

541.49:546.273:547.477.1:547.233.3

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОГИДРАТА ДИЦИТРАТОБОРАТА ТРИЭТИЛАММОНИЯ**© 2009 **И.И. Звиедре<sup>1\*</sup>, С.В. Беляков<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии Рижского технического университета<sup>2</sup>Латвийский институт органического синтеза, Рига

Статья поступила 18 июня 2008 г.

Впервые синтезирован моногидрат дицитратобората триэтиламмония  $(C_2H_5)_3NH \times [(C_6H_6O_7)_2B] \cdot H_2O$  (I) и по монокристалльным рентгенодифракционным данным расшифрована его кристаллическая структура ( $a = 9,7821(2)$ ,  $b = 23,2196(4)$ ,  $c = 10,0705(2)$  Å;  $\beta = 90,97(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ , пр. гр.  $P2_1/n$ , 5091 отражение с  $R_{int} = 0,0219$ ;  $R1 = 0,0733$ ). Структурные единицы кристалла I — крупный дицитратоборатанион спиранового строения, катион триэтиламмония и молекула кристаллизационной воды — образуют слоистую упаковку, реализуемую через систему семи водородных связей O—H...O, N—H...O.

**Ключевые слова:** координационные соединения бора, дицитратобораты, рентгеноструктурный анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

В продолжение изучения координационных соединений бора (КСБ) с полиоксисоединениями [ 1, 2 ] в лаборатории химии бора Института неорганической химии РТУ расшифрованы кристаллические структуры дицитратоборатов с катионами одно- и двухзарядных металлов и аммония [ 3 ]. Кристаллические структуры КСБ с лимонной кислотой и органическими катионами, в том числе ониевые соединения, не исследовались, что побудило нас провести данное исследование. Интерес к изучению солей аминов КСБ обусловлен не только с научной, но и с практической точки зрения, так как их широко используют в качестве антипиренов, ингибиторов коррозии, антиоксидантов и др. Для выяснения влияния замещения трех атомов водорода в катионе аммония на структуру дицитратобората синтезирован дицитратоборат с триэтиламмониом и получены его монокристаллы. Цель данной работы — исследование методом РСА кристаллической структуры моногидрата дицитратобората триэтиламмония  $(C_2H_5)_3NH[(C_6H_6O_7)_2B] \cdot H_2O$  I и ее сравнение с ранее установленными структурами дицитратоборатов диметиламмония  $(CH_3)_2NH_2[(C_6H_6O_7)_2B]$  II [ 4 ] и диэтиламмония  $(C_2H_5)_2NH_2[(C_6H_6O_7)_2B]$  III [ 5 ].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Синтез.** Моногидрат дицитратобората триэтиламмония I синтезирован взаимодействием борной и лимонной кислот с триэтиламмониом при молярном соотношении 1:2:1 [ 6 ]. Монокристаллы соединения выращены в нескольких повторных синтезах при медленном испарении реакционного раствора.

**Рентгеноструктурный анализ.** Экспериментальный материал для РСА собран на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius КаппаСССD от наиболее хорошо образованного монокристалла. Структура решена с использованием прямых методов с последующими синтезами Фуриэ и уточнена МНК в полноматричном анизотропном приближении для неводородных ато-

\* E-mail: irena@nki.lv

*Кристаллографические характеристики эксперимента и результаты уточнения структуры I*

Брутто-формула	$C_{18}H_{30}BO_{15}N$
Молекулярная масса	511,24
Сингония	Моноклиная
Пр. гр.	$P2_1/n$
Параметры элементарной ячейки: $a, b, c, \text{Å}$	9,7821(2), 23,2196(4), 10,0705(2)
$\beta$ , град.	90,97(1)
$V, \text{Å}^3$	2287,05(8)
$Z$	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1,485
Метод сканирования	$\theta/2\theta$
$T$ , К	293(2)
Излучение, $\lambda$ , Å	$MoK_{\alpha}$ ; 0,71069
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,129
Размер кристалла, мм	0,19×0,22×0,36
Цвет кристалла	Бесцветный
Форма кристалла	Призма
Измерено отражений	9410
$2\theta_{\text{min, max}}$ , град.	3,50—55,98
Независимых отражений	5091 [ $R_{\text{int}} = 0,0219$ ]
Число уточняемых параметров	316
Финальный $R$ -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0733, wR2 = 0,2174$
$R$ -фактор (по всем данным)	$R1 = 0,0924, wR2 = 0,2478$
GOOF	1,111
Остаточная электронная плотность (мин / макс), $e/\text{Å}^3$	-0,663 / 1,834

мов с учетом координат атомов водорода, выявленных экспериментально и рассчитанных из геометрических соображений [7, 8]. Несовершенство и неизометричность использованного монокристалла оказали влияние на точность определения координат атомов, высокие значения  $R$ -фактора и остаточной электронной плотности. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные геометрические характеристики дигитратоборатанионов и катионов триэтиламмония — в табл. 2. Характеристика водородных связей дана в табл. 3.

SIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 663150, откуда может быть свободно получен по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Структурными единицами кристаллов I являются дигитратоборатанион  $[(C_6H_6O_7)_2B]^-$  спирального строения, катион триэтиламмония  $[(C_2H_5)_3NH]^+$  и молекула кристаллизационной воды. Идентификация и нумерация неводородных атомов соединения I приведены на рис. 1.

Дигитратоборатанион с тетраэдром  $BO_4$  в центре образован путем бидентатной координации атома В двумя молекулами лимонной кислоты через атомы О центральной карбоксильной и  $\alpha$ -гидроксильной групп. Он имеет псевдоось симметрии  $C_2$ , которая проходит через атом В и делит пополам ребра тетраэдра  $O(1)–O(3)$ ,  $O(2)–O(4)$ . Различие двух функциональных групп определяет неоднородность связей В—О и искажение тетраэдра  $BO_4$ . Связи В—О(гидр.) (ср.  $1,452 \pm 0,014 \text{ Å}$ ) короче связей В—О(карб., гидр.) (ср.  $1,506 \pm 0,001 \text{ Å}$ ). Сопряженные с ними связи  $C(sp^3)–O$  (ср.  $1,419 \pm 0,004 \text{ Å}$ ) длиннее связей  $C(sp^2)–O$  (ср.  $1,302 \pm 0,005 \text{ Å}$ ). В тетраэдре

Т а б л и ц а 2

Длины связей ( $d$ , Å), валентные ( $\omega$ , град.) и основные торсионные ( $\tau$ , град.) углы кристаллов соединения I (в скобках — стандартные отклонения)

Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
В—О(1)	1,438(3)	O(1)ВО(2)	105,1(2)	O(2)ВО(4)	109,9(2)
В—О(2)	1,505(3)	O(1)ВО(3)	116,4(2)	O(3)ВО(4)	103,5(2)
В—О(3)	1,465(3)	O(1)ВО(4)	111,2(2)	O(2)C(6)O(5)	125,0(2)
В—О(4)	1,507(3)	O(2)ВО(3)	110,8(2)	O(2)C(6)C(3)	110,5(2)
O(1)—C(3)	1,415(3)	C(3)O(1)В	110,5(2)	O(5)C(6)C(3)	124,5(2)
O(2)—C(6)	1,307(3)	C(6)O(2)В	109,4(2)	O(11)C(7)O(12)	118,9(2)
O(3)—C(9)	1,422(3)	C(9)O(3)В	110,9(2)	O(11)C(7)C(8)	118,4(2)
O(4)—C(12)	1,297(3)	C(12)O(4)В	110,9(2)	O(12)C(7)C(8)	122,6(2)
O(5)—C(6)	1,225(3)	O(7)C(1)O(8)	123,8(2)	C(7)C(8)C(9)	112,5(2)
O(6)—C(12)	1,225(3)	O(7)C(1)C(2)	113,3(2)	O(3)C(9)C(8)	110,1(2)
O(7)—C(1)	1,312(3)	O(8)C(1)C(2)	122,9(2)	O(3)C(9)C(10)	112,5(2)
O(8)—C(1)	1,210(3)	C(1)C(2)C(3)	112,5(2)	O(3)C(9)C(12)	103,8(2)
O(9)—C(5)	1,334(3)	O(1)C(3)C(2)	111,0(2)	C(8)C(9)C(10)	106,8(2)
O(10)—C(5)	1,202(3)	O(1)C(3)C(4)	112,4(2)	C(8)C(9)C(12)	112,8(2)
O(11)—C(7)	1,326(3)	O(1)C(3)C(6)	104,0(2)	C(10)C(9)C(12)	111,0(2)
O(12)—C(7)	1,212(3)	C(2)C(3)C(4)	106,1(2)	C(9)C(10)C(11)	116,1(2)
O(13)—C(11)	1,331(2)	C(2)C(3)C(6)	117,0(2)	O(13)C(11)O(14)	122,6(3)
O(14)—C(11)	1,188(3)	C(4)C(3)C(6)	111,5(2)	O(13)C(11)C(10)	111,2(2)
C(1)—C(2)	1,500(3)	C(3)C(4)C(5)	115,6(2)	O(14)C(11)C(10)	126,1(2)
C(2)—C(3)	1,542(3)	O(9)C(5)O(10)	123,5(2)	O(4)C(12)O(6)	125,4(2)
C(3)—C(4)	1,529(3)	O(9)C(5)C(4)	110,4(2)	O(4)C(12)C(9)	110,8(2)
C(3)—C(6)	1,526(3)	O(10)C(5)C(4)	126,1(2)	O(6)C(12)C(9)	123,8(2)
C(4)—C(5)	1,505(3)	C(1')NC(3')	118,9(4)	NC(1')C(2')	111,7(5)
C(7)—C(8)	1,512(3)	C(1')NC(5')	105,3(4)	NC(3')C(4')	112,2(4)
C(8)—C(8)	1,540(3)	C(3')NC(5')	116,0(4)	NC(5')C(6')	113,5(3)
C(9)—C(10)	1,541(3)				
C(9)—C(12)	1,528(3)				
C(10)—C(11)	1,506(3)				
		Угол	$\tau$	Угол	$\tau$
N—C(1')	1,674(8)	O(7)C(1)C(2)C(3)	116,8(2)	O(11)C(7)C(8)C(9)	127,0(2)
N—C(3')	1,472(8)	O(8)C(1)C(2)C(3)	-64,4(3)	O(12)C(7)C(8)C(9)	-53,0(3)
N—C(5')	1,489(5)	O(9)C(5)C(4)C(3)	-174,2(2)	O(13)C(11)C(10)C(9)	-179,4(2)
C(1')—C(2')	1,408(9)	O(10)C(5)C(4)C(3)	5,70(3)	O(14)C(11)C(10)C(9)	0,25(3)
C(3')—C(4')	1,483(10)				
C(5')—C(6')	1,510(5)				

ВО<sub>4</sub> связь В—О с атомом кислорода О(3), участвующим в водородной связи, удлинена до 1,465(3) Å, одновременно связь В—О(1) сокращена до 1,438(3) Å. Длины связей В—О до атомов О(2) и О(4), не участвующих в Н-связях, в пределах ошибки не отличаются. Средние значения длин связей В—О(гидр.) и В—О(карб., гидр.) в 14 ранее исследованных кристаллических структурах дицитратоборатов [3] составляют 1,449(8) и 1,503(8) Å. Средняя длина четырех связей В—О  $1,479 \pm 0,041$  Å мало отличается от среднестатистического значения для связей типа В(*sp*<sup>3</sup>)—О 1,468 Å в [9] и не выходит за пределы 1,43—1,55 Å в структурах неорганических боратов [10]. Два валентных угла ОВО, включенные в пятичленные борогетероциклы (ср.  $104,3 \pm 0,2^\circ$ ), меньше остальных четырех углов (ср.  $114,6 \pm 4,7^\circ$ ).

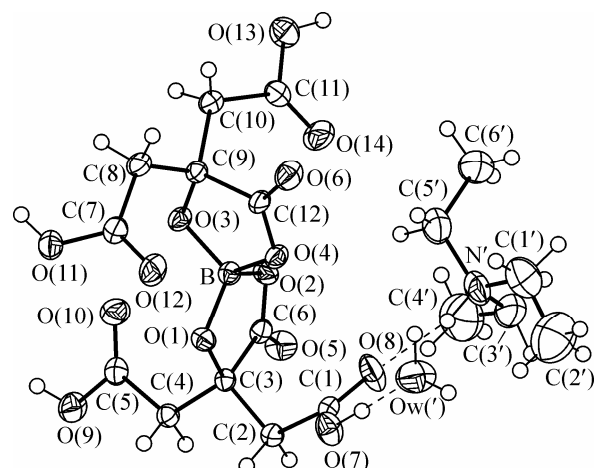
Геометрические параметры водородных связей в структуре I

№	Связь А—Н...В	Расстояние, Å			Угол АНВ, град.	Позиция атома В
		А...В	А—Н	Н...В		
1	O(11)—H(11B)...O(3)	2,757(2)	0,93(2)	1,89(3)	153(2)	$-x, -y, -z+1$
2	O(9)—H(9A)...O(6)	2,634(2)	0,93(2)	1,74(3)	162(2)	$-1+x, y, z$
3	O(13)—H(13A)...O(5)	2,754(2)	0,93(2)	1,83(3)	173(2)	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
4	N—H(N)...O(8)	2,754(3)	0,91(3)	1,86(4)	166(3)	$x, y, z$
5	O(7)—H(7)...Ow	2,570(3)	0,95(2)	1,63(3)	178(2)	$x, y, z$
6	Ow—Hw(A)...O(12)	2,864(3)	0,94(2)	1,95(2)	161(2)	$-x+1, -y, -z$
7	Ow—Hw(B)...O(8)	2,870(3)	0,92(3)	2,02(4)	152(3)	$x+1, y, z$

**Геометрия цитрат-лигандов.** В ходе образования дицитратоборатанионов наибольшие изменения в длинах связей осуществлены в карбоксильных группах молекул лимонной кислоты. В терминальных и центральных карбоксильных группах аниона средние длины связей C—OH (C—O(H)) и C=O составляют  $1,326 \pm 0,014$ ,  $1,302 \pm 0,005$ ,  $1,203 \pm 0,015$ ,  $1,225 \pm 0,000$  Å соответственно. Длина связей C(sp<sup>3</sup>)—O(гидр.)  $1,419 \pm 0,004$  Å. Связи C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>2</sup>) с конечными карбоксильными группами (ср.  $1,506 \pm 0,006$  Å) короче, чем с центральной карбоксильной группой (ср.  $1,527 \pm 0,001$  Å), связи C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) (ср.  $1,538 \pm 0,009$  Å). Длины связей в I отличаются не более чем на  $\pm 0,029$  Å от соответствующих значений в молекуле лимонной кислоты [11]. Средние значения длин связей C—O, C—C не выходят за пределы длин связей, найденных ранее в [3] и структурах  $2\{[(7\text{-OH})\text{C}_9\text{H}_6\text{NH}][(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [12],  $[(8\text{-OH})\text{C}_9\text{H}_6\text{NH}] \times [(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [13] и  $[(8\text{-NH}_2)\text{C}_9\text{H}_6\text{NH}][(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [14]. В пределах  $\pm 0,018$  Å они близки к соответствующим среднестатистическим значениям [9]. Существенные расхождения в значениях длин индивидуальных связей C=O ( $\pm 0,024$  Å) и C—OH ( $\pm 0,022$  Å) в конечных карбоксильных группах цитрат-лигандов — результат межанионного взаимодействия и участия атомов O в Н-связях. В центральных карбоксильных группах различия длин индивидуальных связей C=O ( $\pm 0,003$  Å) и C—O(H) ( $\pm 0,010$  Å) незначительны. Атом В является общим для двух гетероциклов. Атом O(5) на  $0,171(2)$  Å выведен из плоскости гетероцикла O(1)—В—O(2)—C(6)—C(3), атом O(6) копланарен ( $0,007(2)$  Å) с плоскостью цикла O(3)—В—O(4)—C(12)—C(9). Оба хелатных цикла плоские (с точностью  $0,044(2)$  и  $0,018(3)$  Å соответственно), двугранный угол между ними равен  $87,9(1)^\circ$ .

Геометрические параметры катиона в I из-за высоких значений температурных параметров атомов определены неточно и не обсуждаются.

В кристалле I согласно критериям [15] имеются 7 независимых водородных связей типа O—H...O, N—H...O (см. табл. 3), образованных всеми активными атомами Н аниона, катиона

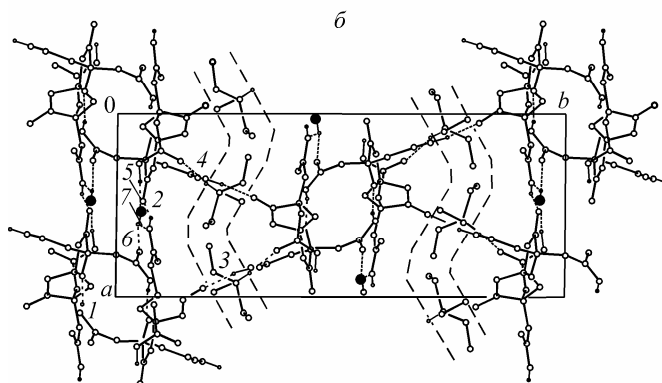
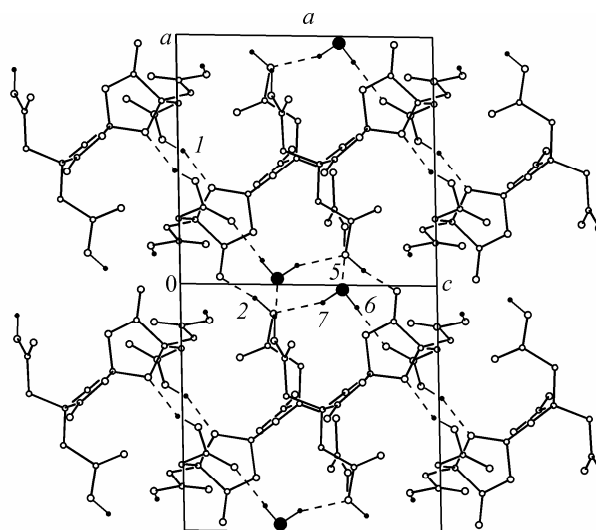


и молекулы воды. Кристаллическая структура слоистая. В плоскости *ac* два аниона объединены в димер Н-связью 1 и ее симметричным аналогом (рис. 2, а). Димеры анионов непосредственно связаны Н-связью 2 и, кроме того, Н-связями 5—7 через молекулу воды. Элементарную ячейку на уровне 0 и 1/2 вдоль параметра *b* (см. рис. 2, б) пересекают два слоя из комплексных анионов и молекул H<sub>2</sub>O. Неидентичные слои соединены Н-связью 3. Между

Рис. 1. Строение моногидрата дицитратобората триэтиламония  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}[(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2\text{B}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рис. 2. Кристаллическая структура  $(C_2H_5)_3NH[(C_6H_6O_7)_2B] \cdot H_2O$ : *a* — слой из дицитратоборатанионов и молекул кристаллизационной воды в проекции на плоскость (010) ( $-1/4 < b < 1/4$ ); *б* — проекция кристаллической структуры I на плоскость (001).

Пунктиром обозначены водородные связи (нумерация водородных связей соответствует табл. 3), штриховыми линиями отделены слои из катионов триэтиламмония и слои из дицитратоборатанионов и молекул кристаллизационной воды



слоями из комплексных анионов и молекул  $H_2O$  на уровне  $1/4$  и  $3/4$  вдоль *b* расположены менее обширные и менее плотные зигзагообразные слои из катионов. Катионы в слое изолированы друг от друга, но каждый катион Н-связью 4 соединен с одним анионом. Остальные контакты в структуре на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Строение соединений II [4], III [5] и I отличается. В кристаллах II, подобно кристаллическим структурам кристаллогидратов дицитратоборатов с крупными однозарядными катионами [3], образованы структурные слои, толщина которых соответствует длинному параметру комплексных анионов. В кристаллах III отдельные колонны из катионов и анионов расположены в шахматном порядке. Они многочисленными Н-связями объединены в трехмерную структуру.

**Выводы.** Впервые синтезирован комплекс I, выращены монокристаллы и методом РСА изучена его кристаллическая структура. Результаты РСА сопоставлены с данными о кристаллических структурах дицитратоборатов с катионами металлов, аммония и алкилзамещенными катионами аммония, исследованных ранее.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steinberg H. Organoboron Chemistry. Vol. 1. – N. Y., L., Sydney: John Wiley and Sons Inc., 1964.
2. Шварц Е.М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. – Рига: Зинатне, 1990.
3. Звиедре И.И., Бельский В.К., Беляков С.В. // Латв. хим. журн. – 2001. – № 4. – С. 358.
4. Звиедре И.И., Беляков С.В. // Там же. – 2007. – № 1. – С. 29.
5. Звиедре И.И., Беляков С.В. // Там же. – № 3. – С. 237.
6. Звиедре И.И., Хейдемане Г.М. // Там же. – С. 298.
7. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
8. Otwinowski Z., Minor W. In: Methods in Enzymology. V 276 / Macromolecular Crystallography, Part A / A.C.W. Carter, R.M. Jr. Sweet. – N. Y.: Acad. Press, 1997. – P. 307 – 326.
9. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. – 1987. – N 12. – P. S1.
10. Farmer J.B. // Adv. Inorgan. Chem. Radiochem. – 1982. – 25. – P. 187.
11. Nordman C.E., Weldon A.S., Patterson A.L. // Acta Crystallogr. – 1960. – 13, N 5. – P. 418
12. Zviedre I., Belsky V., Belyakov S. et al. // Sci. Proc. Riga Technical University. Series 1. Material Science and Applied Chemistry. – 2004. – N 9. – P. 46.
13. Звиедре И.И., Бельский В.К. // Латв. хим. журн. – 2005. – № 1. – С. 23.
14. Звиедре И.И., Бельский В.К. // Там же. – 2006. – № 3. – С. 233.
15. Giacovazzo C. Fundamentals of Crystallography. Second Edition. – Oxford: Oxford Science Publications, 2002.