

# ХИМИЯ

УДК 541.49;542.8:541.5  
ББК 24.23

**Н. Н. Бурнашова**

*доцент, Забайкальский государственный университет  
(Чита, Россия), e-mail: radannata@mail.ru*

**О. Н. Дабижя**

*кандидат химических наук, доцент, Забайкальский государственный университет  
(Чита, Россия), e-mail: dabiga75@mail.ru*

## Синтез и структура дицитратобората гуанидиния

Впервые проведён синтез дицитратобората гуанидиния – нового координационного соединения бора с органическими кислородосодержащими лигандами. Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ изучено электронное строение и геометрия синтезированного соединения. Алгоритм расчёта реализован с помощью пакета программы HYPERCHEM. Структура комплекса была минимизирована по энергиям ММ<sup>+</sup>-методом. Она состоит из катионов гуанидиния и крупных комплексных анионов спиранового строения – дицитратоборат-анионов. Пространственное строение и геометрия соединения близки к строению описанных в литературе дималатоборатов щелочных металлов. Показано, что природа комплексообразователя влияет на геометрию комплекса. Рассчитаны величины энергий и дипольные моменты комплекса, его внутренней и внешней сферы. Результаты квантово-химических расчетов энергий связывания и теплот образования исследуемого соединения позволяют заключить, что его образование энергетически выгодно. Синтез и изучение свойств дицитратобората гуанидиния представляет интерес в связи с его потенциальной биоцидной активностью.

**Ключевые слова:** синтез, комплексное соединение, структура, геометрия, квантово-химические расчёты, энергия, дипольный момент.

**N. N. Burnashova**

*associate professor, Transbaikal State University (Chita, Russia),  
e-mail: radannata@mail.ru*

**O. N. Dabizha**

*Candidate of Chemistry, associate professor,  
Transbaikal State University (Chita, Russia), e-mail: dabiga75@mail.ru*

## The Synthesis and Structure of Guanidinium Ditsitratoborate

The synthesis of guanidinium ditsitratoborate was carried out for the first time. It is a new complex compound of boron with organic oxygen-containing ligands. The electronic structure and geometry of the synthesized compounds was studied by semiempirical quantum-chemical method PM3. The algorithm of calculation was implemented using software package HYPERCHEM. The structure of the complex was minimized in energy using the ММ<sup>+</sup> method. It consists of guanidinium cations and anions of large complex structures – ditsitratoborate anions. The spatial structure and geometry of guanidinium ditsitratoborate are close to the structure of alkali metals dimalatoborate described in professional literature. The values of energies and dipole moments of the complex, its inner and outer spheres were calculated. The results of quantum chemical calculations of bonding energies and heats for forming the compound under study allow the authors to conclude that its formation is energetically favorable. The synthesis and the study of the properties of guanidinium ditsitratoborate present interest in connection with its potential biocidal activity.

**Keywords:** synthesis, complex compound, structure, geometry, energy, quantum-chemical calculations, energy, dipole moment.

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес исследователей к координационным соединениям бора с органическими кислородосодержащими лигандами [1–8]. Многие из них обладают интересными физико-химическими и биологическими свойствами, что обуславливает пристальное внимание исследователей к синтезу и кристаллической структуре вышеуказанных соединений. Ранее с участием автора были получены некоторые дицитратобораты [9; 10]. С целью продолжения их изучения синтезировано и исследовано методом квантово-химического моделирования новое комплексное соединение – дицитратоборат гуанидиния  $\text{CH}_6\text{N}_3[(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}]$  (**I**).

**Материалы и методы.** Синтез соединения **I** проводили по следующей методике: 0,05 моль (3,09 г) борной и 0,1 моль (21,03 г) лимонной кислот растворяли в 40 мл дистиллированной воды на водяной бане при температуре 50–60 °С и постоянном перемешивании. Смесь кислот охлаждали и вносили 0,05 моль (4,78 г) гуанидина солянокислого. В течение первых пяти минут наблюдали выпадение мелких кристаллов белого цвета, которые выдерживали в растворе в течение суток. Полученные кристаллы отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, спиртом, эфиром и сушили на воздухе. Выход соединения составил 20 г (88,9 %).

Квантово-механические расчёты электронно-пространственного строения осуществляли полуэмпирическим методом PM3. Алгоритм расчёта реализован с помощью пакета программы HYPERCHEM 8.08 при полной оптимизации геометрии молекулы. Структура комплекса была минимизирована по энергиям ММ<sup>+</sup>-методом.

**Результаты и их обсуждение.** Синтезированное комплексное соединение представляет собой устойчивое на воздухе до 220°С твёрдое вещество, растворимое в воде и нерастворимое в органических растворителях.

Оптимизированная структура дицитратобората гуанидиния представлена на рис. 1. Координаты атомов структуры **I** рассчитаны геометрически и приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

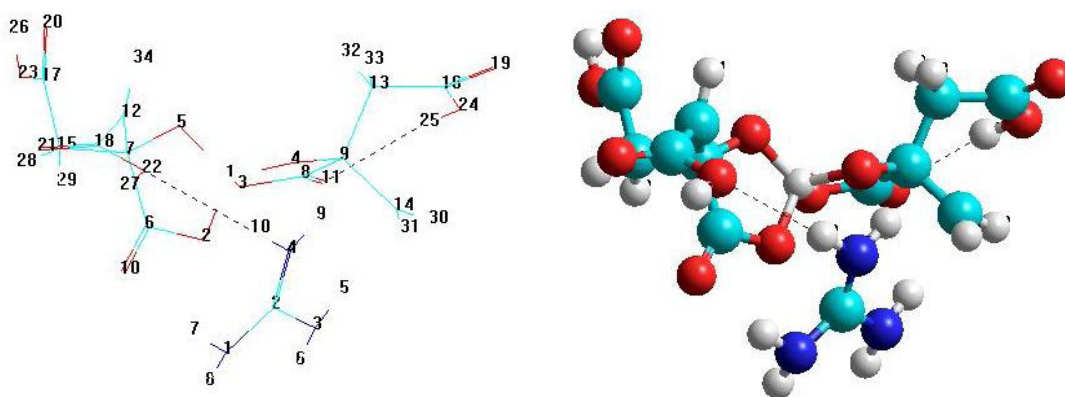


Рис. 1. Нумерация атомов и общий вид дицитратобората гуанидиния

Структура соединения **I** состоит из катионов гуанидиния  $(\text{CH}_6\text{N}_3)^+$  и крупных комплексных анионов спиранового строения – дицитратоборат-анионов  $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}]^-$ . Катионы с анионами ассоциированы посредством Н-связей. Катион гуанидиния имеет плоское строение. По сравнению с молекулой гуанидиния связь  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}$  равная 1,290(3) Å укорочена, в то время как связи  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-N}$  равные 1,4138 и 1,4146 Å удлинены. Катион гуанидиния принимает участие в образовании межмолекулярных водородных связей типа  $\text{NH}\dots\text{O}$ .

В комплексном анионе к центральному  $\text{BO}_4$ -тетраэдру присоединены два остатка молекул лимонной кислоты, бидентатно координированных через атомы кислорода и  $\alpha$ -гидроксильной групп. Двухгранный угол пересечения плоскостей двух пятичленных гетероциклов -C-O-B-O-C- близок к прямому и составляет 90,74°.

Заряд и координаты атомов в структуре дицитратобората гуанидиния  
( $\times 10^4$  для неводородных атомов и  $\times 10^3$  для атомов H)

Атом	q	x	y	z	Атом	q	x	y	z
B(1)	2685	-8815	1972	-12237	O(23)	-3008	-35930	-32251	-33505
O(2)	-3457	1433	-5902	-5008	O(24)	-2727	-17896	44375	-38979
O(3)	-2677	-4827	3531	-26100	H(25)	214	-890	4248	-3643
O(4)	-4059	-2004	17504	-9190	H(26)	228	-4473	-3132	-3702
O(5)	-3328	-21625	-4636	-10632	H(27)	234	-2800	-3335	3543
C(6)	3515	-4670	-16717	119	H(28)	106	-2120	-3844	-877
C(7)	1408	-19556	-17180	-4263	H(29)	102	-1416	-2877	-2186
C(8)	3624	-5083	16610	-28994	H(30)	96	160	4425	-2038
C(9)	1200	-9013	25090	-16518	H(31)	84	787	3554	-536
O(10)	-3865	1919	-23483	7748	H(32)	111	-3074	2445	-1474
O(11)	-3591	-2201	19849	-40313	H(33)	74	-2354	3997	-1026
C(12)	-1712	-28493	-17796	7660	H(34)	144	-3636	-1025	889
C(13)	-1499	-22912	31739	-17685	N(2)	2556	-13184	6247	25931
C(14)	12130	1061	35635	-13770	N(3)	1755	7881	11463	15048
C(15)	-1095	-22084	-28742	-14097	N(4)	287	6584	5449	39334
C(16)	3627	-26589	37545	-31217	C(1)	-1186	576	8835	26652
C(17)	4037	-35705	-28349	-20547	H(5)	87	-1798	411	3429
C(18)	4163	-28255	-29224	16884	H(6)	111	-1765	408	1733
O(19)	-3401	-37727	37465	-36036	H(7)	92	1740	900	1452
O(20)	-4076	-46557	-25532	-15729	H(8)	168	300	1405	661
O(21)	-3600	-28340	-41183	14710	H(9)	75	1397	-116	3830
O(22)	-3348	-28035	-25524	29987	H(10)	64	982	1366	4394

Следует отметить, что пространственное строение и геометрия соединения **I** близки к строению дималатоборатов щелочных металлов [7]. Из валентных углов ОВО наименьшим является внутрициклический угол O(2)-B(1)-O(4), равный 107,8(9)°. Рассчитанные значения углов между связями в анионе  $[(C_6H_6O_7)_2B]^-$  свидетельствуют о том, что атомы В (1) и О (0) находятся в  $sp^3$ -гибридизации, а атомы С (3) и N (1), N (2), N (4) катиона гуанидиния имеют  $sp^2$ -гибридизацию ( $\omega_{N(4)-C(3)-N(1)} = 119,4(2)^\circ$ ,  $\omega_{N(2)-C(3)-N(1)} = 120,2(9)^\circ$ ). Оба хелатных кольца C(6)-O(2)-B(1)-O(5)-C(7) и C(8)-O(3)-B(1)-O(4)-C(9) имеют форму конверта.

Таблица 2

Основные межатомные расстояния (d, Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре комплекса **I**

Связь	d, Å	Угол	$\omega$ , град
<i>ВО<sub>4</sub>-тетраэдр</i>			
B(1)-O(5)	1.450(4)	O(3)-B(1)-O(4)	108.6(4)
B(1)-O(2)	1.480(8)	O(2)-B(1)-O(5)	108.3(6)
B(1)-O(4)	1.485(2)	O(2)-B(1)-O(4)	107.8(9)
B(1)-O(3)	1.451(0)	O(3)-B(1)-O(5)	113.4(2)
Среднее	1.466(9)	O(5)-B(1)-O(4)	108.9(3)
		O(3)-B(1)-O(2)	109.4(7)
		Среднее	109.4(5)

<i>Остаток органического лиганда</i>			
O(5)-C(7)	1.421(9)	O(2)-C(6)-C(7)	110.6(0)
O(2)-C(6)	1.343(5)	O(4)-C(9)-C(8)	103.3(5)
O(4)-C(9)	1.433(2)	C(6)-C(7)-O(5)	103.8(7)
O(3)-C(8)	1.339(4)	C(15)-C(17)-O(20)	129.8(4)
C(7)-C(6)	1.552(5)	C(9)-C(13)-C(16)	116.7(3)
C(6)-O(10)	1.214(1)	C(12)-C(7)-C(15)	112.4(2)
C(8)-C(9)	1.559(1)	C(13)-C(9)-O(4)	108.3(7)
C(8)-O(11)	1.212(2)	C(15)-C(7)-O(5)	110.6(5)
C(16)-O(19)	1.213(7)	C(7)-C(12)-C(18)	121.6(4)
C(17)-O(20)	1.220(3)	C(9)-C(13)-C(16)	116.7(3)
C(13)-C(16)	1.517(7)	B(1)-O(5)-C(7)	108.8(4)
C(18)-C(12)	1.468(8)	B(1)-O(2)-C(6)	107.4(6)
C(9)-C(13)	1.545(1)	B(1)-O(4)-C(9)	107.3(3)
C(7)-C(12)	1.491(3)	B(1)-O(3)-C(8)	107.8(2)
C(17)-O(20)	1.220(3)	O(22)-C(18)-O(21)	116.0(8)
C(22)-O(18)	1.215(5)	O(19)-C(16)-O(24)	111.4(5)

В синглетном состоянии комплекс **I** имеет 154 электрона, которые согласно принципу Паули располагаются на 77 МО. Результаты квантово-химических расчетов энергий связывания и теплот образования, приведенные в табл. 3, позволяют заключить, что образование комплексного соединения энергетически выгодно.

Таблица 3

Величины энергии и дипольный момент соединения **I** и его составляющих

<i>Виды энергии, кДж/моль</i>	<i>Составляющие/соединение</i>		
	$CH_6N_3^+$	$[(C_6H_6O)_2B]$	$CH_6N_3[(C_6H_6O)_2B]$
Общая энергия	-66463.26	-558198.74	-554925.93
Энергия связывания	-2776.33	-17366.40	-19260.50
Электронная энергия	-232081.46	-4113570.98	-4348783.45
Энергия межъядерного взаимодействия	165381.36	3555372.24	3795006.66
Теплота образования	665.00	-2113.92	-2216.06
$\mu, D$	0.47	4.85	17.37

Таким образом, проведенные исследования дают много информации о строении нового комплексного соединения – дицитратобората гуанидиния. Исследуемое соединение дицитратоборатного ряда является перспективным и представляет большой научный и практический интерес.

#### Список литературы

1. Звиедре И. И., Бельский В. К., Заводник В. Е. Структуры гидратов дицитратоборатов 7-оксихинолиния и 8-оксихинолиния и дицитратобората тиомочевины // Материалы III национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка, 2003. С. 3–15.
2. Звиедре И. И., Беляков С. В. Кристаллическая структура моногидрата дицитратобората триэтиламмония // Журнал структурной химии. 2009. № 1(49). С. 121.
3. Звиедре И. И., Беляков С. В. Синтез и кристаллическая структура дицитратобората метиламмония // Журнал неорганической химии. 2009. № 9 (54). С. 1460.

4. Звиедре И. И., Беляков С. В. Повторное исследование кристаллической структуры тригидрата дицитратобората тетрааквастронция // Журнал неорганической химии. 2011. № 3 (56). С. 417.
5. Звиедре И. И., Беляков С. В., Токмаков А. Г. Синтез и кристаллическая структура дицитратобората метиламмония // Журнал неорганической химии. 2008. № 2 (53). С. 318.
6. Звиедре И. И., Шаш А. И., Беляков С. В. Синтез, выращивание монокристаллов и кристаллическая структура дигидрата дицитратобората 6-нитро8-оксихинолина // Latvijas Ķīmijas Tīrņāls. 2007. № 2. lpp. 119.
7. Звиедре И. И., Шварц Е. М., Бельский В. К. Синтез и кристаллическая структура ди(L-малато) бората лития // Журнал неорганической химии. 1996. № 4 (42). С. 543.
8. Миминошвили Э. Б., Миминошвили К. Э., Бельский В. К., Зазашвили С. Р. Кристаллическая и молекулярная структура дицитратоферрата (II) гуанидиния // Журнал структурной химии. 2005. № 6 (46). С. 1128.
9. Пат. № 20711477. Дититратоборат оксихинолина, проявляющий антимикробные свойства / Г. С. Сергеева, М. А. Лутцева, Т. А. Черепанова, Н. Н. Бурнашова; патентообладатель: Читинский политехнический институт; заявл. 01.03.94; опубл. 10.01.97. Бюл. № 1. 3 с.
10. Сергеева Г. С., Бурнашова Н. Н., Шварц Е. М. Дицитратобораты некоторых аминов // Изв. Академии наук Латвийской ССР. 1989. № 1. С. 26.

*Рукопись поступила в редакцию 10.10.2011*