

УДК 541.49:548.0

Памяти нашего учителя д.х.н. А.Е. Швелашвили

СТЕРЕОХИМИЯ ЦИТРАТ-АНИОНА В СОЕДИНЕНИЯХ,  
СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ГУАНИДИНИЯ И ЦИТРАТАЭ.Б. Миминошвили<sup>1</sup>, Л.А. Беридзе<sup>2</sup><sup>1</sup>Грузинский технический университет, Тбилиси, Грузия

E-mail: mimino@gtu.ge

<sup>2</sup>Тбилисский государственный медицинский университет, Грузия

Статья поступила 17 октября 2013 г.

В работе изложен анализ итогов начатых членом-корреспондентом академии Грузии А.Е. Швелашвили и после его кончины продолженных нами исследований гуанидиний- и цитрат-ионсодержащих соединений. Установлено, что в гуанидиновой группировке вследствие протонирования происходит делокализация  $\pi$ -связи и уравнивание связей C—N, а дважды или трижды депротонированный анион лимонной кислоты в комплексных соединениях выполняет роль как би-, так и тридентатного циклообразующего лиганда.

**Ключевые слова:** комплексные соединения, структурный анализ, переходные металлы, гуанидин, цитрат.

Известно, что многие соединения, полученные на основе гуанидина ( $\text{CH}_5\text{N}_3$ ) или лимонной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), являются биологически активными веществами [ 1, 2 ]. В литературе имеются сведения о синтезе и строении как солей гуанидина [ 3, 4 ] и лимонной кислоты [ 5, 6 ], так и комплексных соединений на основе цитрата гуанидиния [ 7, 8 ].

Интерес к координационным соединениям, содержащим лимонную кислоту, объясняется ее свойствами и практическим применением. Лимонная кислота — значительный продукт обмена веществ, участвует в окислительных превращениях углеводов (цикл лимонной кислоты или цикл Кребса) [ 9 ]. Применяется как вкусовая добавка к пищевым продуктам, является частью многих косметических препаратов: эликсиров, лосьонов, кремов, шампуней, фиксаторов волос и т.д. Лимонная кислота применяется как главная составная часть многих фармацевтических препаратов широкого спектра действия (цитраты натрия, серебра и кальция, цитрат магния — препарат "Магнесоль" [ 10—12 ] и др.).

В целях установления закономерностей между составом, строением и свойствами под руководством Арсена Ерастовича Швелашвили ранее исследовано соединение  $(\text{GunH})_2[\text{CoCl}_4]$  (где  $\text{GunH} = (\text{C}(\text{NH}_2)_3)^+$ ) [ 13 ], соединения с аминогуанидином [ 14—17 ] и также соединения, в которых неорганический кислотный остаток замещен органическим, а именно, цитрат-ионом  $(\text{GunH})_4[\text{M}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}$ , изоструктурны) [ 18 ],  $(\text{GunH})_4[\text{Mn}(\text{Cit})_2(\text{OH})_2]$  [ 19 ],  $(\text{GunH})_2[\text{M}(\text{Cit})_2]$  (где  $\text{M}(\text{II}) = \text{Zn}, \text{Fe}$ , изоструктурны) [ 20, 21 ],  $(\text{GunH})_4[\text{Cu}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ 22 ]. Для сравнения геометрии изучено строение исходной органической соли  $(\text{GunH})_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [ 23 ] (где  $\text{Cit}^{k-}$  — анион лимонной кислоты,  $k = 2$  или 3.  $\text{Cit}^{2-} = ((\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)^{2-} = \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COO})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ),  $\text{Cit}^{3-} = ((\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-} = \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COO})-\text{CH}_2-\text{COO})$ ). Все соединения, содержащие цитрат-ионы, синтезированы в одинаковых условиях:  $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и лимоннокислый гуанидин растворяли по отдельности в минимальном количестве воды. Растворы

фильтровали и смешивали в определенном порядке, после чего оставляли для кристаллизации при температуре ниже 0 °С.

Из рассмотрения литературных источников очевидно, что цитрат-ион образует разнообразные координационные соединения. Причиной этого является как полидентатная природа самого лиганда, так и воздействие различных факторов на комплексообразование.

### НЕКОТОРЫЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ СОЕДИНЕНИЙ

Экспериментальные данные получены в одинаковых условиях на автоматическом дифрактометре САД-4 (MoK $\alpha$ -излучение 0,71073 Å,  $\beta$ -фильтр,  $\theta/2\theta$ -сканирование). Структуры определены прямым методом и уточнены МНК в изотропном приближении для атомов водорода и анизотропном для остальных атомов. В расчетах использован комплекс программ SHELXTL [24].

I. (GunH) $_3$ Cit·2H $_2$ O. Параметры центросимметричной триклинной элементарной ячейки:  $a = 8,727(2)$ ,  $b = 9,542(2)$ ,  $c = 12,092(2)$  Å;  $\alpha = 91,13(1)$ ,  $\beta = 91,52(1)$ ,  $\gamma = 104,46(1)^\circ$ ; пр. гр.  $P\bar{1}$ ;  $Z = 2$ ;  $d(\text{выч}) = 1,382$  г/см $^3$ ;  $R = 2,3$  % [23].

II. (GunH) $_4$ [Ni(Cit) $_2$ ]·2H $_2$ O. Параметры ромбической элементарной ячейки:  $a = 15,108(3)$ ,  $b = 15,808(3)$ ,  $c = 12,758(3)$  Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; пр. гр.  $Pbcn$ ;  $Z = 4$ ;  $d(\text{выч}) = 1,546$  г/см $^3$ ;  $R = 3,2$  % [18].

III. (GunH) $_4$ [Co(Cit) $_2$ ]·2H $_2$ O. Параметры ромбической элементарной ячейки:  $a = 15,289(3)$ ,  $b = 15,686(3)$ ,  $c = 12,862(3)$  Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; пр. гр.  $Pbcn$ ;  $Z = 4$ ;  $d(\text{выч}) = 1,532$  г/см $^3$ ;  $R = 8,7$  % [18].

IV. (GunH) $_4$ [Cu(Cit) $_2$ ]·2H $_2$ O. Параметры центросимметричной триклинной элементарной ячейки:  $a = 9,023(1)$ ,  $b = 9,760(1)$ ,  $c = 10,325(1)$  Å;  $\alpha = 96,56(1)$ ,  $\beta = 105,44(1)$ ,  $\gamma = 112,21(1)^\circ$ ; пр. гр.  $P\bar{1}$ ;  $Z = 2$ ;  $d(\text{выч}) = 1,514$  г/см $^3$ ;  $R = 3,3$  % [22].

V. (GunH) $_2$ [Zn(Cit) $_2$ ]. Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 10,390(2)$ ,  $b = 10,434(2)$ ,  $c = 11,160(2)$  Å;  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 117,64(3)^\circ$ ; пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ;  $d(\text{выч}) = 1,753$  г/см $^3$ ;  $R = 2,5$  % [20].

VI. (GunH) $_2$ [Fe(Cit) $_2$ ]. Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 10,327(2)$ ,  $b = 10,414(2)$ ,  $c = 11,267(2)$  Å;  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 117,25(3)^\circ$ ; пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ;  $d(\text{выч}) = 1,715$  г/см $^3$ ;  $R = 2,4$  % [21].

VII. (GunH) $_4$ [Mn(Cit) $_2$ (OH) $_2$ ]. Параметры центросимметричной триклинной элементарной ячейки:  $a = 8,523(2)$ ,  $b = 9,865(2)$ ,  $c = 10,460(2)$  Å;  $\alpha = 117,31(3)$ ,  $\beta = 97,95(3)$ ,  $\gamma = 99,58(3)^\circ$ ; пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ;  $d(\text{выч}) = 1,577$  г/см $^3$ ;  $R = 2,2$  % [19].

### СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И СОСТАВЛЯЮЩИЕ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

Все изученные соединения ионные и относятся к структурам ионно-островного типа. Несмотря на это, они различаются составом структурных единиц и по этому признаку их можно распределить на четыре группы:

1. (GunH) $_3$ Cit·2H $_2$ O. Состоит из трех катионов гуанидина GunH=(CH $_6$ N $_3$ ) $^+$ , цитрат-аниона (Cit=(C $_6$ H $_5$ O $_7$ ) $^{3-}$ ) и двух молекул воды.

2. (GunH) $_4$ [M(Cit) $_2$ ]·2H $_2$ O (где M(II) = Co, Ni, Cu). Состоит из четырех катионов гуанидина, комплексного аниона [M(Cit) $_2$ ] $^{4-}$  и двух молекул воды.

3. (GunH) $_2$ [M(Cit) $_2$ ] (где M(II) = Zn, Fe). Состоит из двух катионов гуанидина и комплексного аниона [M(Cit) $_2$ ] $^{2-}$ .

4. (GunH) $_4$ [Mn(Cit) $_2$ (OH) $_2$ ]. Состоит из четырех катионов гуанидина и комплексного аниона [Mn(Cit) $_2$ (OH) $_2$ ] $^{4-}$ .

В комплексных соединениях анион лимонной кислоты координирован с катионом металла с образованием комплексного аниона. Типичные представители комплексных анионов представлены на рис. 1.

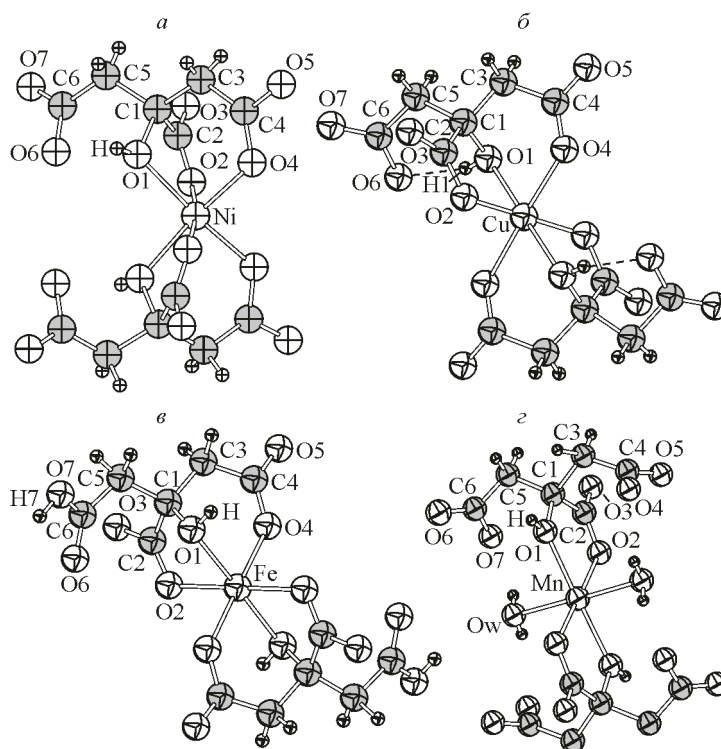
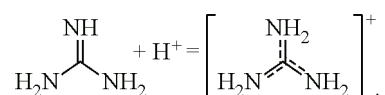


Рис. 1. Типичные представители комплексного аниона в соединениях:  $(\text{GunH})_4[\text{Ni}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а),  $(\text{GunH})_4[\text{Cu}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б),  $(\text{GunH})_2[\text{Fe}(\text{Cit})_2]$  (в),  $(\text{GunH})_4[\text{Mn}(\text{Cit})_2(\text{OH})_2]$  (г)

### СТРУКТУРНАЯ ФУНКЦИЯ КАТИОНА ГУАНИДИНА

В ионных соединениях гуанидин выступает в роли внешнесферного катиона. Катион  $\text{GunH}^+$  получается протонированием имино-группы  $((\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}+\text{H}^+ \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{C}-\text{NH}_2^+)$ . Во всех случаях катионы имеют практически плоскую конфигурацию. При протонировании имино-группировок происходит делокализация  $\pi$ -связи ( $\text{C}=\text{N}$ ), в результате чего в гуанидиновой группировке происходит выравнивание всех связей  $\text{C}-\text{N}$ :



### СТРУКТУРНАЯ ФУНКЦИЯ АНИОНА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

В первой группе (см. выше), в фрагменте молекулы лимонной кислоты соединения  $(\text{GunH})_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  все три карбоксильные группы депротонированы. Три катиона гуанидина двумя аминогруппами образуют довольно сильные водородные связи с атомами кислорода всех трех карбоксильных групп (в среднем  $\text{N}-\text{H} = 0,87 \text{ \AA}$ ,  $\text{H} \cdots \text{O} = 2,04 \text{ \AA}$ ,  $\text{N} \cdots \text{O} = 2,902 \text{ \AA}$ ).

Во второй группе —  $(\text{GunH})_4[\text{M}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (где  $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) — трижды депротонированная молекула лимонной кислоты  $((\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-})$  — выступает в роли тридентатного, образующего пяти- и шестичленные циклы, лиганда. Цитрат-анион с комплексобразующим ионом координируется кислородными атомами центральной карбоксильной, гидроксильной и одной из крайних карбоксильных групп. Пятичленный цикл имеет конформацию *конверта*, шестичленные циклы  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  — *твист*-конформацию, а  $\text{Cu}(\text{II})$  — конформацию *полукресла*.

Следует отметить, что аналогичное  $(\text{GunH})_4[\text{Cu}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соединение  $\text{Cu}(\text{II})$  описано в литературе [ 25 ];  $(\text{Gua})_4[\text{Cu}_2(\text{Cit})_2]$  (где  $\text{Gua}$  — катион гуанидина). Тривалентная депротонированная молекула лимонной кислоты и в этом случае выполняет роль тридентатного лиганда, но с мостиковой функцией; комплексный анион является димером. Цитрат-анион с комплексообразующими ионами координируется кислородным атомом гидроксильной группы и, в отличие от соединения  $(\text{GunH})_4[\text{Cu}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кислородными атомами обеих крайних карбоксильных групп. В димерном анионе образованы два шестичленных цикла.

В третьей группе  $(\text{GunH})_2[\text{M}(\text{Cit})_2]$ , где  $\text{M}(\text{II}) = \text{Zn}, \text{Fe}$  — дважды депротонированная молекула лимонной кислоты  $((\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)^{2-})$  — выступает в роли тридентатного, образующего пяти- и шестичленные циклы, лиганда. Цитрат-анион с комплексообразующим ионом координируется кислородными атомами гидроксильной, центральной карбоксильной и одной из крайних карбоксильных групп. Пятичленный цикл имеет конформацию *конверта*; шестичленный цикл  $\text{Zn}(\text{II})$  — конформацию *кресла*, а  $\text{Fe}(\text{II})$  — конформацию *полукресла*.

В четвертой группе —  $(\text{GunH})_4[\text{Mn}(\text{Cit})_2(\text{OH}_2)_2]$  — трижды депротонированная молекула лимонной кислоты  $((\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-})$  выполняет роль бидентатного, образующего пятичленный цикл, лиганда. Цитрат-анион с комплексообразующим ионом координируется кислородными атомами центральной карбоксильной и гидроксильной групп. Пятичленный цикл имеет конформацию уплощенного *конверта*.

### КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ

Полиэдры октаэдрической конфигурации хорошо изучены, но сравнительно редко образуются полиэдры с двумя координированными с ионом металла тридентатными лигандами. Во всех комплексных соединениях лиганды с комплексообразователем координируются только атомами кислорода, координационное число 6, и полиэдр является более или менее искаженным октаэдром. В комплексах меди и марганца из-за значительного искажения полиэдра октаэдр переходит в тетрагональную бипирамиду, что в случае комплекса  $\text{Cu}(\text{II})$  легко объясняется ярко выраженным эффектом Яна—Теллера (конфигурация 4+2,  $\text{Cu—O}$  1,915(1)÷2,196(2) Å, разность между длинами аксиальной и планарной связей составляет ~12 % длины планарной связи [ 26 ]). А для  $\text{Mn}(\text{II})$  ( $\text{Mn—O}$  2,116(1)÷2,206(2) Å) разность между длинами аксиальной и планарной связей определена стерическим эффектом цитрат-аниона и по сравнению с молекулой воды большим стремлением хелатного лиганда к координации с ионом металла.

Во всех соединениях ион металла расположен в частной позиции, т.е. на элементе симметрии, что отражается на конфигурации полиэдра. Из известных в литературе [ 27 ] трех изомеров комплексов  $[\text{M}(\text{тридентатный})\text{Lig}_2]$  в данном случае получается только асим-*цис*- и сим-*цис*-октаэдрическая конфигурация.  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Co}(\text{II})$  помещаются на обычной оси второго порядка, поэтому полиэдр асим-*цис*-октаэдрический.  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  и  $\text{Cu}(\text{II})$  помещены на центре симметрии и полиэдры сим-*цис*-октаэдрические.  $\text{Mn}(\text{II})$  помещен на центре симметрии, но из-за бидентатности лиганда полиэдр сплюснутый *транс*-октаэдрический (как два цитрат-аниона, так и две молекулы воды находятся в *транс*-позициях друг к другу).

Авторы [ 25 ] считают, что в соединении  $(\text{Gua})_4[\text{Cu}_2(\text{Cit})_2]$  координационный полиэдр является весьма искаженной квадратной пирамидой. Длина апикальной связи  $\text{Cu}(1)—\text{O}(4)$  (2,603 Å) приблизительно на 0,68 Å длиннее каждой из четырех экваториальных связей  $\text{Cu}(1)—\text{O}$  ( $\text{Cu}(1)—\text{O}(5) = 1,933(1)$ ,  $\text{Cu}(1)—\text{O}(1) = 1,932(1)$ ,  $\text{Cu}(1)—\text{O}(6) = 1,911(1)$  Å).

### ГЕОМЕТРИЯ АНИОНА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Структура молекулы лимонной кислоты с весьма убедительной точностью ( $R = 3,8 \%$ ) расшифрована в работе [ 5 ]. Точность в изученных нами соединениях аналогичная, поэтому в анализе геометрических параметров ориентиром взяты данные вышеуказанной работы ( $R$ -фактор увеличен для соединения  $\text{Co}(\text{II})$ , где не удалось локализовать все атомы водорода). Однако это не мешает сделать качественные выводы, так как соединения  $\text{Co}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  изоструктурны, а в количественном анализе данные соединения  $\text{Co}(\text{II})$  не учтены. Схематически

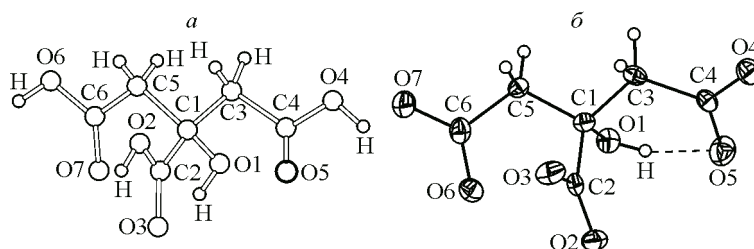


Рис. 2. Формула лимонной кислоты ( $C_6H_8O_7$ ) (а) и вид цитрат-аниона ( $(C_6H_5O_7)^{3-}$ ) (б).  
В анионе фиксирована внутримолекулярная  $O5...H—O1$  водородная связь

формула лимонной кислоты и вид свободного цитрат-аниона представлены на рис. 2, а, б, а длины связей и валентные углы — в табл. 1.

Вышеприведенные данные дают возможность заключить, что соединение I содержит трижды депротонированный анион лимонной кислоты. В соединениях II—VI дважды или трижды депротонированная молекула лимонной кислоты выступает в роли тридентатного лиганда, образующего пяти- и шестичленные циклы, а в соединении VII бидентатный цитрат-ион образует только пятичленный цикл. Несмотря на выявление такой разной природы цитрат-ион сохраняет

Т а б л и ц а 1

Длины связей (Å) и валентные углы (град.)  
(Использована нумерация кристаллографических данных)

№	MO1	MO2	MO4	C1O1	C2O2	C2O3	C4O4
Lig	—	—	—	1,407	1,318	1,202	1,310
I	—	—	—	1,419(2)	1,246(2)	1,244(2)	1,244(2)
II	2,059(3)	2,014(3)	2,027(3)	1,454(6)	1,258(6)	1,225(6)	1,276(6)
III	2,12(1)	2,05(1)	2,09(1)	1,49(2)	1,27(1)	1,21(1)	1,30(1)
IV	2,196(2)	1,915(1)	2,084(2)	1,439(2)	1,278(3)	1,227(3)	1,268(3)
V	2,096(1)	2,031(2)	2,110(2)	1,444(3)	1,262(3)	1,246(3)	1,264(3)
VI	2,126(1)	2,088(2)	2,085(1)	1,437(3)	1,261(3)	1,243(3)	1,267(3)
VII	2,196(1)	2,116(1)	—	1,436(3)	1,268(3)	1,238(3)	1,257(3)
№	C4O5	C6O6	C6O7	C1C2	C1C3	C1C5	C3C4
Lig	1,210	1,298	1,239	1,535	1,532	1,544	1,509
I	1,252(2)	1,235(2)	1,263(2)	1,541(2)	1,551(2)	1,535(2)	1,527(2)
II	1,223(6)	1,224(7)	1,277(7)	1,539(7)	1,525(7)	1,518(7)	1,522(8)
III	1,18(4)	1,23(3)	1,28(2)	1,49(2)	1,46(4)	1,52(4)	1,60(4)
IV	1,237(3)	1,264(3)	1,244(3)	1,549(3)	1,520(3)	1,535(3)	1,519(3)
V	1,237(3)	1,212(3)	1,301(3)	1,544(3)	1,528(3)	1,528(3)	1,526(3)
VI	1,238(3)	1,215(3)	1,293(3)	1,538(4)	1,532(3)	1,529(3)	1,526(3)
VII	1,251(3)	1,255(3)	1,255(7)	1,542(3)	1,542(3)	1,527(3)	1,511(3)
№	C5C6	O1H	O7H	O1MO2	O1MO4	O2MO4	MO1C1
Lig	1,497	1,07	—	—	—	—	—
I	1,530(2)	0,926(4)	—	—	—	—	—
II	1,514(8)	0,79	—	80,3(1)	86,1(1)	92,2(1)	105,2(3)
III	1,54(4)	—	—	76,6(5)	86,2(7)	96,3(6)	102(1)
IV	1,518(3)	0,76	—	80,60(7)	82,33(7)	90,63(7)	102,8(1)
V	1,497(3)	0,846(3)	0,817(3)	79,35(6)	84,51(6)	89,74(7)	105,8(1)
VI	1,518(3)	0,72	0,88	76,75(7)	83,69(7)	90,05(7)	107,1(1)
VII	1,517(3)	0,845(3)	—	74,15(7)	—	—	117,8(1)

О к о н ч а н и е т а б л . 1

№	МО2С2	МО4С4	С1С2О2	С1С2О3	О2С2О3	С3С4О4	С3С4О5
Lig	—	—	112,5	123,0	124,4	111,4	125,7
I	—	—	120,6(1)	115,7(1)	123,5(1)	119,7(1)	116,9(1)
II	112,6(3)	129,4(4)	117,8(4)	118,5(5)	123,7(5)	119,9(5)	117,9(5)
III	113,6(9)	129(2)	116(1)	120(1)	122(1)	116(3)	118(1)
IV	116,8(1)	131,6(1)	117,1(2)	119,7(2)	123,2(2)	121,3(2)	116,8(2)
V	112,2(1)	131,7(1)	118,7(1)	117,1(2)	124,1(2)	120,5(1)	116,3(1)
VI	112,9(1)	133,1(1)	118,3(2)	117,3(2)	124,4(2)	121,0(2)	116,8(2)
VII	117,8(7)	—	118,2(1)	116,9(1)	124,7(2)	118,2(2)	118,2(2)
№	О4С4О5	С5С6О6	С5С6О7	О6С6О7	С1С5С6	С1С3С4	С5С1О1
Lig	122,9	114,1	122,5	123,4	116,2	112,0	112,9
I	123,3(1)	119,2(1)	118,1(1)	122,6(1)	115,1(1)	113,9(1)	108,9(1)
II	122,1(5)	114,7(5)	121,2(5)	124,1(5)	113,2(4)	117,9(4)	108,1(4)
III	125(3)	121(2)	115(3)	124(3)	115(1)	118(1)	102(2)
IV	121,8(2)	116,8(2)	119,3(2)	123,8(2)	113,3(2)	117,9(2)	109,2(2)
V	123,2(2)	123,3(2)	113,5(2)	123,2(2)	112,4(2)	117,2(1)	107,7(1)
VI	122,9(2)	122,8(2)	114,0(2)	123,1(2)	112,4(2)	117,9(2)	107,9(2)
VII	123,0(2)	118,4(2)	118,4(2)	123,3(2)	113,4(1)	112,9(1)	109,7(1)
№	С5С1С3	С5С1С2	С3С1С2	С3С1О1	С2С1О1	МО1Н	С1О1Н
Lig	102,9	109,8	110,8	106,4	109,8	—	—
I	110,8(1)	108,7(1)	107,8(1)	108,5(1)	112,0(1)	—	111,6(3)
II	111,0(4)	110,1(5)	107,9(4)	111,3(4)	108,3(4)	121,8	103,4
III	111(1)	105(1)	119(3)	109(1)	108(1)	—	—
IV	111,2(2)	109,4(2)	109,4(2)	107,4(1)	110,1(1)	115,8	101,2
V	110,5(1)	110,8(1)	108,6(1)	110,9(1)	108,0(1)	123,3(7)	107,1(4)
VI	111,2(2)	109,4(2)	109,4(2)	107,4(2)	110,1(2)	108,4	113,4
VII	108,7(1)	111,4(1)	108,7(1)	110,4(1)	107,7(10)	132,8(7)	110,3(4)

значения геометрических параметров свободной молекулы лимонной кислоты с небольшими изменениями. С этой точки зрения самой устойчивой частью в лиганде является тетраэдрическое окружение (С5, О1, С3, С2) С1 углеродного атома. Последний с незначительными изменениями сохраняет характерные для  $sp^3$ -гибридизации тетраэдрические углы и соответствующие длины связей.

Во всех соединениях цитрат-анион с комплексобразующим атомом координируется атомами кислорода гидроксильной О1(О1Н) и центральной карбоксильной О2(О2С2О3) групп. В случае выявления тридентатной природы — дополнительно кислородным атомом одной из крайних карбоксильных групп — О4(О4С4О5). Третья (вторая из крайних) карбоксильная группа ни в одном из изученных нами соединениях не участвует в координации (О4С4О5 и О6С6О7 являются условными обозначениями и возможно их несовпадение с литературным материалом; это не влияет на принятие общих заключений, так как оба выражают крайние и почти идентичные фрагменты в соединениях).

В лимонной кислоте после депротонирования карбоксильных групп происходит делокализация  $\pi$ -связи и длины связей С—О уравниваются. В координированных анионах разность между длинами длинной и короткой связей С—О составляет  $\sim 0,03$  Å, что вызвано координированием только одним атомом кислорода (в свободной СОО-группировке, на которую не осуществляется влияние какого-нибудь другого фрагмента аниона или другой единицы структуры, ука-

занная разность незначительна). В свободной молекуле лимонной кислоты разность между длинами длинной и короткой связей составляет 0,09 Å.

При характеристике структуры лимонной кислоты в литературе даются данные о двугранных углах между фрагментами ОСО и СЗС1С5 в молекуле [ 5 ]. В изученных нами соединениях эти углы в случае выявления

тридентатной природы цитрат-иона находятся в хорошем согласии с литературными данными. Значительные отклонения отмечаются только в соединениях I и VII. Двугранные углы между фрагментами ОСО и СЗС1С5 в цитрат-анионе даны в табл. 2 (приведены и литературные данные). В случае выявления бидентатной природы лиганда (соединение VII) ориентация фрагмента О4С4О5 по отношению к фрагменту СЗС1С5, вместо среднего 10° составляет 87°, т.е. значительно отличается и, конечно, является серьезным изменением. Следует считать, что причиной такой дезориентации могут быть сильные водородные связи с одним из катионов гуанидина в соединении (N1...O4, N2...O5, N1'...O4). В пользу высказанного соображения говорит тот факт, что в структуре этот катион с фрагментом СЗС1С5 находится в той же ориентации (70°). Вместе с этим группировка О4С4О5 является некоординированным крайним фрагментом, а связь С3—С4 ординарная и группировка О4С4О5 может вокруг нее (как оси) свободно вращаться. И в соединении I изменение того же параметра (52°) должно определяться сильной водородной связью О5...Н—О1, но в этом случае внутримолекулярной (1,75 Å) [ 17 ].

В изученных нами соединениях длины гидроксильных групп в цитрат-ионе С1—О1(ОН) почти одинаковы, и среднее значение 1,442 Å на ~0,04 Å превышает ту же длину в свободной молекуле. Удлинение, без сомнения, вызвано координацией атома О1 с атомами металла, а в соединении I сравнительно малое изменение — сильной внутримолекулярной О5...Н—О1 водородной связью (1,75 Å). Нужно отметить, что группировка атомов МО1С1 является общей для пяти- и шестичленных циклов, что, вероятно, оказывает определенное влияние на геометрические параметры цитрат-аниона. В соединении VII в пятичленном цикле углы МО1С1 и МО2С2 на ~12,6° и ~4,2° соответственно увеличены по сравнению со средним значением (105,2° и 113,6° соответственно) этих углов в пятичленных циклах, что может быть вызвано бидентатностью цитрат-аниона. В соединениях II—VI увеличение углов МО4С4 в шестичленных циклах по сравнению с традиционно принятыми значениями должно быть связано со способностью цитрат-аниона сохранять геометрические параметры молекулы лимонной кислоты. В исследованных соединениях водородные атомы гуанидина, гидроксильной группы и недепротонированных карбоксильных групп образуют водородные связи неодинаковой энергии и несомненно вносят соответствующие изменения в геометрические параметры аниона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структур рассмотренных соединений дает возможность сделать определенные заключения:

- В условиях химического синтеза происходит депротонирование только карбоксильных групп; получаются цитрат-анионы  $(C_6H_6O_7)^{2-}$  и  $(C_6H_5O_7)^{3-}$ . В случае выявления бидентатной природы цитрат-анион с комплексообразующим ионом координируется атомами кислорода гидроксильной и центральной карбоксильной групп, а в случае выявления тридентатной природы — дополнительно кислородным атомом одной из крайних карбоксильных групп.

- Цитрат-анионы тридентатной природы образуют одновременно пятичленные циклы конформации *конверта* и шестичленные циклы, имеющие конформации *твист*, *кресла* или *полукресла*. В случае же выявления бидентатной природы образуется только пятичленный цикл конформации *конверта*.

Т а б л и ц а 2

Двугранные углы (град.) между фрагментами ОСО и СЗС1С5 в цитрат-анионе

Фрагмент	Lig	I	II	III	IV	V	VI	VII
O4C4C5	11	52	12	17	7	11	10	87
O2C2O3	87	86	75	89	79	81	84	86
O6C6O7	47	32	43	49	39	32	32	48

• Во всех исследованных соединениях координационное число иона металла — 6 и полиэдр имеет формы от искаженного октаэдра до тетрагональной бипирамиды; комплексы состава  $[M(\text{тридентатныйLig})_2]$  образуют с асим-*цис*- или сим-*цис*-октаэдрические конфигурации.

• Соединение  $\text{Cu(II)}$  по составу относится к группе  $(\text{GunH})_4[\text{M}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а по конформации и по конфигурации — к типу  $(\text{GunH})_2[\text{M}(\text{Cit})_2]$ . Особенность соединения  $\text{Cu(II)}$  отражена и в понижении его симметрии:  $(\text{GunH})_4[\text{M}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — ромбическая,  $(\text{GunH})_2[\text{M}(\text{Cit})_2]$  — моноклинная, а  $(\text{GunH})_4[\text{Cu}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет триклинную симметрию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Машиковский М.Д.* Лекарственные средства. – Ташкент: Медицина, 1988.
2. *Швелашивили А.Е., Вашикидзе В.И., Чарелишвили Л.Ш., Гвинерия И.С. и др.* Тетрахлордиаминогуанидин кобальта(II) проявляющий антидотную активность против цианплава и способ его получения. А.С.1419125 (СССР), 1988.
3. *Звиедре И.И., Беляков С.В.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 1. – С. 121 – 125.
4. *Звиедре И.И., Беляков С.В.* // Журн. неорган. химия. – 2009. – **54**, № 9. – С. 1460 – 1465.
5. *Glusker J.P., Minkin J.A., Patterson A.L.* // Acta Crystallogr. – 1969. – **B25**. – P. 1066 – 1072.
6. *Mastro Paolo D., Powers L.A., Potenza J.A., Schugaz H.* // J. Inorg. Chem. – 1976. – **15**, N 6. – P. 1444 – 1449.
7. *Швелашивили А.Е., Сакварелидзе Т.Н., Кутелия Э.Р., Миминошвили Э.Б.* // Georg. Engineer. News. – 2000. – N 3. – P. 100 – 103.
8. *Бурнашова Н.Н., Дабижжа О.Н.* // Уч. записки ЗабГГПУ. – 2012. – **42**, № 1. – С. 170 – 174.
9. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. – М.: Мир, 1978.
10. *Гагаузов И.Н., Минков Е.Х., Шекержсийски Р.Д.* МКИ А61К31/415.
11. *Кониси Канъу Эмон.* Япон. заявка КЛ А61К 39/395, 31/415, 55 – 85526.
12. *Корпачев В.В., Карпачева Г.И., Ховака В.В.* // Фармакол. вестн. – 2000. – № 4. – С. 7 – 10.
13. *Миминошвили Э.Б., Швелашивили А. Е., Вардосанидзе Т.О.* // Журн. неорган. химия. – 1996. – **41**, № 12. – С. 2066 – 2068.
14. *Швелашивили А.Е., Цинцадзе Г.В. Миминошвили Э.Б.* // Журн. неорган. химия. – 1996. – **41**, № 11. – С. 1851 – 1853.
15. *Швелашивили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К. Вардосанидзе Т.О.* // Журн. неорган. химия. – 1998. – **43**, № 2. – С. 255 – 257.
16. *Швелашивили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К. и др.* // Журн. неорган. химия. – 1999. – **44**, № 2. – С. 241 – 244.
17. *Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Беридзе Л.А., Зазашвили С.Р.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 791 – 794.
18. *Швелашивили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К. и др.* // Georg. Engineer. News. – 2000. – N 3. – P. 94 – 99.
19. *Швелашивили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К. и др.* // Журн. неорган. химия. – 2001. – **46**, № 6. – С. 927 – 929.
20. *Швелашивили А.Е., Миминошвили Э.Б., Бельский В.К. и др.* // Журн. неорган. химия. – 2001. – **46**, № 9. – С. 1489 – 1491.
21. *Миминошвили Э.Б., Миминошвили К.Э., Бельский В.К. и др.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 6. – С. 1128 – 1132.
22. *Миминошвили Э.Б., Сакварелидзе Т.Н., Бельский В.К., Миминошвили К.Э.* // Georg. Engineer. News. – 2004. – N 1. – P. 75 – 80.
23. *Миминошвили Э.Б., Бельский В.К., Сакварелидзе Т.Н., Беридзе Л.А.* // Georg. Engineer. News. – 2001. – N 1. – P. 110 – 114.
24. *Sheldrik G.M.* SHELXTL. User manual, revision 4, Nicolet XRD Corporation, USA August, 1983.
25. *Boghaei D.M., Najafpour M.M.* // Analyt. Sci. – 2007. – **23**. – P. 123 – 124.
26. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 3. – М.: Мир, 1988. – С. 248 – 283.
27. *Куперт Д.Л.* Неорганическая стереохимия. – М.: Мир, 1985. – С. 117 – 144.