

УДК 546-328

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ДИЦИТРАТОБОРАТА ГУАНИДИНИЯ

Кулешов Н.В., Тютрина С.В., Мясникова Н.В.

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт», Москва, e-mail: lana-2001@yandex.ru

Продолжено изучение комплексных соединений, относящихся к группе ацидокомплексов бора. Объектом изучения стали дилимонноборная кислота и ее соль дицитратоборат гуанидиния. Оба соединения имеют одинаковое строение внутренней сферы, в которой центральным атомом является атом бора. В исследуемых комплексах атом бора находится в состоянии тетракоординации, внешняя сфера представлена ионом водорода в дилимонноборной кислоте и катионом гуанидиния в дицитратоборате гуанидиния. Была усовершенствована методика получения дицитратобората гуанидиния, позволившая достичь более высокий процентный выход продукта реакции. Полученные кристаллы изучаемых комплексов исследовали с помощью поляризационного микроскопа ZEISS AXIO Scope A1 в проходящем свете в иммерсионных каплях диаметром до 10 мм. Фотографирование проводили по программе Axio Vision Rel 4.8. Кристаллы дилимонноборной кислоты устойчивы на воздухе, имеют игольчатую форму, растворимы в горячей воде. Кристаллы дицитратобората гуанидиния устойчивы на воздухе, растворимы в воде и не растворимы в органических растворителях. Внешний вид кристаллов представлен четырехгранными пирамидами белого цвета. Дилимонноборная кислота использована в качестве промежуточного реагента при синтезе дицитратобората гуанидиния. Соотношение компонентов составило 1:2 соответственно. Представлены уравнения соответствующих реакций. Используя фотоколориметрический и кондуктометрический методы, изучили электропроводность и оптическую плотность дилимонноборной кислоты и дицитратобората гуанидиния. Полученные данные позволили рассчитать константу нестойкости комплексных соединений. Сравнение констант нестойкости показало, что комплексная соль является более слабым электролитом, чем дилимонноборная кислота. Значение констант нестойкости дилимонноборной кислоты составило $K = 1 \cdot 10^{-2}$, а дицитратобората гуанидиния $K = 3,04 \cdot 10^{-3}$. Получены зависимости молярной и удельной электропроводности от концентраций данного соединения. Сделан вывод о влиянии внешней сферы на изменение физико-химических свойств соединений, относящихся к группе ацидокомплексов бора. Наличие иона гуанидиния во внешней сфере усиливает прочность химических связей между атомами внутренней сферы комплексного соединения соли.

Ключевые слова: кристаллы, дилимонноборная кислота, дицитратоборат гуанидиния, константа нестойкости, электропроводность, оптическая плотность

STUDY OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CRYSTALS OF GUANIDINIUM DICITRATE BORATE

Kuleshov N.V., Tyutrina S.V., Myasnikova N.V.

National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow,
e-mail: lana-2001@yandex.ru

The study of complex compounds belonging to the group of boron acidocomplexes is continued. The object of study was dilimonoboric acid and its salt, guanidinium dicitrate borate. Both compounds have the same structure of the inner sphere, in which the central atom is the boron atom. In the studied complexes, the boron atom is in a state of tetracoordination, the outer sphere is represented by a hydrogen ion in dilimonoboric acid and a guanidinium cation in guanidinium dicitrate borate. The method of obtaining guanidinium dicitrate borate was improved, which allowed to achieve a higher percentage yield of the reaction product. The obtained crystals of the studied complexes were studied using a ZEISS AXIO Scope A1 polarization microscope in transmitted light in immersion droplets up to 10 mm in diameter. The photographing was carried out according to the Axio Vision Rel 4.8 program. Dilimonoboric acid crystals are stable in air, have a needle shape, and are soluble in hot water. Crystals of guanidinium dicitrate borate are stable in air, soluble in water and insoluble in organic solvents. The appearance of the crystals is represented by four-sided pyramids of white color. Dilimonoboric acid is used as an intermediate reagent in the synthesis of guanidinium dicitrate borate. The ratio of the components was 1:2, respectively. The equations of the corresponding reactions are presented. Using photocolometric and conductometric methods, the electrical conductivity and optical density of dilimonoboric acid and guanidinium dicitrate borate were studied. The obtained data allowed us to calculate the instability constant of complex compounds. A comparison of the instability constants showed that the complex salt is a weaker electrolyte than dilimonoboric acid. The value of the instability constants of dilimonoboric acid was $K = 1 \cdot 10^{-2}$, and guanidinium dicitrate borate $K = 3.04 \cdot 10^{-3}$. The dependences of the molar and specific electrical conductivity on the concentrations of this compound are obtained. The electrical conductivity of guanidinium dicitrate borate was studied, preliminary conclusions were made about the mechanism of dissociation of the compound by the type of weak electrolyte. The conclusion is made about the influence of the external sphere on the change in the physico-chemical properties of compounds belonging to the group of boron acidocomplexes. The presence of the guanidinium ion in the outer sphere increases the strength of the chemical bonds between the atoms of the inner sphere of the complex salt compound.

Keywords: crystals, dilimonoboric acid, guanidinium dicitrate borate, instability constant, electrical conductivity, optical density

Развитие одного из направлений координационной химии, направленное на синтез и изучение комплексов бора, является актуальным. Особое значение имеют эко-

логически безопасные соединения, обладающие антимикробными свойствами. Возникает необходимость в синтезе и изучении физико-химических свойств соединений,

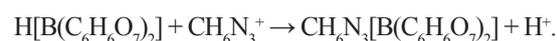
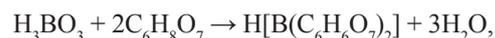
относящихся к ацидокомплексам бора, как перспективным препаратам, обладающим достаточно большим спектром биоцидной и фунгицидной активности. Сравнительный анализ строения и свойств известных и новых биокоординационных веществ позволит выявить взаимосвязь между их строением и изменениями физико-химических свойств с целью дальнейшего использования комплексных соединений в различных областях. Комплексы на основе тетракоординированного бора образуют группу препаратов, обладающих довольно выраженными антимикробными действиями [1; 2]. В работе представлена усовершенствованная методика получения дилимонноборной кислоты и ее соли дицитратобората гуанидиния (ДЦБГ), данные по электропроводности, физико-химическим свойствам, строению кристаллов, а также рассчитаны константы нестойкости изучаемых соединений.

Цель исследования: используя кондуктометрический метод, определить удельную и молярную электропроводность кристаллов дилимонноборной кислоты и дицитратобората гуанидиния. На основании фотометрических измерений рассчитать константы нестойкости комплексных соединений, сделать вывод о влиянии внешней сферы на процесс диссоциации дилимонноборной кислоты и дицитратобората гуанидиния.

Материалы и методы исследования

Для получения дицитратобората гуанидиния использовали реактивы: борная кислота «ХЧ», лимонная кислота безводная «ЧДА», гуанидин гидрохлорид ХЧ (содержание основного вещества 94,3%). Методика синтеза дицитратобората гуанидиния из смеси дилимонноборной кислоты и гуанидина гидрохлорида подробно описана в [3]. Авторами предложены изменения в разработанной схеме синтеза, позволяющие повысить выход продукта. В частности, при синтезе дилимонноборной кислоты температура водяной бани должна быть 65 °С, перемешивание системы проводится постоянно в течение 12 часов, т.к. перемешивание выравнивает концентрацию раствора у разных граней кристалла, что способствует приобретению ими более правильной формы. После 12 часов перемешивание прекращается, температура понижается постепенно, процесс кристаллизации проходит в течение суток. При получении комплексной соли ДЦБГ процесс растворения дилимонноборной кислоты проходит при температуре водяной бани

55 °С также при постоянном перемешивании системы. Рекомендовано гуанидин гидрохлорид вносить мелкими порциями, соблюдая промежуток времени не менее 10 минут между вносимыми порциями реагента. Процесс кристаллообразования начинается на вторые сутки, полностью формирование осадка происходит через 5 дней. Снижение температуры должно быть медленным и постепенным. Уравнение происходящей в системе реакции:



Изучение кристаллов дилимонноборной кислоты и дицитратобората гуанидиния было выполнено с использованием поляризационного микроскопа ZEISS AXIO Scope A1 в проходящем свете в иммерсионных каплях диаметром до 10 мм. Фотографирование производилось на этом же микроскопе по программе Axio Vision Rel 4.8. Электропроводность водных растворов соли дицитратобората гуанидиния и дилимонноборной кислоты определяли с помощью кондуктометра К1-4 УПК УПИ при рабочей частоте 1 кГц с использованием кондуктометрической ячейки УК – 02/1 по методике [4]. Оптическую плотность растворов измеряли при помощи концентрационного фотоэлектрического фотометра КФК-3-01 (ЗОМЗ), толщина стенки кюветы 0,5 см, диапазон волн составил 315–650 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

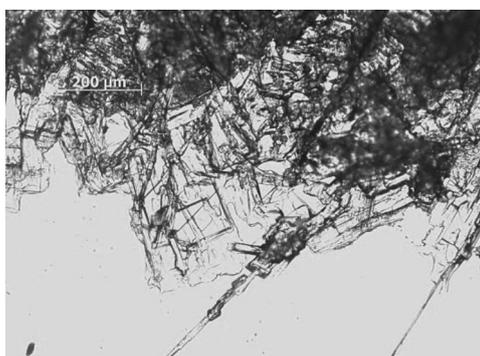
В кристаллическом состоянии дилимонноборная кислота существует в системе борная кислота – лимонная кислота – вода при 25 °С. Она является единственным комплексным соединением, кристаллизующимся в данных условиях, что подтверждается потенциометрическим титрованием дицитратобората калия раствором щелочи и рассчитываемым значением константы нестойкости. Дилимонноборная кислота представляет собой игольчатые кристаллы, устойчивые на воздухе, растворимые в воде, этиловом спирте, этилацетате; нерастворимые в бензоле, толуоле. Комплексная соль дилимонноборной кислоты дицитратоборат гуанидиния представляет собой пирамидальные белые кристаллы, устойчивые на воздухе, не растворимые в органических растворителях (рис. 1). Рост кристаллов ДЦБГ происходит за счет диффузионных потоков, образующих кристаллическую ре-

сетку, к которой частицы ацидокомплекса бора и гуанидина примыкают за счет диффузионного слоя жидкости из раствора к поверхности растущего кристалла. Затем происходит ориентированное сращивание достигших поверхности частиц в кристаллическую решетку. Таким образом, анализируя процессы кристаллообразования комплексных соединений, можно сделать вывод: рост кристаллов дилимонноборной кислоты и дицитратобората гуанидиния протекает по разным механизмам, отличается по скорости кристаллообразования и, как следствие, – по типам сформированных кристаллических структур. Объяснить подобное отличие можно различным строением внешней сферы комплексных соединений.

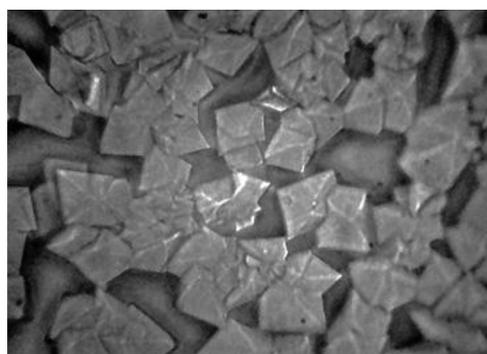
Следующим этапом стало изучение физико-химических свойств дицитрато-

бората гуанидиния и дилимонноборной кислоты. Для проведения кондуктометрических измерений готовили растворы с различным соотношением исходных компонентов (дилимонноборной кислоты и гуанидина гидрохлорида). Удельное сопротивление дистиллированной воды составило $R = 10000 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Постоянную ячейки устанавливали по 0,02 М раствору КСl, используя справочные данные, при температуре $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\kappa = 0,2765 \text{ См}\times\text{м}^{-1}$) [4], установили постоянную ячейки ($K = 82,95 \text{ м}^{-1}$). Общий объем смеси составил 10 см^3 , удельные сопротивления растворов представлены в табл. 1.

Используя стандартную методику [5], рассчитали удельную электрическую проводимость; результаты расчета показаны в табл. 2.



а)



б)

Рис. 1. Кристаллы комплексных соединений:
а) дилимонноборная кислота; б) дицитратоборат гуанидиния

Таблица 1

Удельные сопротивления растворов

№ раствора	1	2	3	4	5	6	7
* $V_A + V_B, \text{ см}^3$	8+2	7+3	6+4	5+5	4+6	3+7	2+8
R, Ом·м	27	35	48	76	110	91	85

* V_A – объем раствора дилимонноборной кислоты, V_B – объем раствора гуанидина гидрохлорида.

Таблица 2

Удельная электрическая проводимость растворов

№ п/п	C, моль/л		$\kappa, \text{ См}\times\text{м}^{-1}$
	Гуанидин гидрохлорид	Дилимонноборная кислота	
1	0,10	0,48	3,070
2	0,15	0,42	2,370
3	0,20	0,36	1,7280
4	0,25	0,30	1,0914
5	0,30	0,24	0,7540
6	0,35	0,18	0,9115
7	0,4	0,12	0,9758

Таблица 3

Δk для смесей исследуемых растворов

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7
Δk	-3,3126	-1,9265	-0,8195	0,0054	-0,9868	-0,2020	-0,2020

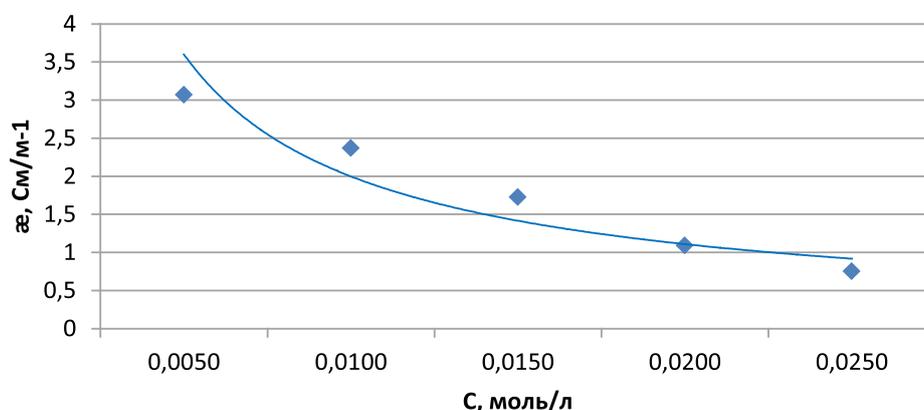


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации смесей

Исходя из полученных значений, рассчитали разницу между суммой удельных электрических компонентов и удельной электрической проводимости смесей, исходя из методики [6], по формуле Δk как: $\Delta k = (k_{\text{дильмонноборная кислота}} + k_{\text{гуанидин}}) - k_{\text{смесь}}$. Результат в табл. 3.

Согласно полученным данным смесь № 4 максимально соответствует процессу образования комплексной соли дицитратобората гуанидиния, при этом соотношения компонентов будут 1:1. Таким образом, все дальнейшие измерения были проведены с образцом № 4. График зависимости концентраций смесей растворов и значения их удельной электропроводности показан на рис. 2.

Для проведения кондуктометрического исследования готовили растворы с концентрациями 0,1000; 0,0500; 0,0250; 0,0125 и 0,0060 моль/л. Задачей измерения стояло определение изменения электропроводности при соотношении компонентов 1:1, что характеризует максимальную способность к комплексообразованию исследуемых соединений. Предполагается, что дильмонноборная кислота и дицитратоборат гуанидиния должны диссоциировать по типу слабого электролита. Согласно предварительным данным дильмонноборная кислота должна являться более сильным электролитом, чем дицитратоборат гуанидиния. Для подтверждения

данной гипотезы были обработаны данные по электропроводности. Начиная с самого разбавленного раствора, измеряли сопротивление комплексных соединений и рассчитывали их удельную и молярную электрическую проводимость (табл. 4).

Анализ полученных данных подтвердил, что дильмонноборная кислота является более сильным электролитом, чем ее соль ДЦБГ. Используя метод фотоколориметрии, рассчитали константы нестойкости изучаемых комплексных соединений. На первом этапе определили оптимальное соотношение исходных компонентов для получения дицитратобората гуанидиния. Для проведения спектрофотометрических измерений готовилось 11 образцов смесей растворов дильмонноборной кислоты и гуанидина гидрохлорида, общий объем смесей составил 10 см³. Максимум поглощения был зафиксирован при длине волны 320 нм, дальнейшие измерения проведены при данной длине волны, результаты показаны в табл. 5.

На основании полученных данных по спектрофотометрии и основываясь на [5], рассчитали степень диссоциации дильмонноборной кислоты и константу нестойкости. Проведен сравнительный анализ полученного значения константы нестойкости дильмонноборной кислоты, как комплексного соединения с лимонной кислотой, константа нестойкости по первой ступени которой имеет значение $K_1 = 8,4 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 4

Молярная и удельная электропроводность

Дилимонноборная кислота					
№	1	2	3	4	5
C, моль/л	0,1000	0,0500	0,0250	0,0125	0,0060
R, Ом	470	470	440	570	240
α , См/см	0,0012	0,0016	0,0021	0,00320	0,0035
Λ , См*см ² /моль	12,0255	24,0511	51,3818	79,3263	392,5000
Дицитратоборат гуанидиния					
№	1	2	3	4	5
C, моль/л	0,1000	0,0500	0,0250	0,0125	0,0060
R, Ом	400	460	440	400	100
α , См/см	0,0009	0,0010	0,0013	0,0019	0,0024
Λ , См*см ² /моль	10,1300	14,5739	31,7818	53,0400	63,0000

Таблица 5

Оптическая плотность смесей при $\lambda = 320$ нм

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
*V _A + V _B , см ³	0/10	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5	6/4	7/3	8/2	9/1	10/0
D _{изм} , нм	0,357	0,357	0,362	0,371	0,383	0,356	0,401	0,413	0,420	0,425	0,312

* V_A – объем раствора дилимонноборной кислоты, V_B – объем раствора гуанидина гидрохлорида.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод: дилимонноборная кислота является более сильным электролитом, т.к. константа нестойкости при 25 °С имеет значение $K = 1 \cdot 10^{-2}$. Следующим этапом определяли константу нестойкости комплексной соли дицитратобората гуанидиния. Зная значения оптической плотности и исходную концентрацию растворов, рассчитывают молярный коэффициент поглощения (k_{λ}) для пробы № 1 и № 11. Используя формулу (1), вычисляют значение $D_{\text{теор}}$ для каждой смеси.

$$D_{\text{теор}} = (k_{\lambda,1} \cdot C_1 + k_{\lambda,2} \cdot C_2) \cdot d, \quad (1)$$

где k_{λ} – молярный коэффициент поглощения, дм²/моль; C – молярная концентрация раствора, моль/дм³, d – толщина кюветы, дм.

По разнице между теоретическим значением оптической плотности при отсутствии в системе комплексного соединения дицитратобората гуанидиния и измеренными показателями оптической плотности с учетом мольного состава, определяют раствор, в котором максимально прошел процесс комплексобразования (проба № 6 с соотношением компонентов 1:1). Дальнейшие измерения и расчеты были проведены на основе пробы № 6. Вычисление степени диссоциации дицитратобората гуанидиния проводили по формуле (2), используя известное значение оптической плотности пробы.

$$\alpha = \frac{D_{\text{max}} - D}{D_{\text{max}}} = \frac{0,425 - 0,356}{0,425} = 0,16, \quad (2)$$

где D_{max} – максимальная оптическая плотность, D – оптическая плотность, соответствующая процессу комплексобразования.

Константу нестойкости дицитратобората гуанидиния определяют по закону разбавления Оствальда (3)

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{0,16^2 \cdot 0,1}{1 - 0,16} = 3,04 \cdot 10^{-3}. \quad (3)$$

Расчет константы нестойкости дицитратобората гуанидиния проводился при температуре 25 °С. Согласно [7] pK_a гуанидина гидрохлорида равно 11, т.е. протонированный ион гуанидиния, входящий во внешнюю сферу комплекса, проявляет очень слабые кислотные свойства, что сказывается на процессе диссоциации дицитратобората гуанидиния. Константа нестойкости дилимонноборной кислоты равна $1 \cdot 10^{-2}$, константа нестойкости полученного комплексного соединения дицитратобората гуанидиния равна $3,04 \cdot 10^{-3}$. На основании разницы значений констант нестойкости изучаемых комплексов можно сделать вывод о влиянии внешней сферы на электролитические свойства соединений. В частности, наличие катиона гуанидиния снижает скорость процесса диссоциации, что подтверждается

разными значениями молярной и удельной электропроводности дилимонноборной кислоты и ДЦБГ.

Заключение

Внесены изменения в методику синтеза дицитратобората гуанидиния и дилимонноборной кислоты, что позволило увеличить выход продуктов по сравнению с ранее предложенным синтезом. Доказано, что постоянное перемешивание системы при формировании кристаллического осадка положительно влияет на структуру и рост кристаллов комплексных соединений, предотвращая распределение дефектов по зерну будущего кристалла. Проведено сравнение кристаллов изучаемых соединений, представлены их электронные фотографии. На фотографиях отчетливо видны различные формы кристаллических структур изучаемых соединений. Дилимонноборная кислота имеет игольчатую форму кристаллов, дицитратоборат гуанидиния представлен структурами в виде шестигранных пирамид. Анализируя полученные данные по удельной и молярной электропроводности комплексных соединений, можно сделать вывод, что дицитратоборат гуанидиния является более слабым электролитом по сравнению с дилимонноборной кислотой, что оказывает влияние на процесс диссоциации полученных комплексов. Изучение оптических свойств растворов данных соединений позволило рассчитать константы нестойкости, сравнить полученные данные и сделать вывод о влиянии внешней сферы комплекса на прочность связей внутренней сферы. Дилимонноборная кислота является более сильным электролитом, чем лимонная кислота и дицитратоборат гуанидиния. Дилимонноборная кислота и дицитратоборат гуанидиния могут быть использованы в качестве соединений, проявляющих антимикробную активность по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам, а также к некоторым плесневым грибам. Синтез данных со-

единений является простым и экологически безопасным. Разработка методики синтеза соединений, относящихся к группе ацидо-комплексов бора, является перспективным направлением координационной химии, т.к. данные комплексные соединения могут иметь широкий спектр применения в различных областях.

Список литературы / References

1. Зведре И.И., Беляков С.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса N,N-диэтиланилиния с бородилимонной кислотой // Неорганическая химия. 2017. В. 62. № 5. С. 671–678. DOI: 10.1134/S0036023617050254.
2. Zviadre I.I., Belyakov S.V. N,N-diethylanilinium complex with borodicitric acid: Synthesis and crystal structure // Neorganicheskaja himija. 2017. V. 62. № 5. P. 671–678. DOI: 10.1134/S0036023617050254 (in Russian).
3. Тютрина С.В., Юргенсон Г.А., Осина М.А., Мясникова Н.В. Физико-химические свойства и особенности кристаллообразования комплексных соединений на основе борной кислоты // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 7. С. 840–847. DOI: 10.1134/S1070427217070059.
4. Tyutrina S.V., Yurgenson G.A., Osina M.A., Myasnikova N.V. Physicochemical properties and specific features of crystal formation for complex compounds based on boric acid // ZhPH. 2017. V. 90. P. 1055–1061. DOI: 10.1134/S1070427217070059 (in Russian).
5. Хатькова А.Н., Бурнашова Н.Н., Дабижа О.Н., Тютрина С.В., Кузнецова Н.С. Дицитратоборат гуанидиния, проявляющий антимикробные свойства // Пат. РФ № 2011149519/04 опублик. 10.02.2013.
6. Газизов И.М., Кузнецов М.С., Лисицкий И.С., Залетин В.М. Исследование ионной составляющей проводимости в кристаллах TlBr // Известия высших учебных заведений. 2011. № 3. С. 13–20.
7. Gazizov I.M., Kuznetsov M.V., Lisitsky I.S., Zaletin V.M. Investigation of the ionic component of conductivity in TlBr // Izvestija vysshihh uchebnyh zavedenij. 2011. № 3. P. 13–20 (in Russian).
8. Гельфман М.И. Практикум по физической химии: учебн. пособ. М.: Лань, 2004. 256 с.
9. Gelfman M.I. Practicum on physical chemistry: textbook manual. M.: Lan, 2004. 256 p. (in Russian).
10. Butschies M., Haenle J.C. Tussetschläger S., Laschat S., Liquid crystalline guanidinium phenylalkoxybenzoates: towards room temperature liquid crystals via bending of the mesogenic core and the use of triflate counter ions. Liq. Cryst. 2013. V. 40. P. 52–71. DOI: 10.1080/02678292.2012.732617.
11. Захарова О.В., Голоунин А.В., Кононов Ю.С., Кондрасюк А.А. Анионообменная функция гуанидинов в водных растворах // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 6–3. С. 448–450.
12. Zakharova O.V., Golounin A.V., Kononov Yu.S., Kondrasyuk A.A. Anion exchange function of guanidines in aqueous solutions // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovanij. 2016. No. 6–3. P. 448–450 (in Russian).