

## СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

### СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ МОНОГИДРАТА ДИЦИТРАТОБОРАТА ГЛИЦИНИЯ

© 2020 г. С. В. Тютрина<sup>1</sup>, М. А. Осина<sup>1</sup>, Н. В. Мясникова<sup>1,\*</sup>, Ф. М. Долгушин<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\* E-mail: miasnikovanv@mpei.ru

\*\* E-mail: fedya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 24.09.2018 г.

После доработки 24.09.2018 г.

Принята к публикации 26.11.2018 г.

Синтезированы и выделены кристаллы моногидрата дицитратобората глициния  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и методом рентгеноструктурного анализа определена их структура: триклинные, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ . Кристаллы построены из катион-анионных слоев, все структурные единицы в которых (дицитратоборат-анион, катион глициния и молекула кристаллизационной воды) прочно связаны многочисленными водородными связями.

DOI: 10.31857/S0023476120020289

#### ВВЕДЕНИЕ

Соединения бора широко используются в качестве антипиренов, ингибиторов коррозии, микроудобрений, антиоксидантов, фунгицидов. Описаны комплексные соединения на основе дицитратоборат-аниона, обладающие антимикробным действием: дицитратоборат оксихинолина [1] и дицитратоборат гуанидина [2]. Синтезированы и исследованы дицитратобораты с различными катионами: одно- и двухзарядных металлов [3–6], моно-, ди- и триалкиламмония [7–9], алкиланилина [10, 11], аминохинолина [12]. Возможность практического применения комплексных соединений бора стимулирует поиск новых веществ, всестороннее исследование их структуры и свойств. В литературе подробно описаны структуры и свойства дицитратоборатов с алкилзамещенными катионами аммония и сделан вывод, что замена в катионе аммония одного, двух или трех атомов водорода алкильными группами сопровождается изменением свойств и кристаллической структуры дицитратоборатов [7, 8]. Однако среди исследованных ранее солей дицитратоборат-аниона нет производных  $\alpha$ -аминокислот, присутствие в которых разных донорных и акцепторных центров образования водородных связей (ВС) может существенно повлиять на свойства и строение солей.

Координационное соединение, имеющее во внешней сфере катион  $\alpha$ -аминокислоты – моногидрат дицитратобората глициния  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , впервые син-

тезировано в [13]. Особенности процесса образования его кристаллов изучали в [13] с использованием поляризационного микроскопа. В [14] методом ИК-спектроскопии в составе комплекса установлено наличие бора, находящегося в тетракоординированном состоянии, выявлены характеристические полосы поглощения, отвечающие ионной структуре катиона глициния. Также в [14] на основании термогравиметрического анализа и метода дифференциально-сканирующей калориметрии изучены особенности процесса термической деструкции соединения и подтверждено присутствие во внешней сфере комплекса одной молекулы кристаллизационной воды, что позволило предложить эмпирическую формулу дицитратобората глициния.

Цель настоящей работы – определение структуры кристаллов дицитратобората глициния методом рентгеноструктурного анализа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез.* Вещества в количестве 0.05 моль (3.09 г) борной и 0.1 моль (21.03 г) лимонной кислот растворяли в 30 мл дистиллированной воды при нагревании. В полученный раствор при перемешивании добавляли 0.05 моль (3.75 г) глицина. Реакционную смесь медленно охлаждали до комнатной температуры. Образовавшиеся кристаллы выдерживали в растворе в течение суток, затем отделяли фильтрованием, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Сингония, пр. гр., $Z$	Триклинная, $P\bar{1}$ , 2
$a, b, c$ , Å	9.8923(6), 10.3466(6), 10.6726(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ , град	78.003(1), 89.413(1), 64.707(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	962.25(10)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.674
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	1.56
$T$ , К	120
Размер образца, мм	0.42 × 0.38 × 0.30
Дифрактометр	Bruker APEX DUO
Тип сканирования	$\omega$
Учет поглощения;	Полуэмпирический;
$T_{\min}$ , $T_{\max}$	0.804, 0.862
$\theta_{\max}$ , град	30.0
Пределы $h, k, l$	$-13 \leq h \leq 13$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-15 \leq l \leq 15$
Число отражений: измененных/независимых ( $N_1$ ), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	12922/5595, 0.0239/4746
Метод уточнения	полноматричный МНК по $F_1^2$
Число параметров	338
$R1/wR2$ по $N_1$	0.0436/0.0912
$R1/wR2$ по $N_2$	0.0355/0.0860
$S$	1.042
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.252/0.480
Программы	SADABS [15], SHELX, версия 2014/1 [16]

**Рентгеноструктурное исследование.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода OH- и NH<sub>3</sub>-групп и молекулы воды найдены из фурье-синтеза и уточнены изотропно, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели “наездника” с  $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ .

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (КБСД) (CCDC № 1903125).

Плотность дицитратобората глициния по гелию измеряли на автоматическом пикнометре ACCU Pic 1340 при температуре 295 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глицин в кислой среде протонируется до катиона и образует внешнюю сферу комплексной соли дицитратоборат-аниона:  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Синтезированное соединение представляет собой устойчивое на воздухе бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде и практически не растворимое в неполярных органических растворителях. Плотность кристаллов 1.674 г/см<sup>3</sup>, рассчитанная теоретически из данных рентгеноструктурного анализа, незначительно отличается от значения 1.66 г/см<sup>3</sup>, полученного с помощью пикнометрического анализа. Как теоретическое, так и экспериментальное значение плотности заметно больше полученных для кристаллов других солей дицитратоборат-аниона с органическими катионами, среди которых наибольшее значение 1.580 г/см<sup>3</sup> сообщалось для структуры дицитратобората метиламмония [7].

Структурными единицами кристаллов являются дицитратоборат-анион  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^-$ , катион глициния  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}^+$  и молекула воды. Строение моногидрата дицитратобората глициния с обозначением и нумерацией атомов показано на рис. 1, величины основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2.

В дицитратоборат-анионе атом бора тетраэдрически координирован двумя молекулами лимонной кислоты через атомы кислорода карбоксилатной и депротонированной  $\alpha$ -гидроксильной групп. Псевдоось симметрии тетраэдра проходит через атом бора и делит пополам ребра тетраэдра O1–O8 и O2–O9. Образованные разными функциональными группами связи B–O отличаются друг от друга, что приводит к искажению тетраэдра. Длины связей с атомами кислорода депротонированных  $\alpha$ -гидроксильных групп B–O1 и B–O8 (1.443(1) и 1.448(1) Å) меньше длин связей с атомами кислорода карбоксилатных групп B–O2 и B–O9 (1.507(1) и 1.510(1) Å). Сопряженные с борокислородным тетраэдром связи C–O также различны: длины связей C(sp<sup>3</sup>)–O (C1–O1 1.421(1) и C7–O8 1.426(1) Å) больше длин связей C(sp<sup>2</sup>)–O (C2–O2 1.313(1) и C8–O9 1.319(1) Å). В тетраэдре BO<sub>4</sub> валентные углы O–B–O, включенные в пятичленные гетероциклы (O1–B–O2 105.06(9)° и O8–B–O9 104.18(8)°), уменьшены по сравнению с остальными четырьмя углами, среднее значение которых  $111.9^\circ \pm 3.3^\circ$ . В карбоксильных группах, расположенных на концах цитратлигандов, средняя длина связей C(sp<sup>2</sup>)=O составляет  $1.215 \pm 0.002$  Å, а связей C(sp<sup>2</sup>)–OH  $1.325 \pm 0.006$  Å; в центральных карбоксильных группах средняя длина связи C(sp<sup>2</sup>)=O составляет  $1.217 \pm 0.002$  Å. Средние значения длин связей между атомами углерода составляют: C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>) 1.532 ±

$\pm 0.005$  Å;  $C(sp^3)-C(sp^2)$  с концевыми карбоксильными группами  $1.507 \pm 0.003$  Å;  $C(sp^3)-C(sp^2)$  с центральными карбоксильными группами  $1.529 \pm 0.002$  Å. Пятичленные гетероциклы  $BO_2C_2$  плоские с точностью 0.05 Å, их средние плоскости пересекаются под углом  $88.77(6)^\circ$ . Суммы внутрициклических углов  $540.0^\circ$  и  $538.5^\circ$  близки к расчетному значению  $540^\circ$  для плоского выпуклого пятиугольника.

Все отмеченные особенности строения дицитратоборат-аниона согласуются с литературными данными для дицитратоборат-анионов с различными катионами в ранее описанных кристаллических структурах (25 структур согласно КБСД, некоторые из них приведены в ссылках [3–12]). Далее при сравнении кристаллических структур различных солей дицитратоборат-аниона использованы идентификационные шестибуквенные коды из КБСД.

Строение катиона глицина описывается стандартными величинами соответствующих длин связей и углов и совпадает со структурными данными для катиона глицина в кристаллах других солей (например, в структуре глицинфосфита [17]).

Кристаллическая структура упрочнена системой ВС, геометрические параметры которых приведены в табл. 3. Одиннадцать контактов типа  $O-H\cdots O$  и  $N-H\cdots O$  образуют все активные протоны катиона глицина, оба протона молекулы воды и четыре протона карбоксильных групп дицитратоборат-аниона. В качестве акцепторов в образовании ВС участвуют атом кислорода молекулы воды и все атомы кислорода дицитратоборат-аниона, за исключением атомов O5, O12, O14 — OH-групп концевых карбоксильных групп и атома O2 борогетероцикла.

Дицитратоборат-анионы в структуре образуют водородносвязанный слой, параллельный диагональной плоскости (110), в котором можно выделить характерные тетрамеры (рис. 2). В формировании слоя участвуют протоны всех четырех карбоксильных групп аниона (ВС 8–11). Все анионы в слое ориентированы в одном направлении таким образом, что длинные оси бициклических фрагментов перпендикулярны плоскости слоя. Катион глицина и молекула воды находятся внутри полости тетрамера и связаны со всеми четырьмя анионами за счет шести ВС 2–7. Кроме того, катион глицина и молекула воды связаны между собой одной ВС 1.

Таким образом, кристаллическая структура полученного соединения построена из катион-анионных слоев (рис. 3), все структурные единицы в которых прочно связаны многочисленными ВС. Слои объединены между собой за счет вандер-ваальсовых контактов  $C-H\cdots O$ -типа (кратчайшее расстояние  $O\cdots H$  в контакте  $C11-H11B\cdots O14$  ( $1-x, -y, 1-z$ ) равно  $2.54$  Å).

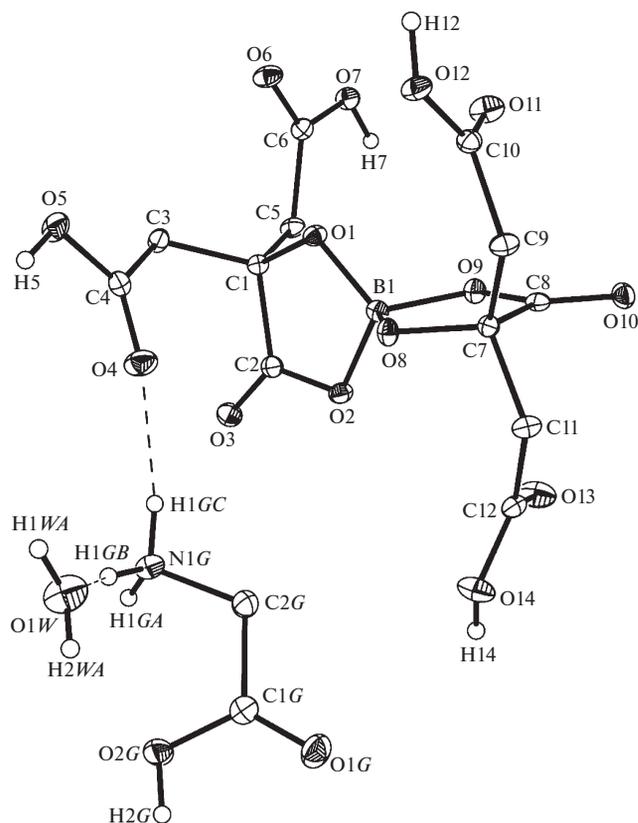


Рис. 1. Общий вид структурных элементов кристалла с нумерацией атомов (атомы водорода метиленовых групп не показаны). Эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов приведены с вероятностью 50%.

Отметим, что образование аналогичных слоистых структур характерно для солей дицитратоборат-аниона с однозарядными катионами щелочных металлов  $K^+[KBDCTA]$ ,  $Cs^+[HAGTIS]$ ,  $Rb^+[KBDCTB]$ , с небольшими аммонийными катионами  $NH_4^+[OKOBIZ]$ ,  $CH_3NH_3^+[ELUBOD]$ ,  $(CH_3)_2NH_2^+[JOKRIL]$  и с катионами хинолинового ряда  $[AYEYAG, QEMFIX]$ . Более того, во всех этих структурах, как и в описанной здесь, можно выделить элементарный фрагмент слоя, состоящий из четырех водородносвязанных дицитратоборат-анионов, в полости которого расположен катион. В формировании подобных водородносвязанных тетрамеров в некоторых случаях участвуют молекулы воды, входящие в состав гидратов солей. Топологическое подобие тетрамеров, по видимому, определяется строением центрального бициклического *спиро*-фрагмента, в котором ортогональные плоскости двух гетероциклов задают общее направление системы ВС с участием концевых карбоксильных групп. Это свойство не зависит от конформации концевых карбоксильных групп цитратных лигандов, которые могут разли-

**Таблица 2.** Некоторые длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град)

Связь	$d$	Валентный угол	$\omega$
Тетраэдр $\text{VO}_4$			
O1–B1	1.443(1)	O1–B1–O8	115.2(1)
O2–B1	1.507(1)	O1–B1–O2	105.1(1)
O8–B1	1.448(1)	O8–B1–O2	111.4(1)
O9–B1	1.510(1)	O1–B1–O9	111.9(1)
		O8–B1–O9	104.2(1)
		O2–B1–O9	109.2(1)
Цитрат-лиганды			
O1–C1	1.421(1)	C1–O1–B1	109.8(1)
O2–C2	1.313(1)	C2–O2–B1	109.4(1)
O3–C2	1.218(1)	C7–O8–B1	111.5(1)
O4–C4	1.216(1)	C8–O9–B1	110.1(1)
O5–C4	1.323(1)	O1–C1–C2	104.0(1)
O6–C6	1.217(1)	O2–C2–C1	110.2(1)
O7–C6	1.329(1)	O4–C4–O5	123.5(1)
O8–C7	1.426(1)	O4–C4–C3	124.1(1)
O9–C8	1.319(1)	O5–C4–C3	112.4(1)
O10–C8	1.215(1)	O6–C6–O7	119.4(1)
O11–C10	1.215(1)	O6–C6–C5	123.7(1)
O12–C10	1.330(1)	O7–C6–C5	116.9(1)
O13–C12	1.213(1)	O8–C7–C8	103.6(1)
O14–C12	1.319(1)	O9–C8–C7	110.6(1)
Катион глицина			
O1G–C1G	1.200(1)	O1G–C1G–O2G	125.2(1)
O2G–C1G	1.329(1)	O1G–C1G–C2G	121.6(1)
N1G–C2G	1.484(2)	O2G–C1G–C2G	113.2(1)
C1G–C2G	1.517(2)	N1G–C2G–C1G	113.0(1)

часть ориентацией атома водорода. Так, в рассматриваемом случае (рис. 1) для трех концевых карбоксильных групп реализуется наиболее распространенная геометрия с *транс*-положением водорода к связи C–C (соответствующие торсионные углы C–C–O–H составляют  $166(1)^\circ$ ,  $171(1)^\circ$  и  $176(1)^\circ$ ); для карбоксильной группы C6O6O7H7 реализуется *цис*-расположение водорода к связи C–C (торсионный угол C5C6O7H7 равен  $-6(1)^\circ$ ). Для сравнения в слоистой структуре дицитратобората метиламмония  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^-$  [ELUBOD] подобные водородно-связанные тетрамеры образуются из дицитратоборат-анионов, в которых все четыре концевые карбоксильные группы имеют одинаковое строение с *транс*-положением водорода к связи C–C.

С другой стороны, несмотря на такое же, как в данном случае, строение концевых карбоксильных групп в дицитратоборат-анионе и такой же стехиометрический состав (катион–анион–вода), структура моногидрата дицитратобората триэтиламмония  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  [RUJZOM] состоит из чередующихся анионных и катионных слоев. Это согласуется с установленной ранее закономерностью строения солей дицитратоборат-аниона с алкилзамещенными катионами аммония [8], согласно которой с увеличением размера катиона нарушается устойчивость катион-анионного слоя с формированием отдельных структурных ассоциатов из анионов и катионов.

Таким образом, синтезировано новое координационное соединение – моногидрат дицитратобората глицина  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Методом РСА определена структура его кристаллов. Строение дицитратоборат-аниона и катиона глицина совпадает со строением этих ионов в различных солях, рассмотренных в литературе ранее. В кристаллической структуре все структурные

**Таблица 3.** Параметры водородных связей

BC	$D-H \cdots A$	$D-H$ , Å	$H \cdots A$ , Å	$D \cdots A$ , Å	$D-H \cdots A$ , град
1	N1G–H1GB $\cdots$ O1W	0.95(2)	1.79(2)	2.703(1)	160(2)
2	N1G–H1GC $\cdots$ O4	0.91(2)	2.03(2)	2.872(1)	154(2)
3	N1G–H1GA $\cdots$ O13 <sup>1)</sup>	0.91(2)	2.27(2)	2.919(1)	129(1)
4	N1G–H1GA $\cdots$ O7 <sup>2)</sup>	0.91(2)	2.36(2)	3.160(1)	148(2)
5	O2G–H2G $\cdots$ O9 <sup>2)</sup>	0.88(2)	2.12(2)	2.978(1)	166(2)
6	O1W–H1WA $\cdots$ O1 <sup>3)</sup>	0.83(2)	2.12(2)	2.947(1)	172(2)
7	O1W–H2WA $\cdots$ O11 <sup>2)</sup>	0.81(2)	2.34(2)	3.126(1)	162(2)
8	O5–H5 $\cdots$ O8 <sup>3)</sup>	0.89(2)	1.78(2)	2.631(1)	160(2)
9	O7–H7 $\cdots$ O10 <sup>4)</sup>	0.89(2)	1.80(2)	2.685(1)	174(2)
10	O12–H12 $\cdots$ O6 <sup>4)</sup>	0.90(2)	1.72(2)	2.614(1)	170(2)
11	O14–H14 $\cdots$ O3 <sup>1)</sup>	0.87(2)	1.78(2)	2.619(1)	163(2)

Симметрические преобразования: <sup>1)</sup>  $-x + 2, -y, -z + 1$ ; <sup>2)</sup>  $x, y, z - 1$ ; <sup>3)</sup>  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; <sup>4)</sup>  $-x + 1, -y + 1, -z + 2$ .

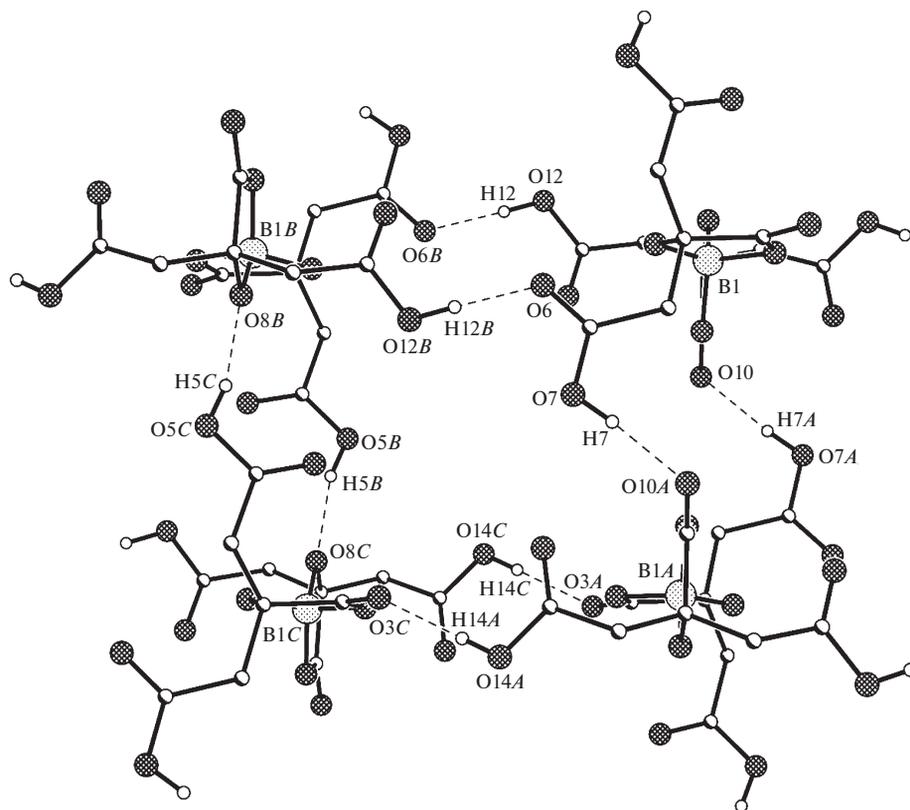


Рис. 2. Фрагмент плоской водородно-связанной сетки из дигидратоборат-анионов. Симметрические преобразования:  $A - 2 - x, -y, 2 - z$ ;  $B - 1 - x, 1 - y, 2 - z$ ;  $C - x, y, 1 + z$ .

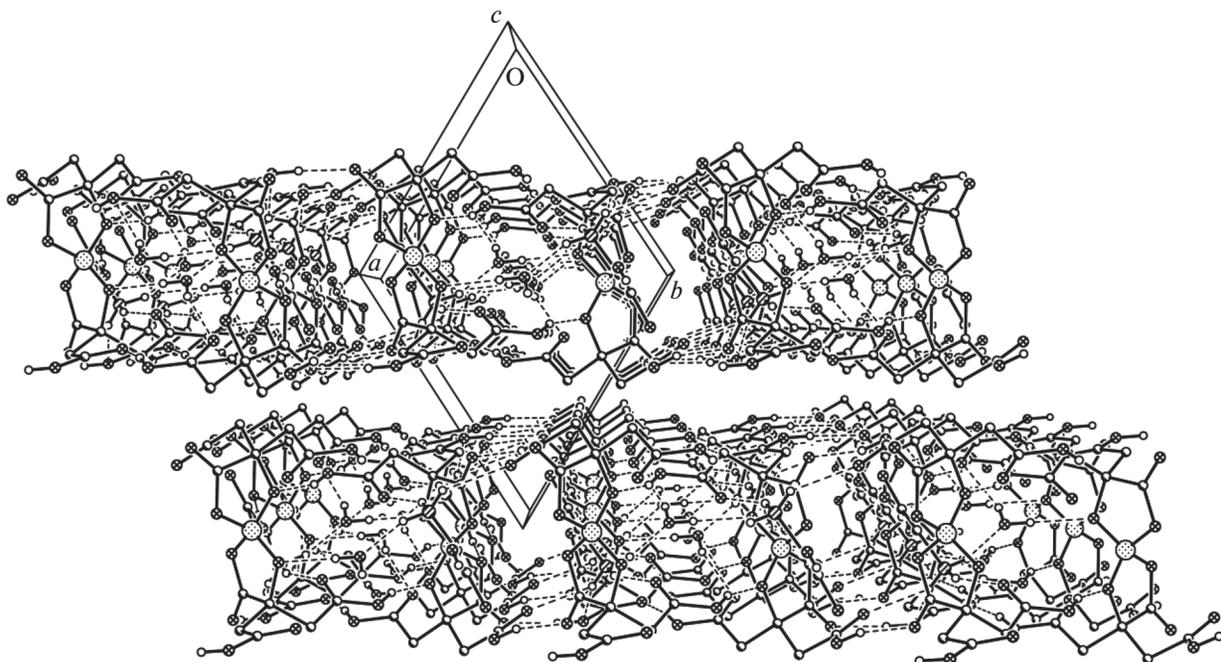


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий слоистую структуру (проекция вдоль оси  $c$  кристалла).

компоненты соединения, дицитратоборат-анион  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]^-$ , катион глициния  $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}^+$  и молекула воды, объединены разветвленной системой ВС типа  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  в слое, которые объединены в кристалле слабыми ван-дер-ваальсовыми контактами. Показано, что формирование аналогичных катион-анионных слоев определяется структурой дицитратоборат-аниона и не зависит от природы катиона.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-06184-офи-м) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеева Г.С., Черепанова Т.А., Лутцева М.А., Бурнашова Н.Н.* Дицитратоборат оксихинолиния, проявляющий антимикробные свойства. Пат. 2071477 (РФ). 1994 (опубл. 1997).
2. *Бурнашова Н.Н., Хатькова А.Н., Тютрина С.В. и др.* Дицитратоборат гуанидиния, проявляющий антимикробные свойства. Пат. 2474584 (РФ). 2011 (опубл. 2013).
3. *Звиедре И.И., Фундаменский В.С., Красников В.В., Колесникова Г.П.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 4. С. 95.
4. *Звиедре И.И., Беляков С.В.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 417.
5. *Wu H., Pan S., Jia D. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. S. 856.
6. *Wu H., Pan S., Yu H. et al.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1027. P. 111.
7. *Звиедре И.И., Беляков С.В.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 9. С. 1460.
8. *Звиедре И.И., Беляков С.В., Зариня И.И.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 12. С. 1996.
9. *Звиедре И.И., Беляков С.В.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. № 1. С. 121.
10. *Звиедре И.И., Беляков С.В.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 10. С. 1433.
11. *Звиедре И.И., Беляков С.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 671.
12. *Звиедре И.И., Беляков С.В., Токмаков А.Г.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 318.
13. *Тютрина С.В., Юргенсон Г.А., Осина М.А., Мясникова Н.В.* // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. Вып. 7. С. 841.
14. *Тютрина С.В., Мясникова Н.В., Осина М.А.* // Успехи современного естествознания. 2018. № 11. Ч. 2. С. 224.
15. *Sheldrick G.M.* // SADABS, 1997, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
17. *Лапшин А.Е., Смолин Ю.И., Панкова Г.А.* // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 2. С. 323.