie przestrzennej ($Pccn$). Nie są nam jednak znane żadne doniesienia na temat właściwości fizycznych tej soli.



Rysunek 13. Łańcuchy hypodifosforanowe oddziałujące z kationami amonowymi w kryształach $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$: (a) paraelektryczna faza wysokotemperaturowa, grupa przestrzenna $Pccn$, (b) ferroelektryczna faza niskotemperaturowa, grupa przestrzenna $P2_1cn$. Wiązania wodorowe pokazano liniami przerywanymi

Figure 13. Hypodiphosphate chains interacting with ammonium cations in $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ crystal: (a) high-temperature paraelectric phase, $Pccn$ space group, (b) low-temperature ferroelectric phase, $P2_1cn$ space group. Hydrogen bonds are shown with dashed lines

Wśród scharakteryzowanych strukturalnie hypodifosforanów znajdujemy też bezwodne sole talowe, $\text{Tl}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ i $\text{Tl}_4(\text{P}_2\text{O}_6)$ (w których siedmio-, cztero- i pięciokoordynacyjne kationy Tl^+ są otoczone przez odpowiednio 4 lub 3 aniony hypodifosforanowe), oraz serię izomorficznych soli lantanowców o ogólnym wzorze $\text{Ln}(\text{HP}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). Trójwymiarowa struktura polimeryczna w kryształach $\text{Tl}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ utworzona jest przez naprzemienne ułożenie warstw anionowych i warstw kationów Tl^+ (Rys. 14a), podczas gdy w kryształach soli lantanowców aniony hypodifosforanowe mostkują izolowane poliedry $[\text{LnO}_8]$ (Rys. 14b).



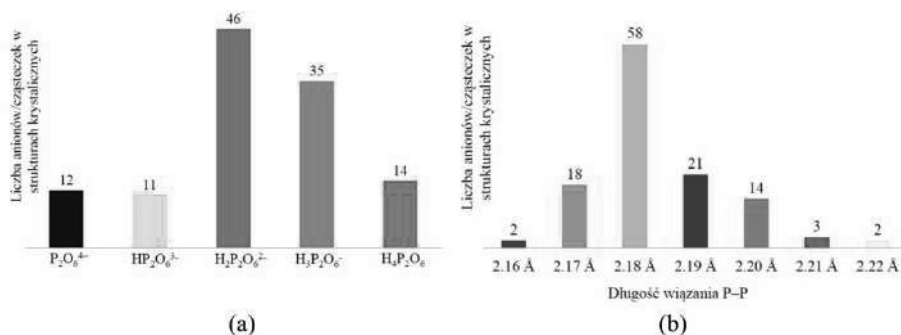
Rysunek 14. Trójwymiarowe sieci koordynacyjne w kryształach soli (a) $\text{Tl}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ i (b) $\text{Nd}(\text{HP}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kationy Tl^+ pokazano kolorem fioletowym, Nd^{3+} – błękitnym. Atomy wodoru usunięto dla przejrzystości

Figure 14. Three-dimensional coordination networks in (a) $\text{Tl}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ and (b) $\text{Nd}(\text{HP}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals. Tl^+ cations are shown in violet, Nd^{3+} – in azure. Hydrogen atoms are omitted for clarity

4.3. HYPODIFOSFORANY – BUDOWA JONU/CZĄSTECZKI

W rozdziale tym przedstawiono najważniejsze cechy budowy hypodifosforanów z punktu widzenia struktury molekularnej jonu/cząsteczki. Aby opis był pełniejszy, oprócz zamieszczonych w Tabeli 1 struktur nieorganicznych hypodifosforanów, dodatkowo wzięto pod uwagę wszystkie opisane w literaturze lub prezentowane na konferencjach struktury hypodifosforanowych soli organicznych, w tym serii ośmiu soli tetraalkiloamoniowych [127, 128], dwóch soli trietyloamoniowych [129], dwóch soli imidazoliowych [130], soli urotropiny i jej hydroksymetylowej pochodnej [131], dwóch soli betainy [132], kokryształu jonowego fluorouracyl–hypodifosforan bis(3-karbamoilopirydyniowy) (2:1) [133], serii dwunastu soli zasad nukleinowych i alkaloidów purynowych (cytozyny, adeniny, hipoksantyny, merkaptopuryny, teofiliny i kofeiny) oraz dwóch nukleozydów (inozyny i cytydyny) [134-137].

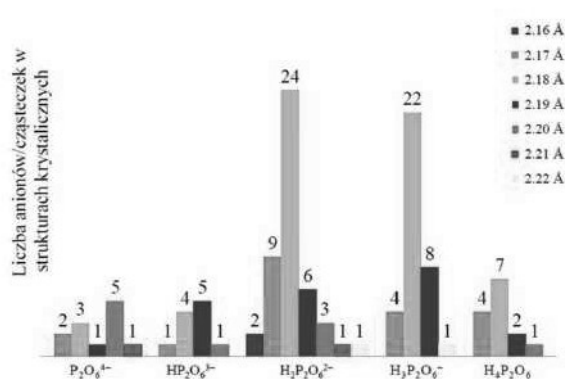
W kryształach nieorganicznych hypodifosforanów najbardziej powszechną formą anionu jest dianion, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$. Tendencja ta jest dobrze widoczna w serii najszerszej scharakteryzowanych soli litowców. W zdecydowanej większości (bo aż w 10 kryształach na 22 opisanych) anion przyjmuje formę $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$, stosunkowo często występuje w postaci całkowicie zdeprotonowanej $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ (7 kryształów), a znacznie rzadziej w pozostałych formach anionowych: $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^-$ i $\text{HP}_2\text{O}_6^{3-}$ (po 3 kryształy). W dwóch izomorficznych kryształach soli rubidowej i cezowej o ogólnym wzorze $M_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, dianiony hypodifosforanowe współistnieją z cząsteczkami kwasu, co sprawia, że kryształy te można zaliczyć do kokryształów jonowych [138]. Wśród hypodifosforanów litowców jest tylko jedna sól, w której współkryształizują dwie różne formy anionowe ($\text{K}_5(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)(\text{HP}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kryształy soli berylowców, z wyjątkiem jednego, to sole diwodorohypodifosforanowe. Podobnie wszystkie sole mieszane, $M\text{K}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i trzy z pięciu soli metali przejściowych (w pozostałych dwóch anion jest całkowicie zdeprotonowany). Aniony $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ i $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ to także jedyne formy występujące w solach talowych, amonowej, oksoniowej i guanidyniowych. Wyjątkiem od tej reguły są izomorficzne sole lantanowców, $\text{Ln}(\text{HP}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zupełnie inaczej prezentują się pod tym względem sole organiczne, które w równym stopniu krystalizują jako sole di- i triwodorohypodifosforanowe. Co ciekawe, stosunkowo często obserwuje się w tej klasie związków także cząsteczki kwasu (kokryształy jonowe), nie odnotowano natomiast połączeń z anionami $\text{HP}_2\text{O}_6^{3-}$ i $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$. Ilości poszczególnych form anionowych i cząsteczek kwasu w znanych strukturach krystalicznych hypodifosforanów nieorganicznych i organicznych pokazano na Rys. 15a.



Rysunek 15. Rozkład (a) ładunku (nie uwzględniono kryształów z niejednoznacznie wyznaczonymi pozycjami atomów wodoru) oraz (b) długości wiązania P–P w organicznych i nieorganicznych hypodifosforanach

Figure 15. Distributions of (a) charge (crystals with ambiguously determined positions of hydrogen atoms were not taken into account) and (b) P–P bond length in organic and inorganic hypodiphosphates

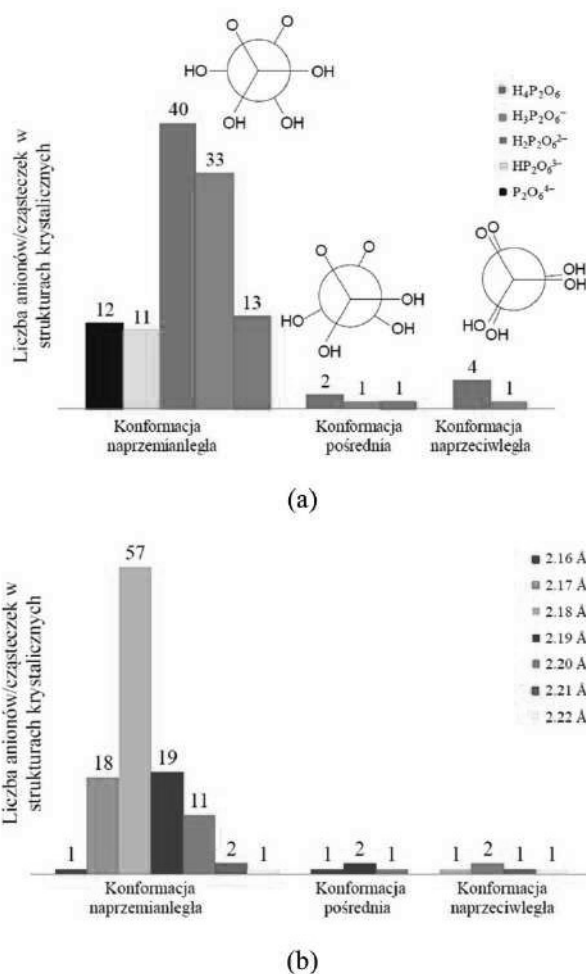
Długość wiązania P–P w jonach hypodifosforanowych/cząsteczkach kwasu w związkach nieorganicznych mieści się w zakresie 2.17–2.22 Å (jednak najczęściej wynosi 2.18 Å, Rys. 15b). Podobnie jest też w większości soli organicznych, jednak w anionach $H_2P_2O_6^{2-}$ obecnych w dwóch solach (trietyloamoniowej i cytydyniowej) wiązanie P–P jest skrócone do 2.16 Å. Wydaje się, że na chwilę obecną nie można stwierdzić zależności długości tego wiązania od zasadowości anionu (Rys. 16).



Rysunek 16. Rozkład długości wiązania P–P z uwzględnieniem ładunku w organicznych i nieorganicznych hypodifosforanach

Figure 16. Distribution of the P–P bond length, with the charge taken into account, in the organic and inorganic hypodiphosphates

Prawie wszystkie jony hypodifosforanowe/cząsteczki kwasu w związkach nieorganicznych przyjmują konformację naprzemianległą (z wartościami kątów torsyjnych O–P–P–O ok. $\pm 60^\circ$ i 180° , czyli synklinarnym oraz antyperiplanarnym względnym ułożeniem atomów tlenu przy sąsiednich atomach fosforu; Rys. 17). Ich symetria jest zatem zbliżona do symetrii D_{3d} (z pominięciem atomów wodoru).

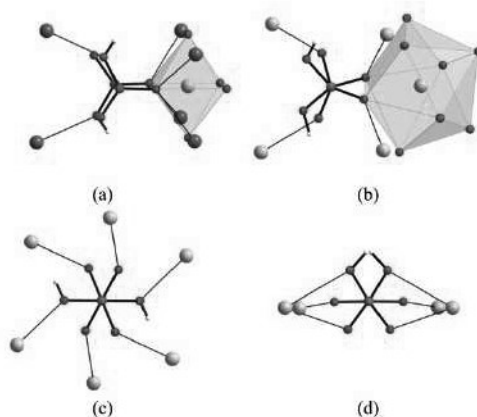


Rysunek 17. Rozkład (a) ładunku (nie uwzględniono kryształów z niejednoznacznie wyznaczonymi pozycjami atomów wodoru) oraz (b) długości wiązania P–P dla różnych konformerów anionów/cząsteczek kwasu w organicznych i nieorganicznych hypodifosforanach

Figure 17. Distributions of (a) charge (crystals with ambiguously determined positions of hydrogen atoms were not taken into account) and (b) P–P bond length for different conformers of the anions/acid molecules in organic and inorganic hypodiphosphates

Nieco inną konformację – pośrednią pomiędzy naprzemian- i naprzeciwną – przyjmują aniony w kryształach soli $\text{Ba}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (formie krystalizującej w grupie przestrzennej $P2_1/n$) (Rys. 18b) oraz w trzech kryształach soli organicznych: hipoksantyny (Hyp), tj. $(\text{HypH})(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)$, teofiliny (Teof), $(\text{TeofH})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz cytydyny (Cyd), $(\text{CydH})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$. Kąty torsyjne O–P–P–O mają wartości ok. $\pm 30^\circ$, $\pm 90^\circ$ i $\pm 150^\circ$, a symetria anionów (z pominięciem atomów wodoru) jest zbliżona do D_3 .

Konformacja naprzeciwna, z kątami torsyjnymi O–P–P–O przyjmującymi wartości ok. 0° i $\pm 120^\circ$, czyli z synperiplanarnie i antyklinalnie ułożonymi atomami tlenu związanymi z sąsiednimi atomami fosforu (przybliżona symetria D_{3h} z pominięciem atomów wodoru), była dotychczas najrzadziej obserwowana. Co prawda, odnotowano ją w pięciu przypadkach, jednak cztery z nich to izomorficzne kryształy serii soli mieszanych o ogólnym wzorze $\text{K}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, gdzie $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, co stanowi jeden typ strukturalny. Kolejny to sól organiczna, tetra-*n*-butyloamoniowa o wzorze $[(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)] \cdot 0.25\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, w której jeden z krystalograficznie niezależnych monoanionów przyjmuje właśnie konformację naprzeciwną.

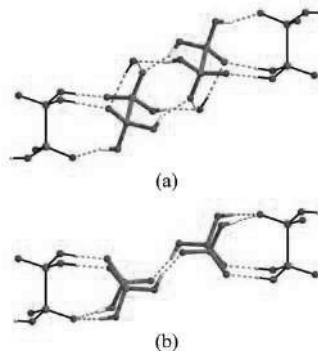


Rysunek 18. Różna konformacja (naprzeciwna, pośrednia i naprzemianległa) anionów $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ i ich otoczenie koordynacyjne w kryształach (a) soli $\text{CoK}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i trzech odmian polimorficznych soli $\text{Ba}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krystalizujących w grupach przestrzennych (b) $P2_1/n$, (c) $C2/c$ i (d) $C222_1$. Kolorem niebieskim pokazano jony K^+ , różowym – Co^{2+} , zielonym – Ba^{2+} . Czerwone sfery w poliedrach koordynacyjnych oznaczają cząsteczki wody lub fragmenty anionów

Figure 18. Different conformations (staggered, partially eclipsed, eclipsed) of the $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ anions and their coordination environment in the crystals of (a) $\text{CoK}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and three polymorphous forms of $\text{Ba}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallizing in the space groups (b) $P2_1/n$, (c) $C2/c$ and (d) $C222_1$. K^+ cations are shown in blue, Co^{2+} – in pink, Ba^{2+} – in green. Red spheres in coordination polyhedra represent water molecules or fragments of the anions

Wydaje się, że w kryształach soli nieorganicznych konformacji naprzemianległej anionu sprzyja zarówno jego otoczenie koordynacyjne, w tym dwukleszczowy sposób koordynacji (z utworzeniem pierścienia *M/O/P/P/O*) do jednego z kationów metalu, oraz sieć wiązań wodorowych, w których tworzenie jest on zaangażowany. Chelatujący sposób wiązania anionu do jonu metalu nabiera szczególnego znaczenia w przypadku kationów metali przejściowych (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), których otoczenie koordynacyjne jest geometrycznie ściśle zdefiniowane, a odległości między sąsiednimi pozycjami koordynacyjnymi w oktaedrycznym poliedrze koordynacyjnym porównywalne do odległości między atomami tlenu w naprzemianległym konformerze hypodifosforanowym, tj. ok. 3 Å w pierścieniu *M/O/P/P/O* i ok. 3.1–3.2 Å dla nieskoordynowanych atomów tlenu. Dla porównania, w konformerach naprzemianległych odległości te są o ok. 0.3–0.5 Å większe.

Opisane niedawno struktury kryształów organicznych soli hypodifosforanowych (nieposiadających jonów metali) są ciekawą ilustracją wpływu wiązań wodorowych na konformację anionu [127]. Dehydratacja monokryształu soli tetra-*n*-butyloamoniowej o wzorze $[(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)] \cdot 0.25\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ zachodzi w sposób, w którym powstaje inny monokryształ (o składzie $[(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)] \cdot 0.25\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$; SC-to-SC, monokryształ-w-monokryształ). Proces ten powoduje przeorganizowanie sieci wiązań wodorowych, czemu towarzyszy zmiana konformacji jednego z anionów hypodifosforanowych z korzystnej energetycznie konformacji naprzemianległej w mniej korzystną naprzemianległą (Rys. 19).



Rysunek 19. Zmiana układu wiązań wodorowych (linie przerywane) i konformacji anionu hypodifosforanowego z (a) naprzemianległej w (b) naprzemianległą w wyniku dehydratacji kryształu $[(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)] \cdot 0.25\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ w procesie typu SC-to-SC. Wyróżniono aniony zmieniające konformację

Figure 19. Transformations of the hydrogen-bond system (dashed lines) and hypodiphosphate anion conformation from (a) staggered into (b) eclipsed as a result of SC-to-SC dehydration of $[(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)] \cdot 0.25\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ crystal. Anions which changed their conformation are indicated

UWAGI KOŃCOWE

Mimo prawie 150-letniej historii badań nad kwasem hypodifosforowym i jego związkami, wiedza na ich temat jest nadal nieporównywalnie mniejsza niż ta dotycząca (oligo)fosforanów(V). Wciąż brakuje danych – szczególnie strukturalnych – na temat hypodifosforanów metali przejściowych, lantanowców, aktynowców, soli organiczno-nieorganicznych oraz organicznych pochodnych kwasu hypodifosforowego, szczególnie tych o znaczeniu biologicznym – analogów naturalnie występujących pirofosforanów. Według naszej najlepszej wiedzy, nie prowadzono jeszcze systematycznych badań właściwości magnetycznych, dielektrycznych, luminescencyjnych, przewodnictwa jonowego, nieliniowych optycznych oraz zdolności katalitycznych.

W niniejszej pracy przeglądowej zebrano dane literaturowe na temat nieorganicznych związków kwasu hypodifosforowego, ze szczególnym uwzględnieniem ich analizy krystalochemicznej. Przedstawiono zdolności koordynacyjne hypodifosforanu, możliwość tworzenia różnorodnych sieci silnych wiązań wodorowych oraz zdolność do przyjmowania (jak również zmiany) w cieple stałym różnych konformacji – energetycznie preferowanej naprzemianległej, tej niekorzystnej – naprzeciwległej – oraz pośredniej. Uważamy, że dalsze badania w tej dziedzinie pozwolą nie tylko na pozyskanie nowej wiedzy podstawowej, ale również umożliwią znalezienie materiałów o nowych interesujących właściwościach i zastosowaniach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.E.C. Corbridge, Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology, 6th ed., CRC Press, New York, 2013.
- [2] Th. Salzer, Liebigs Ann., 1877, **187**, 322.
- [3] P. Szklarz, M. Chański, K. Ślepokura, T. Lis, Chem. Mater., 2011, **23**, 1082.
- [4] C. Ruffin, U. Fischbach, H. Grützmacher, J. Levalois-Grützmacher, Heteroat. Chem., 2007, **18**, 721.
- [5] F.H. Westheimer, Science, 1987, **235**, 1173.
- [6] B.D. Davis, Arch. Biochem. Biophys., 1958, **78**, 497.
- [7] J.M. Berg, L. Stryer, J.L. Tymoczko, G.J. Gatto, Biochemia, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2018.
- [8] M. Bonora, S. Patergnani, A. Rimessi, E. De Marchi, J.M. Suski, A. Bononi, C. Giorgi, S. Marchi, S. Missiroli, F. Poletti, M.R. Wieckowski, P. Pinton, Purinergic Signal., 2012, **8**, 343.
- [9] D.J. Angiolillo, Am. J. Cardiovasc. Drugs, 2007, **7**, 423.
- [10] G. Burnstock, Trends Pharmacol. Sci., 2006, **27**, 166.
- [11] J.K. Heinonen, Biological role of inorganic pyrophosphate, Springer Science+Business Media, New York, 2001.
- [12] M.S. Calvo, A.J. Moshfegh, K.L. Tucker, Adv. Nutr., 2014, **5**, 104.
- [13] E. De Clercq, Nat. Rev. Drug Discov., 2002, **1**, 13.
- [14] M. J. Sofia, Nucleotide Prodrugs for the Treatment of HCV Infection, Antiviral Agents, Adv. Pharmacol., 2013, **67**, 39.
- [15] P. Remy, G. Dirheimer, J.P. Ebel, Biochim. Biophys. Acta, 1967, **136**, 99.

- [16] P. Remy, J. Setondji, G. Dirheimer, J.P. Ebel, *Biochim. Biophys. Acta*, 1970, **204**, 31.
- [17] S. Fukai, O. Nureki, S. Sekine, A. Shimada, J. Tao, D.G. Vassilyev, S. Yokoyama, *Cell*, 2000, **103**, 793.
- [18] P. Remy, M.L. Engel, G. Dirheimer, J.P. Ebel, M. Revel, *J. Mol. Biol.*, 1970, **48**, 173.
- [19] J. Setondji, P. Remy, J.P. Ebel, G. Dirheimer, *Biochim. Biophys. Acta*, 1971, **232**, 585.
- [20] T. Godefroy-Colburn, J. Setondji, *Biochim. Biophys. Acta*, 1972, **272**, 417.
- [21] B.K. Mohanty, S.R. Kushner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, **97**, 11966.
- [22] B. Eriksson, A. Larsson, E. Helgstrand, N.-G. Johansson, B. Öberg, *Biochim. Biophys. Acta*, 1980, **607**, 53.
- [23] M.K. Kukhanova, N.F. Zakirova, A.V. Ivanov, L.A. Alexandrova, M.V. Jasco, A.R. Khomutov, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2005, **338**, 1335.
- [24] A.V. Mukovnya, V.L. Tunitskaya, A.L. Khandzhinskaya, N.A. Golubeva, N.F. Zakirova, A.V. Ivanov, M.K. Kukhanova, S.N. Kochetkov, *Biochemistry (Moscow)*, 2008, **73**, 660.
- [25] A. Guranowski, A.M. Wojdyła, J. Zimny, A. Wypijewska, J. Kowalska, M. Łukasiewicz, J. Jemielity, E. Darzynkiewicz, A. Jagiełło, P. Bieganski, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 888.
- [26] J. Martin, M.V. St-Pierre, J.-F. Dufour, *Biochim. Biophys. Acta*, 2011, **1807**, 626.
- [27] R. Pawłowska, D. Korczyński, B. Nawrot, W.J. Stec, A. Chworoś, *Bioorg. Chem.*, 2016, **67**, 110.
- [28] R.G.G. Russell, *Bone*, 2011, **49**, 2.
- [29] F.H. Ebetino, A.-M.L. Hogan, S. Sun, M.K. Tsoumpra, X. Duan, J.T. Triffitt, A.A. Kwaasi, J.E. Dunford, B.L. Barnett, U. Oppermann, M.W. Lundy, A. Boyde, B.A. Kashemirov, C.E. McKenna, R.G.G. Russell, *Bone*, 2011, **49**, 20.
- [30] D.K. Cao, X.J. Xie, Y.Z. Li, L.M. Zheng, *Daton Trans.*, 2008, **37**, 5008.
- [31] Q.J. Niu, Y.Q. Zheng, H.L. Zhu, W. Xu, *Transition Met. Chem.*, 2016, **41**, 365.
- [32] E. Freire, M. Quintero, D. Vega, R. Baggio, *Inorg. Chim. Acta.*, 2013, **394**, 229.
- [33] Q.J. Niu, Y.Q. Zheng, J.X. Zhou, H.L. Zhu, Q. Huang, W. Xu, *J. Coord. Chem.*, 2016, **69**, 1447.
- [34] X.Q. Wu, M.L. Han, G.W. Xu, B.Liu, D.S. Li, J. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2015, **58**, 60.
- [35] D.K. Cao, Y.Z. Li, L. M. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7571.
- [36] D.K. Cao, M. Liu, J. Huang, S.S. Bao, L. M. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2278.
- [37] J.R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1958.
- [38] S. Ohashi, *Lower Oxo Acids of Phosphorus and Their Salts*, Topics in Phosphorus Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, 1964.
- [39] B. Pelletier, *Ann. de Chem.*, 1792, **14**, 113.
- [40] Th. Salzer, *Liebigs Ann.*, 1878, **194**, 28.
- [41] Th. Salzer, *Liebigs Ann.*, 1882, **211**, 1.
- [42] Th. Salzer, *Liebigs Ann.*, 1886, **232**, 114.
- [43] C. Bansa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1884, **6**, 128.
- [44] C. Bansa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1884, **6**, 143.
- [45] P. Drawe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1888, **21**, 3401.
- [46] C. Rammelsberg, *J. Prakt. Chem.*, 1892, **45**, 153.
- [47] A. Joly, *Compt. Rend.*, 1894, **118**, 649.
- [48] A. Sabanejeff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1898, **17**, 480.
- [49] A. Sabanejeff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1899, **20**, 21.
- [50] H. Dufet, *Compt. Rend.*, 1886, **102**, 1327.
- [51] E. Cornec, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, **5**, 1121.
- [52] N. Parravano, C. Marini, *Atti R. Accad. Lincei*, 1906, **15**, 203.
- [53] A. Rosenheim, W. Stadler, F. Jacobson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1906, **39**, 2837.
- [54] A. Rosenheim, M. Pritze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1908, **41**, 2708.
- [55] F. Bell, S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, 1933, 48.

- [56] B. Blaser, P. Halpern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1933, **215**, 33.
- [57] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4555.
- [58] W.G. Palmer, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1552.
- [59] C.F. Callis, J.R. Van Wazer, J.N. Shoolery, W.A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 2719.
- [60] B. Raistrick, E. Hobbs, *Nature*, 1949, **4159**, 113.
- [61] R. Brooks, T. C. Alcock, *Nature*, 1950, **4219**, 435.
- [62] D.E.C. Corbridge, *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 85.
- [63] A. Wilson, H. McD. McGeachin, *Acta Cryst.*, 1964, **17**, 1352.
- [64] E. Leininger, T. Chulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2385.
- [65] J. Hollyhead, J.D. Lee, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 923.
- [66] F. Tauchert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1912, **79**, 350.
- [67] J. Philipp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1883, **16**, 749.
- [68] F. Vogel, *Z. Angew. Chem.*, 1929, **42**, 263.
- [69] R. G. Van Name, W. J. Huff, *Amer. J. Sci.*, 1918, **46**, 587.
- [70] W.G. Palmer, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1079.
- [71] A. Rosenheim, J. Pinsker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1910, **43**, 2003.
- [72] A.W. Schwartz, M. van der Veen, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1973, **9**, 39.
- [73] N. Matsuura, M. Yoshimura, M. Takizawa, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 1027.
- [74] J.H. Kolitowska, *Rocz. Chem.*, 1935, **15**, 29.
- [75] J.H. Kolitowska, *Rocz. Chem.*, 1936, **16**, 313.
- [76] J.H. Kolitowska, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1937, **230**, 310.
- [77] J.H. Kolitowska, *Rocz. Chem.*, 1937, **17**, 616.
- [78] T. Miłobędzki, J.H. Kolitowska, *Z. Berkan, Rocz. Chem.*, 1937, **17**, 620.
- [79] J.H. Kolitowska, J.S. Przędziak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1964, **327**, 71.
- [80] H. Remy, H. Falius, *Naturwissenschaften*, 1956, **43**, 177.
- [81] A.D.F. Toy, *The Chemistry of Phosphorus*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1975.
- [82] N. Yoza, I. Koga, S. Ohashi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1971, **33**, 1435.
- [83] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, CRC Press, New York, 1985.
- [84] B. Potter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 21.
- [85] B. Potter, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 1989, **27**, 955.
- [86] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H.F. Schaefer III, P.R. Schleyer, G.H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 19139.
- [87] B. Blaser, K.-H. Worms, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, **311**, 313.
- [88] O. Kauffmann, *Praca doktorska*, Rostock, Niemcy, 1899.
- [89] M. Koss, *Chem. Zeit.*, 1912, **36**, 686.
- [90] A. Rosenheim, *Chem. Zeit.*, 1912, **36**, 821.
- [91] F. Wirth, *Zeitsch. Angew. Chem.*, 1912, **25**, 1678.
- [92] Th. Moeller, G.H. Quilty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6122.
- [93] Th. Moeller, G.H. Quilty, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6123.
- [94] M. Hellenbrandt, *Crystallogr. Rev.*, 2004, **10**, 17.
- [95] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Cryst.*, 2016, **B72**, 171.
- [96] K.K. Palkina, S.I. Maksimova, N.T. Chibiskova, V.S. Mironova, *Inorg. Mater.*, 1984, **20**, 1636.
- [97] D.S. Emmerson, D.E.C. Corbridge, *Phosphorus*, 1974, **4**, 207.
- [98] S.D. Gates-Rector, T.N. Blanton, *Powder Diffr.*, 2019, **34**, 352.
- [99] R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, G. Robert, *J. Solid State Chem.*, 1982, **43**, 151.
- [100] V. Kinzhybalo, A. Mermer, T. Lis, P. Starynowicz, *Acta Cryst.*, 2013, **B69**, 344.

- [101] V. Kinzhybalo, Joint Polish-German Crystallographic Meeting 2020, Wrocław, 24–27 II 2020, P15.
- [102] P. Wu, M. Gjikaj, Joint Meeting: DGK, DMG, ÖMG, 20–24 IX 2011, P10-P24, 101.
- [103] V. Kinzhybalo, K. Ślepokura, B. Szafranowska, E. Karaś, 54 Konwersatorium Krystalograficzne, V Sesja Naukowa i Warsztaty PTK, Wrocław, 5–7 VII 2012, 231.
- [104] R.L. Collin, M. Willis, *Acta Cryst.*, 1971, **B27**, 291.
- [105] D.S. Emmerson, D.E.C. Corbridge, *Phosphorus*, 1973, **3**, 131.
- [106] M. Gjikaj, P. Wu, W. Brockner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2012, **638**, 2144.
- [107] B. Szafranowska, K. Ślepokura, T. Lis, *Acta Cryst.*, 2012, **C68**, i71.
- [108] P. Wu, T. Wiegand, H. Eckert, M. Gjikaj, *J. Solid State Chem.*, 2012, **194**, 212.
- [109] M. Gjikaj, P. Wu, W. Brockner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, **640**, 379.
- [110] M. Gjikaj, M. Hasse, *Acta Cryst.*, 2015, **E71**, 867.
- [111] M. Haase, M. Gjikaj, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 962.
- [112] Y. Liao, M. Gjikaj, Joint Meeting: DGK, DMG, ÖMG, 20–24 IX 2011, P10-P25, 101.
- [113] M. Haase, M. Gjikaj, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2018, **644**, 497.
- [114] M. Gjikaj, P. Wu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, **640**, 189.
- [115] M. Stelmach, K. Ślepokura, 61 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty Naukowe PTKryst, Wrocław, 26–28 VI 2019, 199.
- [116] S. Hagen, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**, 149.
- [117] S. Hagen, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1996, **622**, 1106.
- [118] M. Gjikaj, P. Wu, N.-P. Pook, *Acta Cryst.*, 2013, **E69**, i83.
- [119] J.M. Haag, G.C. LeBret, D.A. Cleary, B. Twamley, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 1308.
- [120] K.K. Palkina, S.I. Maksimova, N.T. Chibiskova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1983, **28**, 501.
- [121] V.I. Pakhomov, K.K. Palkina, S.I. Maksimova, N.T. Chibiskova, V.S. Mironova, I.V. Tananaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1987, **32**, 20.
- [122] K.K. Palkina, S.I. Maksimova, N.T. Chibiskova, V.S. Mironova, I.V. Tananaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1987, **32**, 1063.
- [123] K.K. Palkina, S.I. Maksimova, V.S. Mironova, N.T. Chibiskova, I.V. Tananaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1983, **28**, 315.
- [124] P. Wu, M. Gjikaj, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2015, **641**, 1755.
- [125] D. Mootz, H. Altenburg, *Acta Cryst.*, 1971, **B27**, 1520.
- [126] V. Kinzhybalo, II Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej. Horyzonty Chemii, Wrocław, 7–10 IX 2014, 150.
- [127] M. Emami, K.A. Ślepokura, M. Trzebiatowska, N. Noshiranzadeh, V. Kinzhybalo, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 5209.
- [128] T. Gałan, K. Ślepokura, V. Kinzhybalo, 61 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty Naukowe PTKryst, Wrocław, 26–28 VI 2019, 224.
- [129] M. Otręba, K. Ślepokura, T. Lis, 58 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego, Wrocław, 23–24 VI 2016, 204.
- [130] D. Budzikur, P. Szklarz, V. Kinzhybalo, K.A. Ślepokura, *Acta Cryst.*, 2020, **B76**, 939.
- [131] V. Kinzhybalo, K. Ślepokura, 54 Konwersatorium Krystalograficzne, V Sesja Naukowa i Warsztaty PTK, Wrocław, 5–7 VII 2012, 230.
- [132] V. Kinzhybalo, K. Ślepokura, 56 Konwersatorium Krystalograficzne, VII Sesja Naukowa i Warsztaty PTK, Wrocław, 26–28 VI 2014, 106.
- [133] S. Radwan, E. Furman, K. Ślepokura, 60 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty Naukowe PTKryst, Wrocław, 27–29 VI 2018, 253.
- [134] M. Otręba, D. Budzikur, Ł. Górecki, K.A. Ślepokura, *Acta Cryst.*, 2018, **C74**, 571.
- [135] D. Budzikur, K. Ślepokura, 60 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty Naukowe PTKryst, Wrocław, 27–29 VI 2018, 255.

- [136] D. Budzikur, E. Furman, Yu. Horak, K. Ślepokura, 61 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty Naukowe PTKryst, Wrocław, 26–28 VI 2019, 67.
- [137] D. Budzikur, A. Nowak, M. Otręba, K. Ślepokura, 61 Konwersatorium Krystalograficzne, Warsztaty Naukowe PTKryst, Wrocław, 26–28 VI 2019, 69.
- [138] D. Braga, F. Grepioni, O. Shemchuk, CrystEngComm, 2018, **20**, 2212.

Praca wpłynęła do Redakcji 1 grudnia 2020 r.