

УДК 546-328

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИЦИТРАТОБОРАТА ГЛИЦИНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ****Тютрина С.В., Мясникова Н.В., Осина М.А.***ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет»**Московский энергетический институт, Москва, e-mail: lana-2001@yandex.ru*

Получено новое комплексное соединение на основе борной, лимонной и аминокислотной кислот. Разработана методика синтеза комплексной соли. Используя современные физико-химические методы исследования, изучена структура и свойства данного комплекса. Доказано, что новое вещество относится к классу комплексных соединений на основе бора, находящегося в тетракоординации с лимонной кислотой во внутренней сфере и глицина, образующего внешнюю сферу. Предложена предполагаемая структура соли – дicitратобората глициния (ДЦБГли), дана химическая формула нового соединения. Определена плотность дicitратобората глициния. На основе данных термогравиметрического метода и метода дифференциально-сканирующей калориметрии проведен анализ процесса термической деструкции ДЦБГли. Обнаружен ярко выраженный эндотермический пик в области невысоких температур с выбросом летучих продуктов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что не наблюдалась в ранее синтезированных ацидокомплексах бора. Изучены ИК-спектры молекул нового комплексного соединения, доказано наличие у атома бора тетракоординации. Рентгенодифракционные исследования позволили изучить структуру синтезированного комплекса и доказать присутствие глицина во внешней сфере. Предполагаемая область применения комплексного соединения связана с его антимикробными и противогрибковыми свойствами, а также ярко выраженным эндотермическим эффектом, не наблюдаемым у ранее синтезированных аналогов. Рассмотрено применение нового комплексного соединения в качестве экологически безопасных антипиренов, ингибиторов коррозии комбинированного действия при невысоких температурах, а также веществ, обладающих биоцидными свойствами по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям.

**Ключевые слова:** борная кислота, лимонная кислота, аминокислотная кислота, дicitратоборат глициния, синтез, плотность, ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция, биоцидная активность

**THE STUDY OF THE STRUCTURE OF DINITROTOLUENE WISTERIA  
USING PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS****Tyutrina S.V., Myasnikova N.V., Osina M.A.***National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow, e-mail: lana-2001@yandex.ru*

A new complex compound based on boric, citric and aminoacetic acids was obtained. The method of synthesis of complex salt is developed. Using modern physical and chemical research methods, the structure and properties of this complex are studied. It is proved that the new substance belongs to the class of complex compounds based on boron, which is in tetracoordination with citric acid in the inner sphere and glycine, forming the outer sphere. Proposed the proposed structure of salt – dinitrotoluene Wisteria (Ccbpi), given the chemical formula of the new compounds. Determined the density of dinitrotoluene Wisteria. On the basis of the thermogravimetric method and the method of differential scanning calorimetry analysis of the thermal degradation process Ccbpi. Discovered a pronounced endothermic peak in the region of low temperature with release of volatile products  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , which was not observed in the previously synthesized acidogenic forest. The IR spectra of molecules of a new complex compound were studied and the presence of tetracoordination in the boron atom was proved. X-ray diffraction studies allowed to study the structure of the synthesized complex and to prove the presence of glycine in the external sphere. The intended scope of the complex compounds is related with its antimicrobial and antifungal properties, as well as pronounced endocervicosis effect not observed in previously synthesized analogs. The application of a new complex compound as environmentally safe flame retardants, corrosion inhibitors of combined action at high temperatures, as well as substances with biocidal properties in relation to gram-positive and gram-negative bacteria is considered.

**Keywords:** boric acid, citric acid, aminoacetic acid, glycine dicitratoborate, synthesis, density, IR spectroscopy, x-ray diffraction, biocidal activity

Изучение влияния строения комплексных соединений на изменение их физико-химических характеристик является актуальным направлением координационной химии. Особую роль играют комплексы, имеющие в своем составе органо-неорганические компоненты. Область применения координационных соединений, в состав которых входят борная, аминокислотная и лимонная кислоты, достаточна широка. Комплексные соединения на основе бора

используются в качестве нетоксичных антипиренов, твердых электролитов, ингибиторов коррозии металлов, антиоксидантов и др. [1, 2]. Авторами модифицирована методика синтеза бидентатных координационных соединений на основе тетракоординированного бора, выделено в кристаллическом состоянии и изучено новое комплексное соединение дicitратоборат глициния (ДЦБГли). Результаты термогравиметрического анализа дают ка-

ественную характеристику соединению, позволяют сделать вывод о влиянии аминокислоты в качестве внешней сферы на характер химической деструкции изучаемых ацидокомплексов бора и скорость процесса разложения. Показано, что новое комплексное соединение устойчиво при высоких температурах, а при дальнейшем нагревании происходит образование большого объема негорючих газов с наличием значительного эндотермического эффекта. При исследовании ранее синтезированных комплексов, относящихся к данному типу координационных соединений, данного эффекта не наблюдалось, поэтому авторами сделан вывод о специфическом влиянии глицина на процесс термического разложения тетраординированного комплекса. Используя сравнительный анализ инфракрасных спектров нового комплексного соединения ДЦБГли и других комплексов бора, было подтверждено предположение о нахождении атома бора в тетраординированном состоянии. Метод ИК-спектроскопии позволил доказать наличие симметрии в молекуле дицитратобората глицина. Амины известны как летучие ингибиторы коррозии металлов [1, 3], поэтому соли комплексов бора с аминокислотами могут быть перспективны для использования в качестве ингибиторов коррозии комбинированного действия при невысоких температурах (выше 100 °С). Предположительная область применения дицитратобората глицина в качестве антипирена основана на выделении при сжигании большого объема негорючих газов (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>).

#### Материалы и методы исследования

В работе использовали реактивы: борная кислота «ХЧ», содержание основного компонента более 99%, L-α-глицин (аминоуксусная кислота) «Ч» ГОСТ 5860-75, лимонная кислота безводная мелкогранулированная «ЧДА» Е 330.

Для создания метастабильной системы были использованы пересыщенные растворы кислот, которые вступали во взаимодействие в молярных соотношениях: 0,05 моль (3,09 г) борной кислоты, 0,1 моль (21,03 г) лимонной кислоты и 0,1 моль (7,5 г) L-α-глицина. Для создания определенного индукционного периода кристаллизации борную кислоту растворяли в 30 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании на водяной бане при температуре 50–60 °С. Раствор медленно охлаждали и добавляли лимонную кисло-

ту. Полученную смесь повторно поместили на водяную баню при той же температуре для получения пересыщенного раствора смеси двух кислот. В медленно охлажденный раствор добавляли аминоксусную кислоту, не прекращая перемешивание системы. Мольное соотношение компонентов составляло 1:2:1 соответственно. Образовавшиеся кристаллы выдерживали в растворе в течение нескольких суток, затем отделяли фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали диэтиловым эфиром и сушили в эксикаторе [4].

ИК-спектры регистрировали на спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet IR200 (Thermo Scientific) с использованием приставки внутреннего отражения с элементом НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение (ATR) из ZnSe с углом падения 45°. Разрешение 4 см<sup>-1</sup>, число сканов равно 20. Исследования особенностей термической деструкции ДЦБГли проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA-449 F1 Jupiter в интервале температур 20–950 °С в среде аргона. Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре SMART APEX DUO CCD (MoKα-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F<sup>2</sup><sub>hkl</sub>. Атомы водорода OH и NH<sub>3</sub> групп и молекулы воды найдены из фурье-синтеза и уточнены изотропно, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника» с U<sub>iso</sub>(H) = 1,2U<sub>eq</sub>(C). Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX версии 2014/1#. Плотность ДЦБГли по гелию измеряли на автоматическом пикнометре ACCU Pic 1340 при температуре 22 °С [4].

При изучении бактерицидной активности новых субстанций в качестве тест-микроорганизмов использовали: *Pseudomonas aeruginosa* (штамм ATCC 27853) – для оценки бактерицидной активности в отношении грамотрицательных бактерий; *Staphylococcus aureus* (штамм 906) – для оценки бактерицидной активности в отношении грамположительных бактерий. Минимально подавляющую концентрацию соединения исследовали по МУК 4.2.1890-04 «Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам» (методом серийных разведений в мясопептонном бульоне).

### Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что глицин в кислой среде ионизируется до катиона [5] и может образовывать внешнюю сферу комплексной соли. Тогда реакцию образования ДЦБГли можно представить схемой (рис. 1).

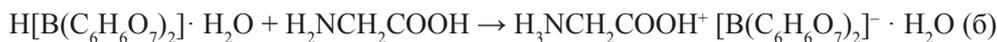


Рис. 1. Механизм синтеза дицитратобората глицина: а) образование дилимоноборной кислоты; б) получение дицитратобората глицина

Синтезированный комплекс представляет собой устойчивое на воздухе твердое соединение, растворимое в воде и практически не растворимое в органических растворителях. Для подтверждения индивидуальности синтезированного комплексного соединения проводили ИК-спектроскопию индивидуальных веществ, использованных при синтезе, и полученного соединения. На рис. 2 представлены ИК-спектры нового комплексного соединения – дицитратобората глицина. Анализируя полученную информацию, можно сделать вывод, что в ДЦБГли атом бора находится в тетракоординированном состоянии, аналогично ранее синтезированным соединениям данного класса, что подтверждается наличием полос в области 1189 см<sup>-1</sup> и 1195 см<sup>-1</sup> соответственно [5]. Особенностью нового комплексного соединения является наличие не только валентных колебаний связи В–О в боркислородном тетраэдре, что подтверждается полосой поглощения при 943 см<sup>-1</sup>, но и наблюдаемый высокочастотный сдвиг по сравнению с поглощением валентного колебания В–О, что доказывает более прочный характер связи N–В<sub>4</sub>. Полосы поглощения 1720–1780 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями С=О связи в карбоксильной группе, связанной с атомом бора и свободной соответственно. Смещение относительно соответствующей полосы в спектре исходного реагента в область коротких волн на 35 см<sup>-1</sup> связано с образованием связи С–О–В. Полосы поглощения в области 2980 см<sup>-1</sup> и 1410–1430 см<sup>-1</sup> отвечают валентным колебаниям связи О–Н в карбоксильной группе и деформационным колебаниям связи С–Н соответственно [4, 5]. Валентные колебания связи С–О обуславливают появление макси-

мумов при 1060 и 1130 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения при 1320 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связей С–N во фрагменте глицина NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Полоса при 1510 см<sup>-1</sup> принадлежит деформационным колебаниям связи N–H, а 3570 см<sup>-1</sup> – к валентным колебаниям связи N–H в NH<sub>3</sub><sup>+</sup> [3]. Структура синтезированного комплекса изучена методом РСА.

Анализ базы Кембриджского центра кристаллографических данных (the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)) позволяет утверждать, что синтезировано новое комплексное соединение с глицином во внешней сфере. Структурными единицами кристаллов является дицитратоборатанион, катион глицина и молекула воды. Идентификация и нумерация неводородных атомов соединения приведена на рис. 3. Дицитратоборатанион с тетраэдром ВO<sub>4</sub> в центре образован путем бидентатой координации атома бора с двумя молекулами лимонной кислоты через атомы кислорода центральной карбоксильной и α-гидроксильной групп.

Он имеет псевдоось симметрии, которая проходит через атом бора и делит пополам ребра тетраэдра O(1) – O(8) и O(2) – O(9). Различие двух функциональных групп определяет неоднородность связей В–О и искажение тетраэдра ВO<sub>4</sub>. Связи В–O(1) и В–O(8) от гидроксильных групп (1,44 – 1,44 Å) короче связей В–O(2) и В–O(9) от карбоксильных групп (1,507–1,510 Å). Сопряженные с ними связи C(sp<sup>3</sup>) – O (C(1)–O(1) и C(7) – O(8)) длиннее (1,421–1,426 Å) связей C(sp<sup>2</sup>) – O (C(2) – O(2) и C(8) – O(9)) (1,313 – 1,319 Å). Два валентных угла O–В–O, включенных в пятичленные борогетероциклы (O(1)ВO(2) 105, 1 Å и O(9)ВO(1) 104,2), меньше остальных четырех углов (ср. 111,9 ± 3,3). В ходе образования дицитратоборатанионов наибольшие изменения в длинах связей наблюдаются в карбоксильных группах молекул лимонной кислоты (по сравнению с чистым веществом).

Внешняя сфера комплексного соединения представлена катионом глицина и одной молекулой кристаллизационной воды. Определение плотности ДЦБГли было про-

ведено по методике выполнения измерений МИ 0200851-313-2007 на автоматическом пикнометре Асси Рис 1340 (Micromeritics, США) при температуре 220 °С. Плотность ДЦБГли, рассчитанная теоретически по данным РСА анализа, составила 1,674 г/см<sup>3</sup> и мало отличается от значения, полученного с помощью пикнометрического анализа – 1,66 г/см<sup>3</sup> (по гелию).

Исследования особенностей термической деструкции ДЦБГли проводили на приборе синхронного термического анали-

за NETZSCH STA-449 F1Jupiter в интервале температур 200–9500 °С в среде аргона (рис. 4). Наблюдаемый первый пик в области температур 1450 °С характеризует процесс отщепления молекулы кристаллизационной воды [5, 6]. При термическом разложении дицитратобората глициния в интервале температур 170–2100 °С в среде аргона происходит вулканизация с выбросом навески образца из тигля. Данного процесса не наблюдалось при термической деструкции ранее полученных соединений подобного класса.

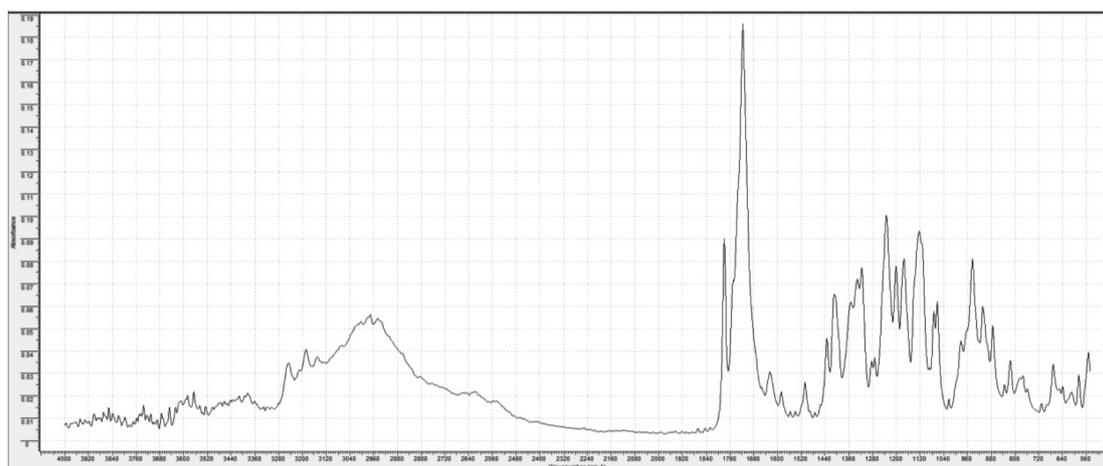


Рис. 2. ИК-спектры дицитратобората глициния (ДЦБГли)

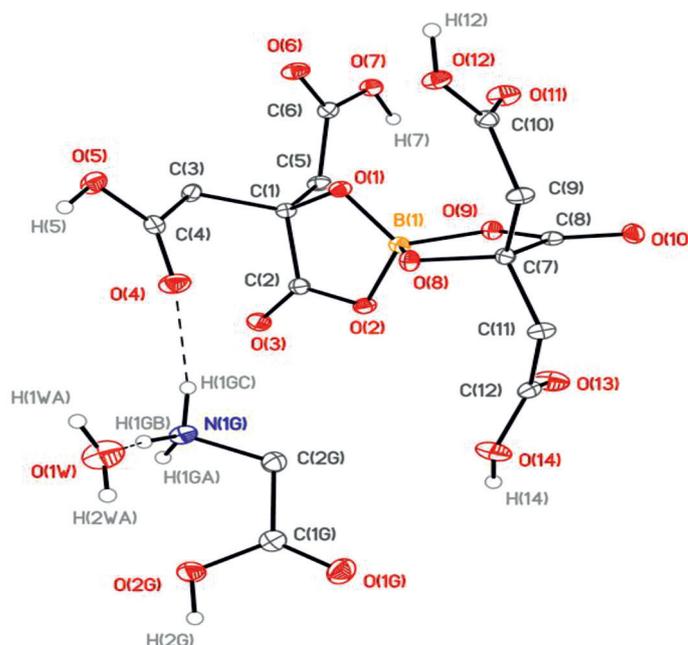


Рис. 3. Общий вид структурных элементов кристаллов ДЦБГли с обозначением и нумерацией атомов (за исключением атомов водорода алифатических цепочек (p = 50%))

Процесс разложения глицина при воздействии на него высоких температур протекает в две стадии [6, 7], первая стадия характеризуется резкой потерей массы вещества за счет образования газообразных продуктов. Происходит одновременно два процесса – декарбоксилирование и термическая деструкция, что и способствует наблюдаемому мощному эндотермическому эффекту. На полученной дериватограмме ДЦБГли имеется пик при температуре 2100С, что соответствует процессу разложения глицина, находящегося в стадии ионизации, при этом образуются летучие продукты  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  в большом объеме. Таким образом, механизм и результаты продуктов термической деструкции зависят от характера аминокислоты, находящейся во внешней сфере соединения. Благодаря ярко выраженному процессу образования негорючих газов, дицитратоборат глицина можно использовать как антипирен при защите изделия от процессов возгорания.

Дополнительно был проведен анализ тест-культур для определения антимикробной активности дицитратобората глицина. Для исследования на биоцидную активность брали следующие микроорганизмы: грамположительные бактерии – *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *B. pumilus* NCTC 8241, *B. mycoides* 537, *Micrococcus luteus* NCTC 8340, *Leuconostoc mesenteroides* VKPM В-4177, *Staphylococcus aureus* INA 00761, *S. aureus* FDA 209P, *Mycobacterium smegmatis* VKPM Ас 1339, *M. smegmatis* mc2 155, грамотрицательные бактерии – *Escherichia coli* ATCC

25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Comamonas terrigena* VKPM В-7571 и грибы – *Aspergillus niger* INA 00760, *Saccharomyces cerevisiae* RIA 259. *Pseudomonas aeruginosa* – грамотрицательная бактерия, является одним из основных возбудителей гнойно-воспалительных процессов.

Распространена повсеместно, чему способствует высокая устойчивость этих бактерий к неблагоприятным условиям внешней среды, выраженная антагонистическая активность и резистентность к широкому спектру природных биологически активных веществ и антимикробных средств, применяемых в медицинской практике. Экологическая безопасность синтезированной соли обеспечивается ингредиентами, входящими в ее состав, а наличие термического разложения дицитратобората глицина в интервале температур 170–210 °С с образованием большого объема летучих продуктов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  и выделением воды в парообразном состоянии позволяет расширить область применения в направлении улучшения эффективности огнезащиты, а также получения препаратов комбинированного действия, которые могут защитить объект от биоразрушений и при этом остаются экологически безопасны для человека [5, 7]. Помимо этого, амины применяют в качестве ингибиторов коррозии металлов, следовательно, соли комплексов бора, в состав которых входят соединения с аминогруппой, могут быть перспективны для использования в качестве ингибиторов коррозии при невысоких температурах.

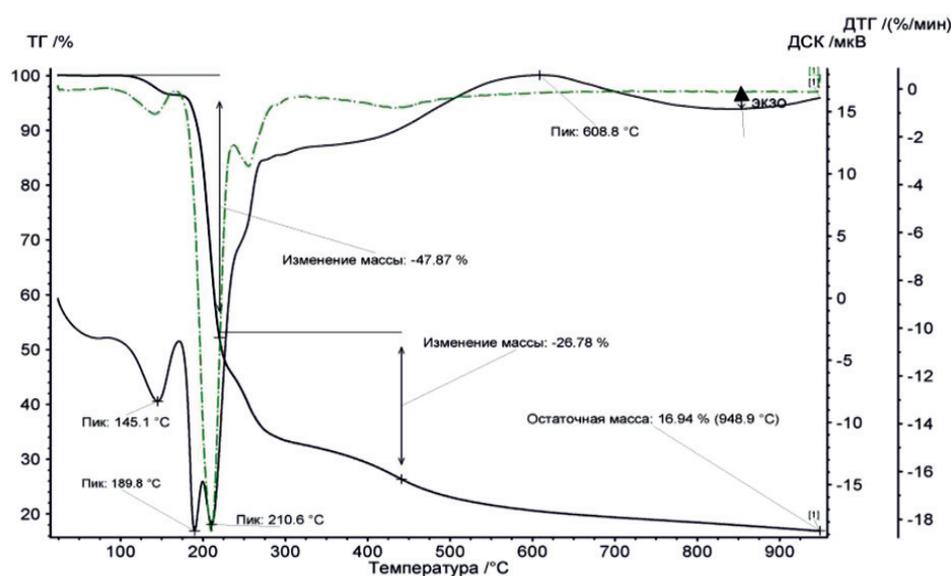


Рис. 4. Термограмма дицитратобората глицина

### Заключение

Усовершенствована методика получения нового комплексного соединения на основе борокислородного тетраэдра – дицитратоборат глициния с брутто-формулой  $C_{14}H_{20}BNO_{17}$  и молекулярной массой 485,12 г/моль. Представлена эмпирическая формула нового соединения, а также рассмотрен механизм протекания реакции получения дицитратобората глициния. Предложена область применения синтезированной комплексной соли в качестве экологически безопасного соединения, относящегося к группе антипиренов. Рассмотрен вопрос о возможном использовании дицитратобората глициния как ингибитора коррозии комбинированного действия при невысоких температурах, а также вещества, обладающего биоцидными свойствами по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям. Определена пикнометрическая плотность ДЦБГли по гелию, которая составила 1,66 г/см<sup>3</sup>. Строение и состав соединения подтверждены данными рентгеноструктурного анализа.

### Список литературы / References

1. Morgan A.B., Jurs J.I., Tour J.M. Synthesis, flame-retardancy testing, and preliminary mechanism studies of nonhalogenated aromatic boronic acids: A new class of condensed-phase polymer flame-retardant additives for acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 76. № 8. P.1257–1268. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000523)76:8<1257::AID-APP6>3.0.CO;2-#.
2. Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексы бора: синтез, применение. М.: МГУ, 2000. 208 с.  
Alekerov E.R., Reznik A.M. Boron Complexes: synthesis, application. M.: MGU, 2000. 208 p. (in Russian).
3. Сергеева Г.С. Ди(L-малато)бораты щелочных металлов и аммония // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54 № 9. С. 18–21.  
Sergeeva G.S. Di (L-malate) borates of alkaline metals and ammonium // News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology. 2011. V. 54. № 9. P. 18–21 (in Russian).
4. Тютрина, С.В., Юргенсон Г.А., Осина М.А., Мясникова Н.В. Физико-химические свойства и особенности кристаллообразования комплексных соединений на основе борной кислоты // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 7. С. 840–847.  
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 // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. V. 90. № 7. P. 1055–1061. DOI: 10.1134/S1070427217070059.
5. Тютрина С.В., Мясникова Н.В., Осина М.А., Григорьева О.Ю., Кузнецова Н.С. Изучение физико-химических свойств и структуры кристаллов димонноборной кислоты // Успехи современного естествознания. 2017. № 12. С. 21–27.  
Tyutrina S.V., Myasnikova N.V., Osina M.A., Grigor'eva O.Yu., Kuznetsova N.S. The study of the physico-chemical properties and structure of crystals demimondaines acid // Advances in current natural sciences. 2017. № 12. P. 21–27 (in Russian).
6. Chowdhry B.Z., Dines T.J., Jabeen S., Withnall R. Vibrational Spectra of  $\alpha$ -Amino Acids in the Zwitterionic State in Aqueous Solution and the Solid State: DFT Calculations and the Influence of Hydrogen Bonding. *J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 112. No 41. P. 10333–10347. DOI: 10.1021/jp8037945.
7. Perlovich, G.L., Hansen, L.K., Bauer-Brandl, A. The Polymorphism of Glycine. Thermo-chemical and structural aspects. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. V. 66. Issue 3. P. 699–715.