

УДК 546.27(05)

ПЕРЕТВОРЕННЯ БОРНОЇ КИСЛОТИ З ГІДРОКСИЛВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ В ТВЕРДОФАЗНІЙ СИСТЕМІ

С. В. ПРИМАЧЕНКО, аспірант

В. І. МАКСІН, доктор хімічних наук, професор

Національний університет біоресурсів і природокористування України

E-mail: svp@nau.edu.ua

Анотація В статті розглянуті питання визначення впливу умов твердофазних перетворень (температура, мольне співвідношення реагентів) на перебіг реакції борної кислоти з діолами (D-маніт, D-сорбіт).

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що в твердофазній системі за різних умов борна кислота зазнає відмінностей в перебігу перетворень з гідроксилвмісними сполуками.

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що реакція утворення комплексного інгредієнту в твердофазній системі спостерігається вже за кімнатної температури.

Методом ІЧ-спектроскопії доведено, що на утворення проміжного комплексного інгредієнта впливає мольне співвідношення реагентів.

Ключові слова: борна кислота, D-маніт, D-сорбіт, твердофазна система, комплексний інгредієнт, мольне співвідношення

Актуальність. Для нормального розвитку, життєдіяльності та розмноження рослин бор (В) є одним з надважливих мікроелементів [1, 2]. Бор необхідний рослинам протягом усього життя, оскільки бере участь в регуляції росту і розвитку репродуктивних органів, в транспорті вуглеводів, зокрема цукрів, синтезі клітинних стінок, підвищує інтенсивність фотосинтезу, покращує вуглеводний, нуклеїновий і білковий обмін, активізує діяльність ферментів, позитивно впливає на процеси ділення клітин [3].

Вважається, що міграція бору у ґрунтах і рослинах відбувається у вигляді аніону $(\text{BO})_4^{-3}$, який утворюється з розчинної форми бору боровмісних добрив. Показано [4], що засвоєння рослинами бору відбувається повніше за наявності у боровмісних сполуках залишків вуглеводів, спиртів, або коли бор входить до складу комплексних аніонів.

Дефіцит бору веде не тільки до зниження врожаю сільськогосподарських культур, але й до погіршення його якості [5, 6].

У зв'язку з цим застосування боровмісних добрив і забезпечення рослин цим елементом сприяє як збільшенню врожайності, так й значному підвищенню якості продукції.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. З метою покращення і надання бажаних властивостей добривам синтезуються нові боровмісні сполуки. Так, боретаноламін став на сьогоднішній день одним з найпоширеніших боровмісних добрив нового покоління [5, 6]. Він має високу розчинність, великий питомий вміст бору. Припускається, що бор у цих добривах знаходиться в такій формі, яка сприяє повнішому засвоєнню його рослинами.

Борна кислота має добре виражену здатність утворювати комплекси з діольними групами, розташованими в *цис*-позиціях (рис.1). До сполук із *цис*-розташуванням гідроксильних груп відносяться вуглеводи, високомолекулярні спирти, феноли та деякі інші гідросилвмісні сполуки. Однак стабільність комплексів бору з цими сполуками є невисокою [4,7].

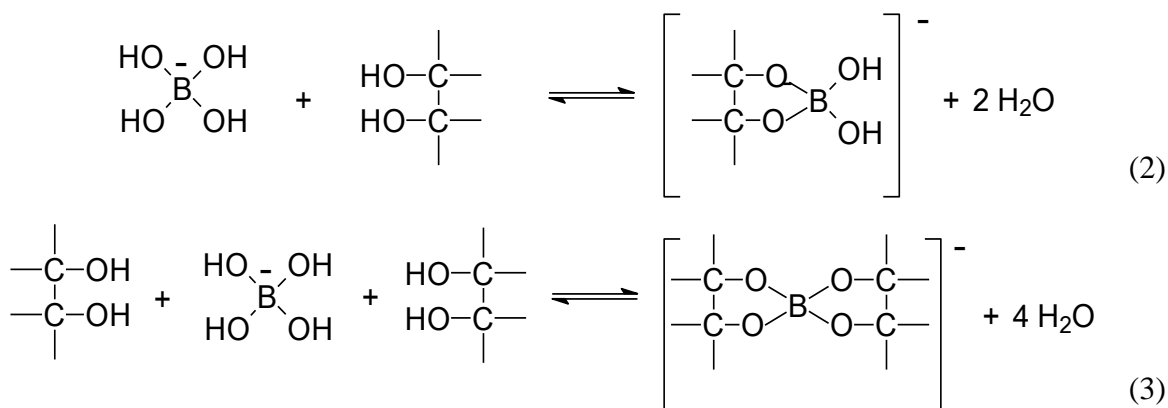
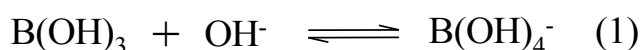


Рис. 1. Перетворення борної кислоти (1); боратних аніонів з дигідроксильними групами (2-3).

Для дослідження таких перетворень важливим є вивчення впливу умов реакції на здатність борної кислоти утворювати комплексні аніони з гідроксилвмісними сполуками.

Мета дослідження – встановлення закономірностей температурних твердофазних перетворень борної кислоти з гідроксилвмісними сполуками.

Матеріали і методи. Для визначення подібності і відмінностей в перетвореннях за різних умов реакції борної кислоти з гідроксилвмісними сполуками досліджувались реакційні системи, що склалися з борної кислоти і відповідного діолу (*D*-маніту, *D*-сорбіту).

1. *Вихідні суміші.* До 0,1 моль борної кислоти кожної реакційної системи додавали 0,1 моль відповідного діолу (мольне співвідношення 1:1) і змішували в тиглі за кімнатної температури. Зразок такої суміші досліджували методом ІЧ-спектроскопії.

2. *I серія дослідів.* 0,1 моль кожної із складових реакційних систем (борна кислота, діол, мольне співвідношення 1:1) окремо нагрівали у сушильній шафі від 25°C до 171°C до моменту початку плавлення вихідних сполук, після чого змішували відповідні складові реакційних систем. Утворювалась склоподібна маса, зразок якої досліджували методом ІЧ-спектроскопії.

3. *II серія дослідів.* Експеримент виконували аналогічно I серії дослідів, але за мольним співвідношенням реагентів (борна кислота, діол) 2:1.

Результати та їх обговорення. У процесі реакції борної кислоти з гідроксилвмісними сполуками у твердофазній системі відбуваються складні хімічні перетворення, під час яких виникають і зникають різноманітні проміжні сполуки. Через нестабільність і нетривалий час існування їх не можна виділити або виявити звичайними хімічними методами.

Для ідентифікації таких проміжних сполук з метою встановлення закономірностей в перебігу реакції був використаний метод ІЧ-спектроскопії.

Досліджувались таблетовані зразки суміші в співвідношенні 1 мг речовини на 200 мг KBr. ІЧ-спектри реєструвалися спектрометром Perkin Elmer Spectrum one FT-IR Spectrometer (300-4000 cm^{-1}).

1. *Вихідні суміші*. Порівняння ІЧ-спектрів борної кислоти і вихідної суміші реакційної системи борна кислота, D-маніт (рис.2) дає такі припущення.

В ІЧ-спектрі вихідної суміші, порівняно з ІЧ-спектром борної кислоти, спостерігається різке зменшення інтенсивностей смуг поглинання, що відповідають O–H коливанням в борній кислоті (3212, 2265, 1198, 1471 та 1414 cm^{-1}). Це дозволяє припустити можливу слабку взаємодію борної кислоти і D-маніту з утворенням комплексного іону вже у разі розтирання суміші за кімнатною температурою [8, 9].

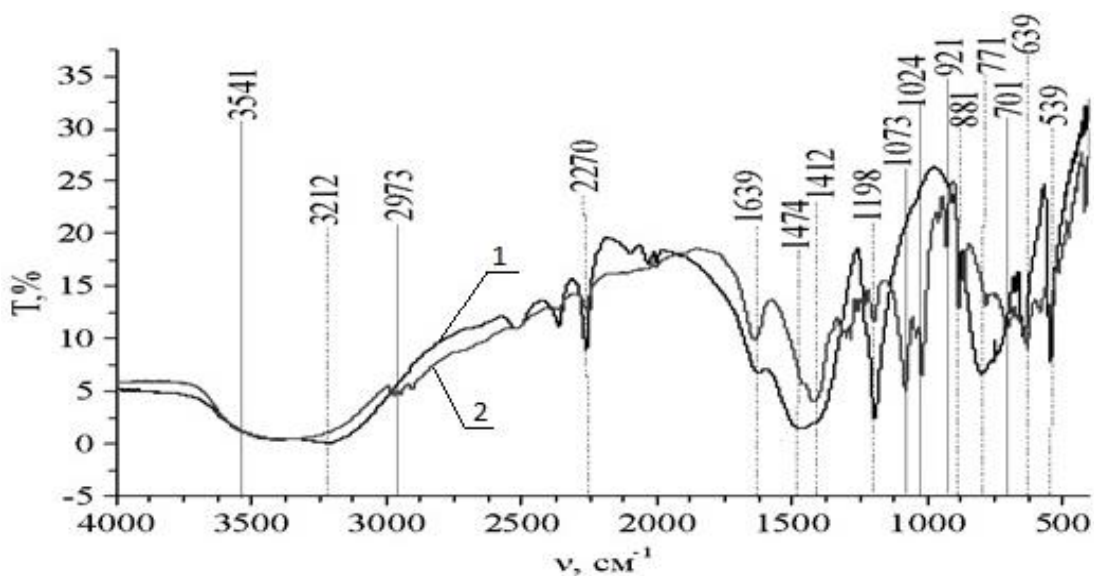


Рис. 2. ІЧ-Спектри борної кислоти (1 лінія) та вихідної суміші борної кислоти та D-маніту (2 лінія)

Порівняння ІЧ-спектрів борної кислоти і вихідної суміші реакційної системи борна кислота, D-сорбіт (рис.3) дає таке припущення.

Аналіз ІЧ-спектрів борної кислоти і вихідної суміші (борна кислота і D-сорбіт) свідчить про можливе утворення комплексного іону як результат слабкої взаємодії гідроксильної групи діолу з борною кислотою (зменшення інтенсивностей характеристичних смуг поглинання, які відповідають ν коливанням O–H груп борної кислоти (3212, 2265, 1198, 1471 та 1414 cm^{-1}).

Відсутність смуг поглинання в області 900–1000 cm^{-1} дозволяє спростувати вірогідність утворення тетракоординованого бору [8,9].

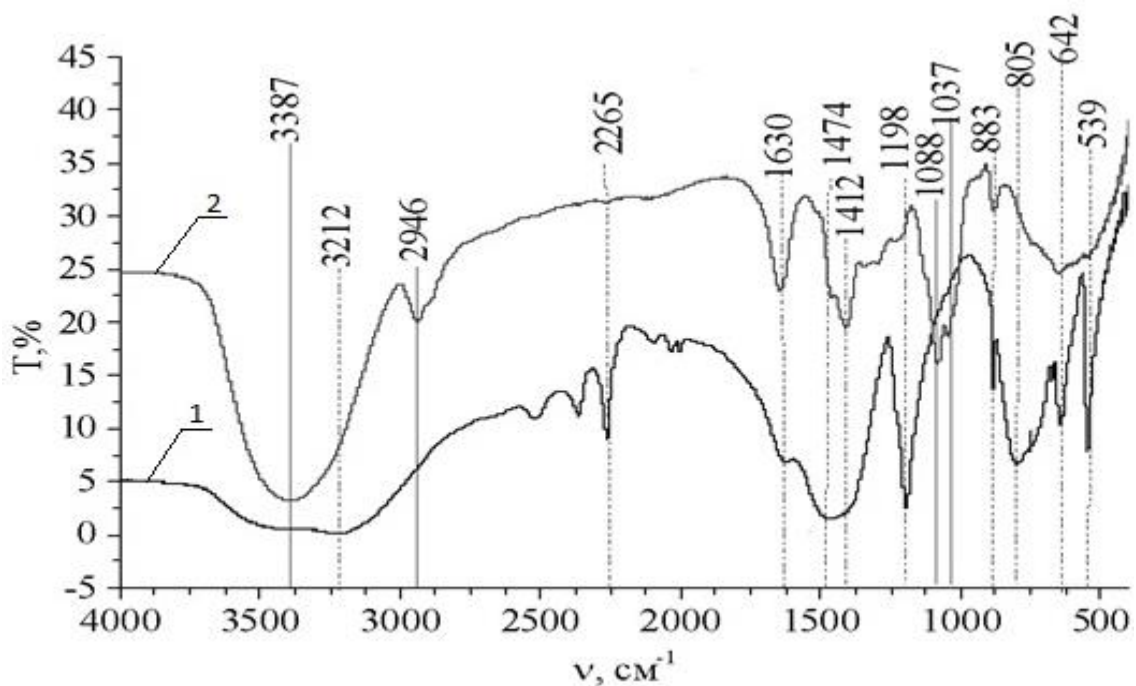


Рис. 3. ІЧ-Спектри борної кислоти (1 лінія) та вихідної суміші борної кислоти та D-сорбіту (2 лінія)

2. *I і II серії дослідів.* Порівняння ІЧ-спектрів кінцевих продуктів реакції борної кислоти і D-сорбіту: 1) у мольному співвідношенні 1:1 (*I серія дослідів*) і 2) у мольному співвідношенні 2:1 (*II серія дослідів*) дає таке припущення (рис.4).

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів продуктів (*I серія дослідів*) і (*II серія дослідів*) свідчить про перебіг реакції борної кислоти з D-сорбітом з певними відмінностями. Виходячи з появи смуги поглинання при 952 cm^{-1} у продукті (*I серія дослідів*) можна припуститися думки, що за цих умов реакція борної кислоти з D-сорбітом відбувається через проміжне утворення комплексу чотирьохкоординатного бору. В ІЧ-спектрі продукту (*II серії дослідів*) така смуга поглинання відсутня, що свідчить про інший, відмінний шлях перетворення борної кислоти.

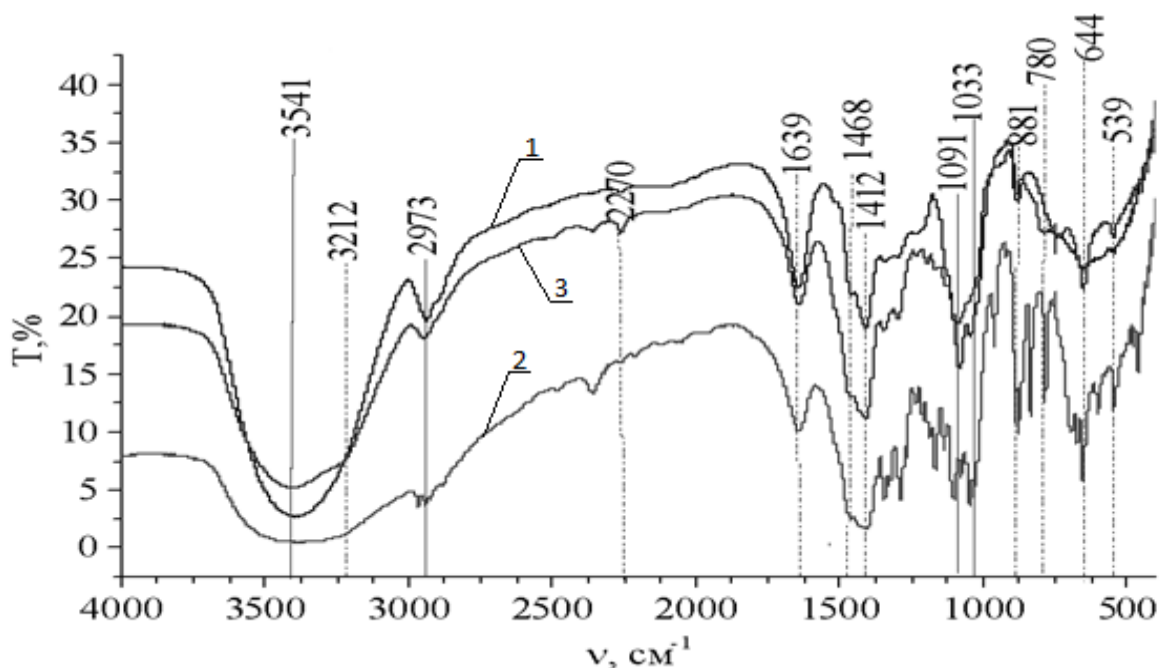


Рис. 4. ІЧ-Спектри взаємодії борної кислоти з D-сорбітом (1 лінія) в мольному співвідношенні 1:1 (2 лінія) та 2:1 (3 лінія)

Висновки і перспективи. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що в твердофазній системі за різних умов борна кислота зазнає відмінностей в перебігу перетворень з гідроксилвмісними сполуками.

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що реакція утворення комплексного інгредієнту в твердофазній системі спостерігається вже за кімнатної температури.

Методом ІЧ-спектроскопії доведено, що на утворення проміжного комплексного інгредієнта впливає мольне співвідношення реагентів.

Реакція взаємодії борної кислоти з гідроксилвмісними сполуками зазвичай відбувається у водних розчинах за наявності сульфатної кислоти (каталізатор). Рухливість молекул у розчині значна, тому імовірність зіткнення діольних груп у *цис*-положеннях достатньо висока.

У разі твердофазної системи рухливість молекул обмежена, велика поверхня розподілу і неповна гомогенізація суміші заважають міжмолекулярній взаємодії. Натомість, підвищені температури значно прискорюють реакцію, а

випаровування води суттєво зміщує рівновагу реакції в бік утворення кінцевого продукту.

Оскільки реагенти досліджуваних реакційних систем мають невисокі температури плавлення, підвищення температури приводить до розм'якшення суміші і плавленню реагентів. Фактично взаємодія відбувається в розплаві, де міжфазові границі відсутні, а рухливість молекул зростає.

Таким чином, показана перспективність використання твердофазної системи для синтезу борорганічних естерів. Встановлення структури борвмісних сполук та оптимізація умов синтезу потребують подальшого дослідження.

Список літератури

1. Искужина Р. Р., Галиахметов Р. Н., Мустафин А. Г. Синтез пентабората аммония. Кристаллическая структура и ИК-спектры поглощения $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // Вестник Башкирского университета. 2012, Т. 17. № 3. С. 1253–1257.
2. Искужина Р. Р. Новые фунгициды на основе. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011, Т.13. №5. С. 58–60.
3. Сидоров В.И., Котнева И.В., Котлярова И.А. Природа модифицирования целлюлозы аминоэтилборной кислотой по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Лесной вестник. 2009, №4 (67). С. 130–133.
4. Maton. T., Kobayashi., Boron and calcium, essential inorganic constituents of pectic polysaccharides in higher plant cells. J.Plant Res. 1998. 111. 179-190.
5. Суворова, Е.Е. Физиолого-биологические особенности влияния бора и салициловой кислоты на рост, развитие и устойчивость роз в условиях защищенного грунта: дис. ... канд. биол. наук. Москва. 2014. 99 с.
6. Состав для стимулирования роста и развития сельскохозяйственных культур: Пат. №2358429 Россия. заявл. 28.12.2007; опубл. 20.06.2009, Бюл. № 17.
7. Шварц Е.М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями. Рига. 1968. 244 с.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры поглощения КР неорганических и координационных соединений. Москва. 1991. 536 с.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений Москва. 2012. 55 с.

References

1. Yskuzhyna, R.R. (2012). Sintez pentaborata ammoniya. Kristallicheskaya struktura i IK-spektry pogloscheniya $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Synthesis of

ammonium pentaborate. Crystal structure and absorption IR-spectra $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bulletin of Bashkir University, 3, 1253–1257.

2. Yskuzhyna, R.R. (2011) Novie funghytsydy na osnove boratov. [New fungicides based on borates]. Academic Journal Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 13, 5, 58-60.

3. Sydorov, V.I. (2009) Pryroda modyfytsirovaniya tselliulozy amynoetylbornoi kyslotoi po dannym renthenovskoi fotoelektronnoi spektroskopii. [The nature of the modification of cellulose with aminoethylboronic acid from X-ray photoelectron spectroscopy]. Forestry Bulletin, 4 (67), 130-133.

4. T. Matoh and M. Kobayashi (1998) "Boron and calcium, essential inorganic constituents of pectic polysaccharides in higher plant cell walls. Journal of Plant Research, 111, 1101: 179–190.

5. Suvorova, E.E. (2014) Fyzioloho-byolohycheskye osobennosti vliyaniya bora y salytsylovoi kyslotoy na rost, razvytye y ustoichyvost roz v uslovyakh zashchyshchennoho hrunta. [Physiological and biological properties of the influence of boron and salicylic acid on the growth, development and stability of roses in protected soil conditions]. Lomonosov Moscow State University. Moscow, 99 p.

6. Gaisin I.A., Reut V.I., Sagitova R.N., Giliazov M.IU., Kudashkin M.I., Pakhomova V.M. (2007) Sostav dlia stymulyrovaniya rosta y razvytiya selskokhoziaistvennykh kultur. [Composition for stimulation of growth and development of agricultural crops] Patent of RF IPC A01N59/14 declared. 28.12.2007; published. 20.06.2009, № 17.

7. Shvarts, E.M. (1968) Kompleksnye soedyneniya bora s polyoksysoedynenyami. [Complex boron-compounds with polyhydroxy-compounds]. Zinatne, 244.

8. Nakamoto, K. (1991) IK-spektry y spektry pohloshcheniya KR neorhanycheskykh y koordynatsyonnykh soedyneniy [IR spectra and absorption spectra of KI inorganic and coordination compounds]. Mir, 536.

9. Tarasevych, B.N. (2012) IK-spektry osnovnykh klassov orhanycheskykh soedyneniy. [IR-spectra of the main classes of organic compounds]. Lomonosov Moscow State University, 55.

**ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С
ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
В ТВЕРДОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ
С. В. Примаченко, В. И. Максин**

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы определения влияния условий твердофазных превращений (температура, молярное соотношение реагентов) на ход реакции борной кислоты с диолами (D-маннит, D-сорбит). Методом ИК-спектроскопии показано, что в твердофазной системе при разных условиях борная кислота подвергается различным преобразованиям с гидроксилсодержащими соединениями. Установлено, что реакция образования комплексного ингредиента в твердофазной системе наблюдается уже при

комнатной температуре. Доказано, что на образование промежуточного комплексного ингредиента влияет мольное соотношение реагентов.

Ключевые слова: борная кислота, D-маннит, D-сорбит, комплексный ингредиент, мольное соотношение, твердофазная систем

TRANSFORMATION OF BORIC ACID WITH HYDROXYL-CONTAINING COMPOUNDS IN THE SOLID-PHASE SYSTEM

S. Prymachenko, V. Maksin

Abstract. *In the paper there is considered the question of the influence of reaction conditions (temperature, mole ratio of reactants) on transformation of boric acid with the diols (D-mannitol, D-sorbitol) in the solid-phase system.*

By IR-spectroscopy there is demonstrated that boric acid undergoes differences in the course of reaction with hydroxyl-containing compounds under different conditions in the solid-phase system.

On the basis of IR-spectroscopy method showed that the formation of a complex ingredient in the solid-phase system is observed already at room temperature.

On the basis of IR-spectroscopy method has proved that the mole ratio of reagents is affected on the formation of an intermediate complex ingredient.

Keywords: *boric acid, D-mannitol, D sorbitol, solid-phase system, complex ingredient, molar ratio*