

УДК 546-328

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ДИЛИМОННОБОРНОЙ КИСЛОТЫ

¹Тютрина С.В., ¹Мясникова Н.В., ¹Осина М.А., ¹Григорьева О.Ю., ²Кузнецова Н.С.

¹ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет, Московский энергетический институт», Москва, e-mail: lana-2001@yandex.ru;

²ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет», Чита, e-mail: kns2702@yandex.ru

Продолжено исследование комплексного соединения на основе борной и лимонной кислот. Используя методы ИК-спектроскопии, термогравиметрии, кондуктометрии, поляризационной электронной микроскопии изучены физико-химические свойства синтезированного комплексного соединения. Предложен механизм протекания химической реакции и дана формула комплексного соединения дилимонноборной кислоты. Проведено сравнение зависимостей удельной κ и молярной λ электропроводности водных растворов борной, лимонной и дилимонноборной кислот от концентрации в определенном интервале температур. Получен результат, доказывающий, что электропроводность сильной комплексной дилимонноборной кислоты значительно выше электропроводности исходных компонентов. Изучены ИК-спектры молекул борной и лимонной кислот, а также синтезированной дилимонноборной кислоты. Показано, что в комплексном соединении атом бора находится в тетракоординированном состоянии и образован путем бидентатной координации атома бора двумя молекулами лимонной кислоты через атомы кислорода центральной карбоксильной и α -гидроксильной групп. Используя метод термогравиметрии, доказана устойчивость комплексного соединения в пределах температурного интервала до 220 °С, определена температура разложения лиганда. Предполагаемая область применения комплексного соединения связана с его антимикробными и противогрибковыми свойствами. Дилимонноборную кислоту можно использовать для производства лекарств, антисептиков, пестицидов, а также в качестве средства, подавляющего жизнедеятельность бактерий, грибов, простейших.

Ключевые слова: дилимонноборная кислота, кристаллообразование, Фурье – ИК-спектроскопия, термогравиметрия, кондуктометрия, электропроводность, синтез, биоцидные свойства

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND STRUCTURE CRYSTALS OF DILIMONNOBORIC ACID

¹Tyutrina S.V., ¹Myasnikova N.V., ¹Osina M.A., ¹Grigoreva O.Yu., ²Kuznetsova N.S.

¹National research University Moscow power engineering Institute, Moscow, e-mail: lana-2001@yandex.ru;

²Transbaikal State University, Chita, e-mail: kns2702@yandex.ru

The investigation of a complex compound based on boric and citric acids has been continued. Using the methods of IR spectroscopy, thermogravimetry, conductometry, polarization electron microscopy, the physico-chemical properties of the synthesized complex compound were studied. The mechanism of the chemical reaction is proposed and the formula of the complex compound of the dilimonoboric acid is given. The dependences of the specific κ and molar λ conductivity of aqueous solutions of boric, citric and dilimonoboric acids on the concentration in a certain temperature range are compared. A result is obtained proving that the electrical conductivity of a strong complex dilimonoboric acid is much higher than the electrical conductivity of the initial components. The IR spectra of boron and citric acid molecules, as well as of synthesized dilimonoboric acid, are studied. It is shown that in a complex compound the boron atom is in a tetracoordinate state and is formed by bidentate coordination of the boron atom by two molecules of citric acid through the oxygen atoms of the central carboxyl and α -hydroxyl groups. Using the method of thermogravimetry, the stability of the complex compound has been proved within the temperature range up to 220 °C, the decomposition temperature of the ligand has been determined. The intended scope of the complex compound is associated with its antimicrobial and antifungal properties. Dilimonoboric acid can be used for the production of medicines, antiseptics, pesticides; suppression of vital activity of pathogens of infectious diseases, such as bacteria, fungi, protozoa, viruses.

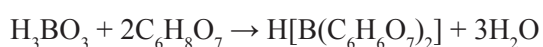
Keywords: diamondaura acid, crystallization, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetry, conductometry, conductivity, synthesis, biocidal properties

В последнее десятилетие особое внимание уделяется вопросу синтеза различных биоцидных средств, резистентность микроорганизмов к которым будет развиваться ограниченно или отсутствовать полностью. Широкое применение в медицине находят продукты взаимодействия борной кислоты и органических окисоединений. Синтез соединений бора с биоцидными свойствами, а также оптимизация процессов их по-

лучения, представляет не только практический, но научный интерес.

Для получения комплексного соединения на основе борной и лимонной кислот использовали реактивы: борная кислота «ХЧ», лимонная кислота безводная «ЧДА» ВР2009/Е 330, дистиллированная вода. Синтез дилимонноборной кислоты (ДЛБК) проводили по следующей схеме: навески борной кислоты H_3BO_3 в количе-

стве 0,05 моль (3,09 г) и 0,1 моль (21,03 г) лимонной кислоты растворяли при нагревании в 30 мл дистиллированной воды на водяной бане в температурном интервале примерно 50–60 °С. Систему постоянно перемешивали до полного растворения осадка. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры и оставляли для кристаллизации. Выпадение кристаллов наблюдали в течение 2 суток. Полностью сформированный кристаллический осадок отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали и сушили в эксикаторе. Образование кристаллов дилимонноборной кислоты проходило согласно реакции в мольных соотношениях 1:2.



ДЛБК – кристаллическое вещество белого цвета, устойчивое на воздухе, нерастворимо в неполярных растворителях (бензоле, толуоле) и хорошо растворимо в воде.

Спектры регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре FTIR-8400S «Shimadzu», при этом использовался частотный интервал в области 420–4000 см⁻¹. Полученный ИК-спектр дилимонноборной кислоты (рис. 1) сравнивался с исходными спектрами борной и лимонной кислот для выявления характеристичных полос спектра.

Основной полосой поглощения, характеризующей валентные колебания связи В-О для бора с координационным числом, равным четырем, является полоса поглощения при 943 см⁻¹. Данная полоса четко просматривается на спектре, что позволяет утверждать о наличии в комплексном соединении борокислородного тетраэдра. Имеются полосы поглощения в области 1700–1730 см⁻¹, характерные для свободных карбоксильных групп карбоновых кислот. Полоса поглощения в интервале 1056–1092 см⁻¹ соответствует ионизированной группе С-О, находящейся в координированном состоянии. Области 2550–3010 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связанной группы О-Н, данные полосы спектра слабо выражены. В спектре присутствуют пики в области 510–585 см⁻¹, характерный для ковалентной связи С-С. Наличие нескольких полос поглощения в области 1355–1437 см⁻¹ позволяют сделать вывод об имеющихся деформационных колебаниях в связи CH₂. Дицитратоборатный анион в данных комплексных соединениях образован путем бидентатной координации атома бора двумя молекулами лимонной кислоты че-

рез атомы кислорода центральной карбоксильной и α-гидроксильной групп [1].

Термический анализ дилимонноборной кислоты проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter. измерения исследуемых соединений проводились в диапазоне температур от 0 до 1000 °С в атмосфере аргона. На термогравиметрической кривой (ТГ) видно (рис. 2), что масса исследуемого образца не изменяется до 220 °С. Сохранение неизменности массы изучаемого комплексного соединения позволяет сделать вывод об отсутствии в его составе кристаллизационной воды. Известно, что поэтапное отщепление молекул кристаллизационной воды происходит до 200 °С [2]. Выше 230 °С начинается разложение самого лиганда, что на кривой ТГ отражается в виде резкого пика, характеризующего потерю массы до 43 %. Одновременно проводилось измерение количества теплоты в определенном временном интервале. На кривой ДСК наблюдается четко выраженный эндотермический минимум при 251,9 °С, характерный для реакции декарбоксилирования и деструкции основного компонента.

Выше 270 °С происходит горение оставшейся органической части лиганда. На кривой ДСК имеются экзотермические пики, характерные для протекания окислительных процессов в области температур от 400 °С до 1000 °С, данная термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, что доказывает необратимость фазового перехода. Образовавшаяся масса после сжигания образца составила 16,75 %. В качестве продуктов реакции образовались газообразные вещества: CO, CO₂, H₂O, в твердом остатке – В₂O₃.

Измерения удельной и молярной электропроводности водных растворов борной и лимонной кислот и их реакционной смеси – дилимонноборной кислоты проводили с помощью цифрового датчика электропроводности при трех температурах 25, 30 и 35 °С, в интервале концентраций 0,1–0,8 моль/л. При изменении температуры в интервале от 25 °С до 35 °С наблюдается увеличение удельной и молярной электропроводности ортоборной кислоты. Данное изменение можно объяснить увеличением подвижности ионов в результате снижения вязкостных характеристик раствора и ослаблением межмолекулярного взаимодействия [3] (рис. 3).

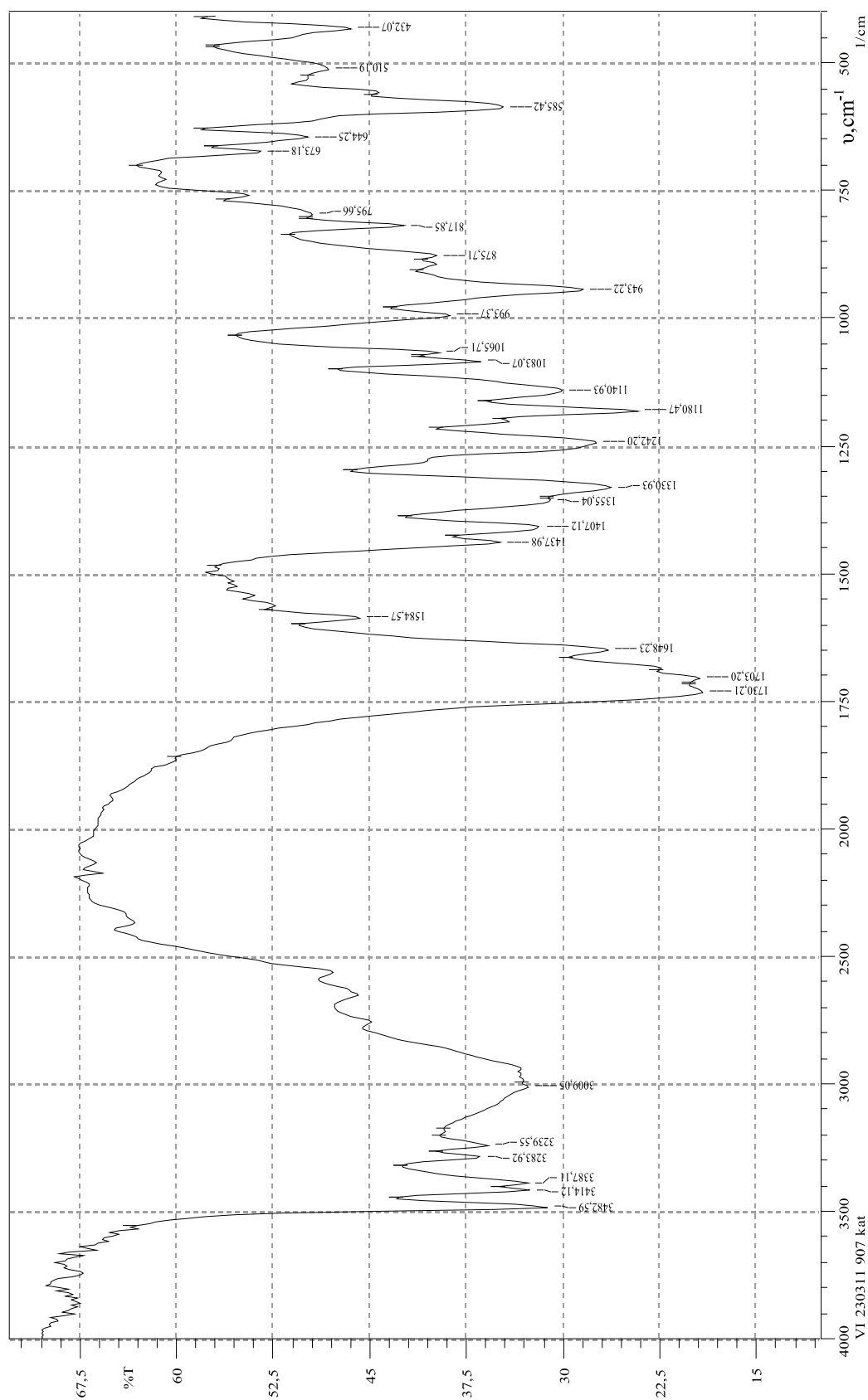


Рис. 1. ИК-спектр диметилмалонной кислоты

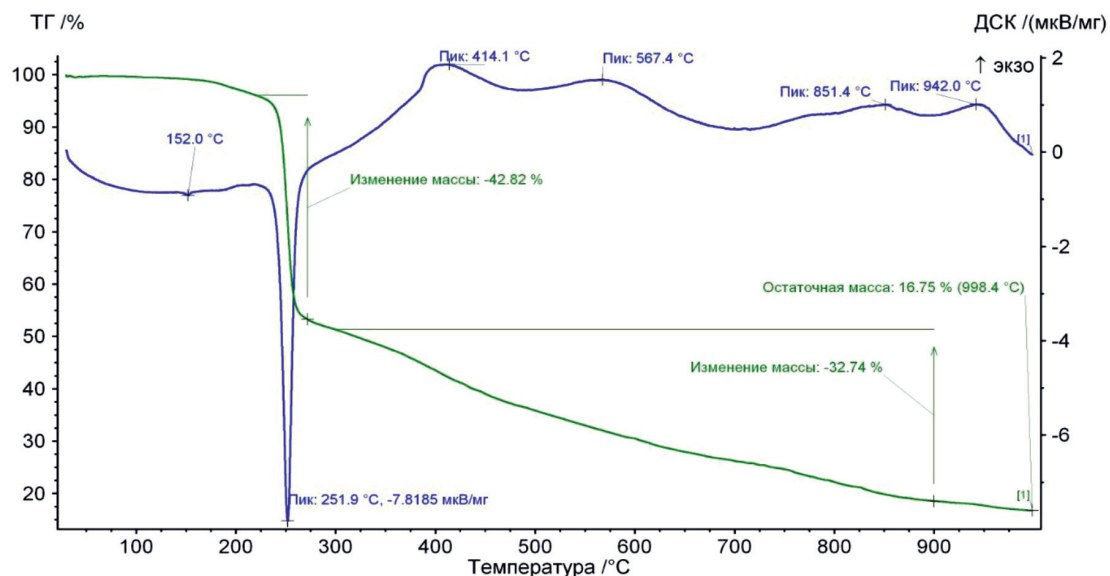


Рис. 2. Термограмма дилимонноборной кислоты

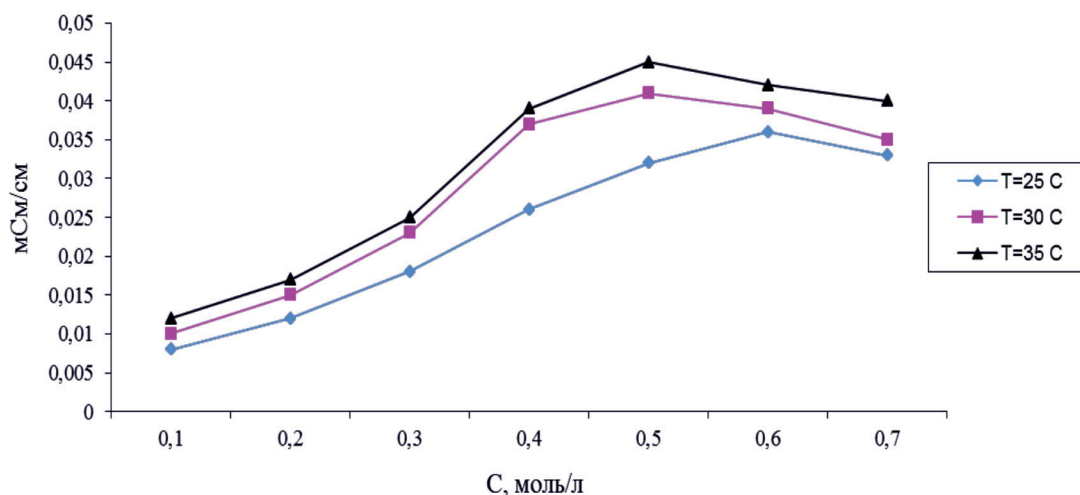


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности борной кислоты от концентрации

При изменении температуры от 25 до 35 °C подвижность ионов и степень диссоциации слабого электролита увеличиваются, что приводит к росту удельной (и молярной) электропроводности лимонной кислот. Лимонная кислота является более сильной, чем борная, и ее электрическая проводимость при одинаковых концентрациях растворов приблизительно на три порядка выше [4].

При измерении удельной электропроводности дилимонноборной кислоты готовили смеси H_3BO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ с различной концентрацией кислот (рис. 4). Концентрации бор-

ной и лимонной кислот были равны соответственно: смесь 1 ($C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,033$ моль/л, $C_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = 0,067$ моль/л); смесь 2 ($C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,067$ моль/л, $C_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = 0,134$ моль/л); смесь 3 ($C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = 0,2$ моль/л).

Электропроводность смеси кислот значительно превышает суммарную электропроводность отдельных компонентов и резко увеличивается при повышении концентраций кислот в растворе. Данный результат свидетельствует об образовании в реакционной смеси сильной комплексной дилимонноборной кислоты, электропро-

водность которой значительно выше, чем у исходных компонентов. При повышении температуры в исследуемом интервале наблюдается рост удельной электропроводности, причем электропроводность смеси по-прежнему намного больше суммарной электропроводности реагентов.

Изучение процесса образования кристаллов дилимонноборной кислоты было выполнено с использованием поляризационного микроскопа фирмы 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. Рост кристаллов наблюдали в отраженном свете с использованием светлого и темного поля, а также поляризации. Фотографии получены при использовании режимов

съемки: николи скрещены и николи параллельны, что позволяет сделать выводы об изотропности или анизотропности формирующихся кристаллов [4].

На рис. 5 представлен начальный период кристаллизации комплексной соли дилимонноборной кислоты. Режим съемки – николи параллельны показывает, что кристаллы лимонной кислоты имеют вид перьевых агрегатов, а у борной кислоты – псевдогексагональных чешуек. Так же отчетливо просматривается наличие поликристаллического агрегата, состоящего из мелких кристалликов ДЛБК. Просвечивание кристалла в скрещенных николях позволяет отличить кристаллиты дилимонноборной кислоты, которые имеют выраженную кристаллографическую ориентацию зерен и являются анизотропными.

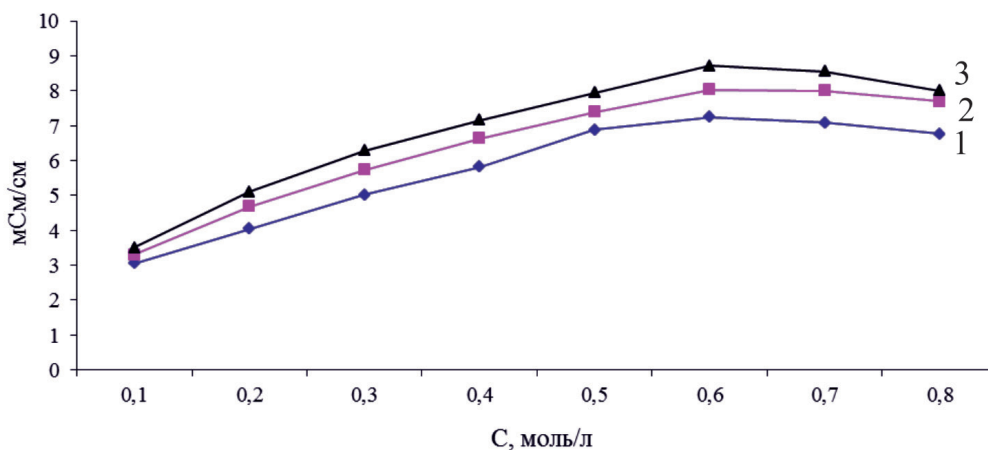


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности дилимонноборной кислоты от концентрации: 1 смесь, 2 смесь и 3 смесь

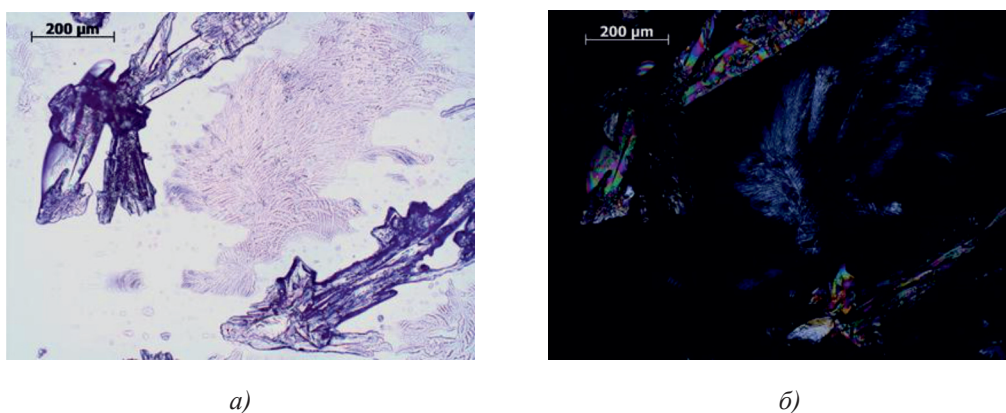
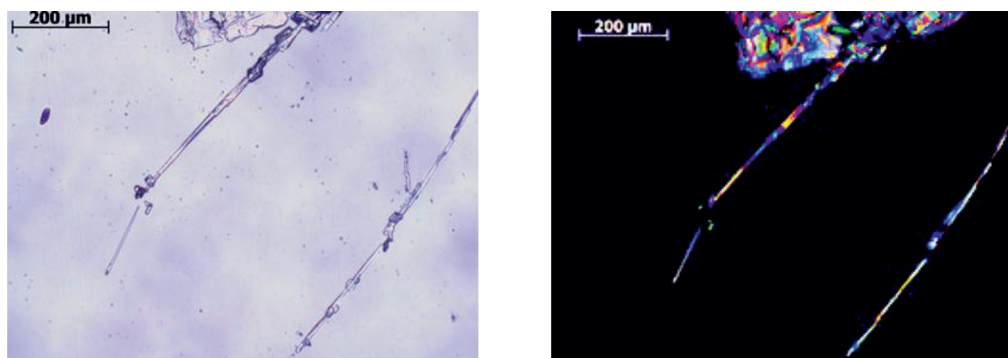


Рис. 5. Кристаллы борной и лимонной и поликристаллиты дилимонноборной кислоты: а) режим съемки николи параллельны; б) режим съемки николи скрещены (12 часов с момента начала кристаллизации)



а)

б)

Рис. 6. Анизотропные кристаллы дилимонноборной кислоты:
а) режим съемки – николи параллельны; б) режим съемки николи скрещены
(через 36 часов с момента начала кристаллизации)

Минимальная подавляющая концентрация комплексных соединений бора
на некоторые культуры микроорганизмов

№ п/п	Название культуры микроорганизма	МПК (мкг/мл)			
		ДЛБК	ДГБМ	ДЦБГ	ДЦБО
1	Кишечная палочка (ATCC 25922)	0,2100	0,200	0,300	250
2	Золотистый стафилококк (25923)	0,0018	0,002	0,030	250
3	Дрожжеподобные грибы рода Кандида	0,0038	0,200	0,003	–

Изменение режима съемки на николи скрещены позволит определить анизотропность кристаллов лимонной и дилимонноборной кислот. Кристаллы борной кислоты симметричны [5], следовательно, являются изотропными и при режиме съемки николи скрещены не видны. Форма кристаллов дилимонноборной кислоты существенно отличается от исходных компонентов и имеет вид тонких игольчатых кристаллов (рис. 6).

Дилимонноборная кислота относится к комплексным соединениям бора, использование которых в качестве антимикробных и противогрибковых средств изучалось ранее [6]. Бактериологическое исследование на антимикробную активность и минимальную подавляющую концентрацию дилимонноборной кислоты проводилось на базе лаборатории ГБОУ ВО ЧГМА Минздрава России. В частности, изучалось воздействие комплексного соединения на культуры *Candida albicans* (дрожжеподобные грибы рода Кандида), *Escherichia coli* (кишечной палочки) и *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк). Результаты исследования сравнивали с имеющимися данными ранее синтезированных соединений: ДЦБГ – дицитратоборатом гу-

анидиния; ДГБМ – диглициноборатом меди (II) и ДЦБО – дицитратоборатом оксихинолина [7]. Результаты исследования показаны в таблице.

ДЛБК проявляет избирательную активность в отношении патогенных микроорганизмов, *Staphylococcus aureus* (золотистого стафилококка) и дрожжеподобных грибов рода Кандида. ДЦБО не оказывает никакого влияния на дрожжеподобные грибы рода Кандида. Дилимонноборная кислота обладает широким спектром применения, является экологически безопасным веществом, на ее основе могут быть синтезированы новые комплексные соединения.

Анализируя результаты проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

1) Изучены свойства и строение дилимонноборной кислоты методами термического анализа, ИК-спектроскопии и кондуктометрии. Получены результаты измерений удельной и молярной электропроводности в зависимости от температуры и концентрации исходных компонентов. Доказано, что дицитратоборатный анион образован путем бидентатной координации атома бора двумя молекулами лимонной кислоты через ато-

мы кислорода центральной карбоксильной и α -гидроксильной групп; определен температурный интервал устойчивости лиганда.

2) Методом поляризованной электронной микроскопии исследованы кристаллы борной, лимонной и ДЛБК в режимах: николи скрещены и николи параллельны. Определено наличие анизотропных характеристик кристаллических структур лимонной и дилимонноборной кислот и изотропных свойств кристаллов борной кислоты.

3) Отсутствие в составе дилимонноборной кислоты агрессивных компонентов делает возможным применение ее как биоцидного препарата, обладающего избирательной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) и дрожжеподобных грибов рода *Candida*.

Список литературы

1. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
2. Альмяшев В.И. Комплексный термический анализ: учебное пособие / В.И. Альмяшев, А.К. Василевская, С.А. Кириллова [и др.]. – СПб.: Лема, 2017. – 193 с.
3. Гринвуд Н.Н. Химия элементов. В 2-х томах / Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинум, 2008. – Т. 1. – 607 с.
4. Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Малле-Рено. – М.: Изд-во Техносфера, 2008. – 360 с.

5. Звиедре И.И. Структура нового двойного комплекса меди (II) с дилимонноборной кислотой / И.И. Звиедре, С.В. Беляков // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 10. – С. 1406–1412.

6. Бурнашова Н.Н., Хаткова А.Н., Тютрина С.В., Дабизжа О.Н., Кузнецова Н.С. Диглицитратоборат гуанидиния, проявляющий антимикробные свойства // Патент России № 2474584. 2013. Бюл. № 4.

7. Синтез, строение и изучение биоцидных свойств комплексной соли диглицитинобората меди (II) / С.В. Тютрина [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 8. – С. 61–66.

References

1. Nakamoto K. IR-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnykh soedinenij: per. s angl. / K. Nakamoto. M.: Mir, 1991. 536 p.
2. Almyashev V.I. Kompleksnyj termicheskij analiz: uchebnoe posobie / V.I. Almyashev, A.K. Vasilevskaja, S.A. Kirillova [i dr.]. Spb.: Lema, 2017. 193 p.
3. Grinvud N.N. Himija jelementov. V 2-h tomah / N.N. Grinvud, A. Jernsho. M.: Binom, 2008. T. 1. 607 p.
4. Miomandr F. Jelektrohimija / F. Miomandr, S. Sadki, P. Odeber, R. Malle-Reno. M.: Izd-vo Tehnosfera, 2008. 360 p.
5. Zviedre I.I. Struktura novogo dvojnogo kompleksa medi (II) s dilimonobornoj kislotoj / I.I. Zviedre, S.V. Beljakov // Zhurnal neorganicheskoi himii. 2012. T. 57, no. 10. pp. 1406–1412.
6. Burnashova N.N., Hatkova A.N., Tjutrina S.V., Dabizha O.N., Kuznecova N.S. Dicitratoborat guanidinija, projavljajushij antimikrobnye svojstva // Patent Rossii no. 2474584. 2013. Bjul. no. 4.
7. Sintez, stroenie i izuchenie biocidnykh svojstv kompleksnoj soli diglicinoborata medi (II) / S.V. Tjutrina [i dr.] // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. 2016. no. 8. pp. 61–66.