

УДК 548:542.223:547.32

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ НА ОСНОВЕ БОРНОЙ И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТ

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

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

Показана взаимосвязь между варьированием условий кристаллизации и получением разных форм кристаллических осадков. Получены образцы комплексного соединения диглициноборной кислоты и отдельные фазы смешанных кристаллов борной и аминоксусной кислот. Выявлены основные закономерности формирования кристаллических осадков комплексного соединения и смешанных кристаллов в зависимости от молярного соотношения компонентов, изменения pH и температурного режима кристаллизации. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) исследован состав полученных кристаллических соединений. При сравнительном анализе спектральных пиков с рентгенограммами эталонного образца доказано наличие в структуре исследуемых осадков нового изомера L- $\alpha$ -глицина. Определены условия получения нового изомера L- $\alpha$ -глицина, а также валентные углы и длины связей в новом структурном изомере L- $\alpha$ -глицина, представлено графическое изображение его молекулы в сравнении с эталонным образцом. Методом электронной микрофотографии показаны отличия в строении кристаллов диглициноборной кислоты и со-кристаллов. Фотографирование проводилось в двух режимах – николи скрещенные и николи параллельные, представлены фотографии исходных компонентов, входящих в кристаллические структуры. В результате работы были предложены оптимальные условия синтеза новой изомерной формы глицина, а также методика получения смешанных кристаллов из растворов борной кислоты и L- $\alpha$ -глицина при совместной механической активации в определенном температурном интервале. Это позволило продолжить работу по дальнейшему исследованию взаимосвязи «условия синтеза – структура» и получить кристаллические модификации, в состав которых входит либо диглициноборная кислота, либо смешанные кристаллы смеси борной и аминоксусной кислот. Методом дифракционного анализа доказали наличие со-кристаллов в кристаллических осадках, синтезированных в молярном соотношении органо-неорганических компонентов 1:1, что не наблюдалось при соотношениях 1:2 и 1:3 борной и аминоксусной кислот соответственно. Представлен предполагаемый механизм протекания реакции синтеза диглициноборной кислоты, дано уравнение реакции. Полученные образцы смешанных кристаллов могут быть использованы в качестве материалов, обладающих пьезоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами.

**Ключевые слова:** смешанные кристаллы, со-кристаллы, борная кислота, аминоксусная кислота, рентгеноструктурный анализ, дифракционный анализ

## PREPARATION AND PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF CRYSTALLINE FORMS BASED ON BORIC AND AMINOACETIC ACIDS

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

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

The relationship between the variation of crystallization conditions and the production of different forms of crystalline precipitates is shown. Samples of complex compound of diglycinoboric acid and separate phases of mixed crystals of boric and aminoacetic acids were obtained. The basic regularities of the formation of crystal sediments of complex compounds and mixed crystals depending on the molar ratio of the components, changes in pH and temperature regime of crystallization. The composition of the obtained crystalline compounds was studied by x-ray diffraction (XRD). The comparative analysis of spectral peaks with radiographs of the reference sample proved the presence of a new isomer L- $\alpha$ - glycine in the structure of the studied sediments. The conditions for obtaining a new isomer of L- $\alpha$ - glycine, as well as the valence angles and bond lengths in the new structural isomer of L- $\alpha$ - glycine are determined, a graphical image of its molecule in comparison with the reference sample is presented. Differences in the structure of diglycinoboric acid crystals and co-crystals are shown by the method of electron Micrography. Photography was carried out in two modes – Nicoli crossed and Nicoli parallel, photos of the initial components included in the crystal structures are provided. As a result of the work, optimal conditions for the synthesis of a new isomeric form of glycine were proposed, as well as a technique for obtaining mixed crystals from solutions of boric acid and L- $\alpha$ - glycine with joint mechanical activation in a certain temperature range. This allowed to continue work on further study of the relationship «synthesis conditions-structure» and to obtain crystalline modifications, which include either diglycinoboric acid or mixed crystals of a mixture of boric and aminoacetic acids. The presence of co-crystals in crystalline precipitates synthesized in the molar ratio of organo-inorganic components 1:1 was proved by diffraction analysis, which was not observed at the ratios 1:2 and 1:3 of boric and aminoacetic acids, respectively. The proposed mechanism of the reaction of diglycinoboric acid synthesis is presented, the reaction equation is given. The obtained samples of mixed crystals can be used as materials with piezoelectric and nonlinear optical properties.

**Keywords:** mixed crystals, boric acid, co-crystals, aminoacetic acid, x-ray diffraction analysis, diffraction analysis

Синтез смешанных кристаллов, в состав которых одновременно входят молекулярные органо-неорганические компоненты, является перспективным направлением соз-

дания новых функциональных материалов. Авторами был проведен патентный анализ имеющихся данных по синтезу кристаллических форм различных модификаций

глицина и его композиций, показавший растущий интерес к способу химического получения смешанных кристаллических фаз. Недостаточность сведений о строении смешанных кристаллов (со-кристаллов) и о закономерностях их синтеза ставит дополнительную задачу для выявления взаимосвязей «условия синтеза – структура». Варьирование условий и методов кристаллизации с целью изучения возможности получения со-кристаллов является важным этапом по исследованию систем на основе аминокислот [1]. Многокомпонентные кристаллы могут быть использованы в качестве материалов, обладающих пьезоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами, а также иметь акустические и диэлектрические аномалии [2]. Целью работы является разработка методики химического синтеза и физико-химические исследования образующихся фаз смешанных кристаллов на основе модификации L- $\alpha$ -глицина и борной кислоты.

#### Материалы и методы исследования

Для получения многокомпонентного кристаллического соединения были использованы: борная кислота «ХЧ», содержание основного вещества более 99%, L- $\alpha$ -глицин (аминоуксусная кислота) «Ч» ГОСТ 5860-75. Проведена предварительная серия экспериментов по отработке методики получения со-кристаллов на основе аминоксусной и борной кислот, для этого были взяты молярные соотношения реагентов 1:1, 1:2 и 1:3. Формирование кристаллических фаз зависело от молярных соотношений органического и неорганического компонентов, изменений pH среды и условий кристаллизации. На основе ранее разработанной методики синтеза кристаллической формы комплексного соединения диглициноборной кислоты (ДГБК), полученной в мольных соотношениях реагентов 1:2 [3, 4], была продолжена работа по получению смешанных кристаллических форм борной кислоты и L- $\alpha$ -глицина.

Методика синтеза диглициноборной кислоты: навеску борной кислоты  $H_3BO_3$  3,09 г (0,05 моль) при постоянном перемешивании растворяли в 30 мл дистиллированной воды при нагревании на водяной бане до 60 °С. Раствор охлаждали до 30 °С и вносили 7,5 г (0,1 моль) L- $\alpha$ -глицина. Процесс кристаллизации продолжался при комнатной температуре около 48 ч, полное формирование осадка происходило на третьей сутки. Кристаллы отделяли фильтрова-

нием на воронке Бюхнера, промывали спиртом, затем эфиром и сушили в эксикаторе. Для получения смешанной кристаллической фазы на основе борной и аминоксусной кислот были взяты молярные соотношения компонентов 1:1. В ходе отработки методики синтеза со-кристаллов изменяли температуру, при которой проводили растворение осадков в интервалах от 35 °С до 85 °С и объем растворителя (дистиллированной воды) от 10 мл до 60 мл. Определено, что состав продукта зависит от относительного содержания воды в системе, что может служить косвенным доказательством протекания реакции на поверхности частиц через фазу жидкой воды [5]. Время перемешивания компонентов варьировалось от нескольких минут до 2 ч. В результате оптимальные условия синтеза, при которых была получена смешанная кристаллическая форма, состоящая из L- $\alpha$ -глицина и борной кислоты, были выбраны следующие: температура составила 45 °С, объем дистиллированной воды 20 мл, время перемешивания – 1 ч. Более длительное перемешивание компонентов и поддержание температуры не изменяло условий кристаллизации. Навеску борной кислоты растворяли в 20 мл дистиллированной воды при нагревании на водяной бане до 45 °С. Не охлаждая раствор, добавляли L- $\alpha$ -глицин небольшими порциями при постоянном перемешивании. После полного растворения компонентов систему оставляли при температуре 45 °С и постоянном перемешивании в течение 1 ч, затем медленно охлаждали и оставляли на кристаллизацию при комнатной температуре. Осадок образовывался на третьей сутки, полное формирование кристаллов наблюдалось на пятый день. Результаты кристаллизации были различны в зависимости от молярных соотношений компонентов, которые влияли на изменение pH растворов и условия кристаллизации. Рентгеновские дифрактограммы получали на автоматическом дифрактометре ДРОН 3 с использованием медного  $K_{\alpha}$ -излучения и на монокристалльном автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker D8. Структуру кристаллов диглициноборной кислоты и полученных со-кристаллов исследовали с помощью 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 в двух режимах: николи скрещенные и николи параллельные.

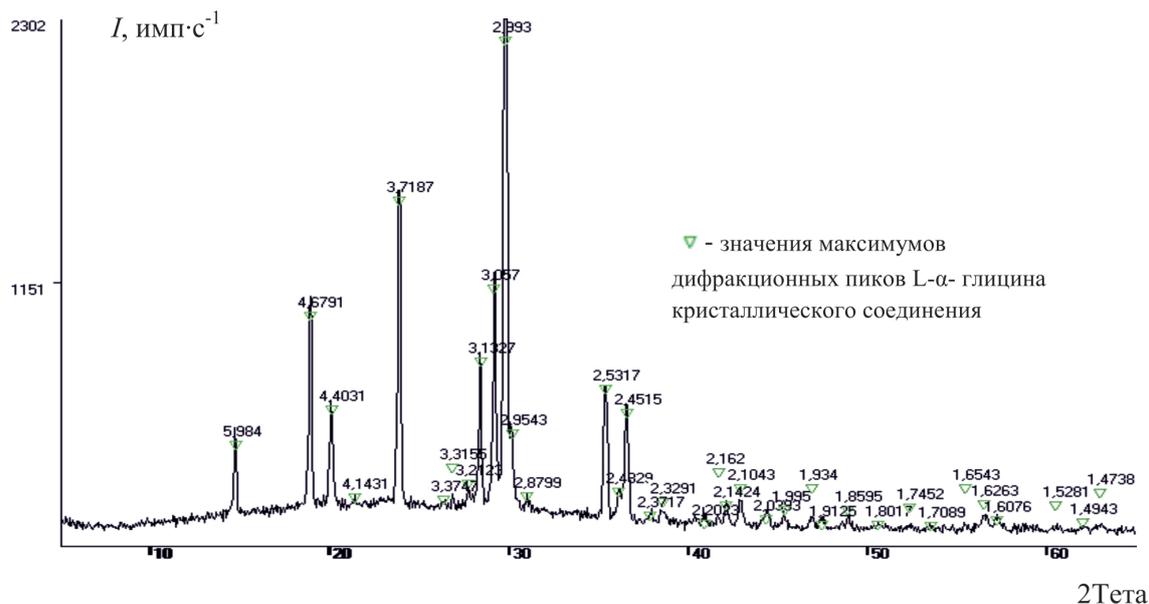


Рис. 1. Рентгенограмма монокристалла эталонного *L*- $\alpha$ -глицина и *L*- $\alpha$ -глицина, входящего в кристаллическую фазу комплексного соединения

### Результаты исследования и их обсуждение

Полученный комплекс диглициноборной кислоты, синтезированный при мольном соотношении компонентов 1:2, имеет рН равный 4,8 и относится к типу комплексных кислот, а кристаллическая система, полученная при мольном соотношении компонентов 1:1, имеет значение рН 4,1. Для уточнения состава синтезированной кристаллической структуры был проведен рентгеноструктурный анализ, данные которого сравнивались с имеющимися результатами РСА диглициноборной кислоты. Для анализа были отобраны кристаллы размером 0,159–0,860  $\mu\text{m}$ . Параметры элементарной ячейки кристаллов определяли из рентгенограммы и сравнивали с имеющимися эталонными образцами [6]. Идентификация фаз состава изучаемого образца, проведенная методом РСА, показала, что в структуру смешанных кристаллов входит такой же новый структурный изомер *L*- $\alpha$ -глицина, что был обнаружен авторами в кристаллах ДГБК [7]. Подробное описание строения диглициноборной кислоты, полученное на основе данных ИК-спектроскопии, термogrавиметрии и рентгеноструктурного анализа, было дано в работе [3, 4, 7]. В частности, авторы показали, что синтезированное вещество на основе борной и аминокислотной кислот в мольных соотношениях 1:2

представляет собой комплексное соединение, внутренняя сфера которого включает бор, находящийся в тетракоординированном положении. Данный процесс можно описать химической реакцией:



Для исследуемого нового образца смешанной кристаллической системы, полученной при соотношении компонентов 1:1, методом РСА были определены зависимости относительных интенсивностей дифракционных отражений  $I$  от набора брэгговских углов  $\theta$ . Установленные межплоскостные расстояния в образцах смешанных кристаллов показали идентичность полученных данных с имеющимися результатами РСА нового структурного изомера *L*- $\alpha$ -глицина в ДГБК.

Проведенное сравнение рентгенограмм известного изомера *L*- $\alpha$ -глицина (Американская картотека, выпуск № 32-1702  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) и *L*- $\alpha$ -глицина, входящего в состав синтезированного соединения, представлено на рис. 1. Параметры элементарной ячейки исследуемого кристалла, определенные фотометодом с погрешностью во втором знаке, составили:  $a = 5,10$  (1);  $b = 11,96$  (1);  $c = 5,46$  (1)  $\text{\AA}$ ;  $\beta = 111,77$  градусов, монокристалл моноклинный, пространственная группа  $\text{P}2_1/n$ . Поскольку было отмечено несовпадение некоторых пиков *L*- $\alpha$ -глицина, входящего в состав смешанной кристаллической фазы и эталонных образцов, то для дальнейшего

уточнения структуры L- $\alpha$ -глицина, входящего в образец кристаллического соединения, были проведены дополнительные исследования с использованием монокристалльного автоматического четырехкружного дифрактометра Bruker D8. Параметры элементарной ячейки и пространственная группа оказались следующие:  $a = 5,0892(3)$ ,  $b = 11,8127(8)$ ,  $c = 5,4631(4)$  Å;  $\beta = 111,96(3)$  градусов; P2<sub>1</sub>/n. Расчет параметров кристаллической решетки и длина связей изучаемого образца полностью совпали с ранее полученным авторами новым изомером L- $\alpha$ -глицина [4, 6] и составили: длина связей ( $d$ , Å) O<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> = 1,258 (1), O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> = 1,256 (1), N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> = 1,484 (1), N-H = 0,9100, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> = 1,530 (2), C-H = 0,9900. Валентный угол (градус): N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> = 111,5 (8), O<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> = 125, (1), O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> = 116,8 (1), C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-H<sub>4</sub> = 109,2, N<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-H<sub>5</sub> = 109,3.

структурного анализа и моделирования пространственного расположения атомов в молекулах L- $\alpha$ -глицина можно сделать вывод, что входящий в состав комплексного соединения L- $\alpha$ -глицин действительно имеет структуру, отличную от известных, и является новым изомером [8]. Следующим этапом проводимых исследований стало детальное дифракционное исследование полученных смешанных кристаллов и сравнение дифракционных пиков с диглициноборной кислотой (рис. 3). Точность позиционирования осей 2 Тета и Омега составила 0,005, воспроизводимость положения осей 2 Тета и Омега составила 0,0002. Обработка результатов проводилась с помощью программы Arhex2, предназначенной для работы с низкомолекулярными соединениями (молекулярная масса менее 1000 а.е.).

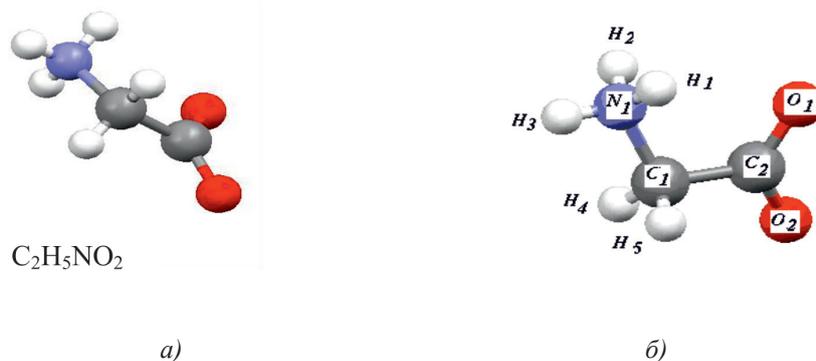


Рис. 2. Изображение молекулы L- $\alpha$ -глицина: а) эталонный образец L- $\alpha$ -глицина, б) L- $\alpha$ -глицин, входящий в состав ДГБК и в образец смешанных кристаллов

При работе с Кембриджским Банком структурных данных был выбран наиболее близкий по параметрам к исследуемому соединению образец под рефкодом «GLYCIN17» [6, 8]. Однако значения межатомных расстояний, полученные в ходе исследования, позволяют предположить, что полученный авторами глицин, входящий как в диглициноборную кислоту, так и в смешанную кристаллическую фазу, является новым структурным изомером L- $\alpha$ -глицина. Рис. 2 иллюстрирует две изомерные структуры L- $\alpha$ -глицина – уже известную и вновь полученную.

CIF-файл, содержащий информацию о структуре новой модели L- $\alpha$ -глицина, депонирован в CCDC (Кембриджский банк структурных данных) под номером 1519058 ([www.ccdc.com.ac.uk/data.requrst/cif](http://www.ccdc.com.ac.uk/data.requrst/cif)). Таким образом, на основании данных рентгено-

Полученная смешанная кристаллическая форма, состоящая из L- $\alpha$ -глицина и борной кислоты, находится в метастабильной модификации, что подтверждается наличием более выраженного дифракционного пика в области 15° на оси 2Тэта и менее выраженного пика в области 30°. На основании анализа пиков дифрактограмм сделано предположение о наличии новых кристаллических форм, являющихся со-кристаллами L- $\alpha$ -глицина и борной кислоты при молярном соотношении компонентов 1:1. При соотношении компонентов 1:1 на дифрактограмме прослеживаются пики, не характерные для диглициноборной кислоты, в которой соотношение компонентов составило 1:2. Для растворов с молярным соотношением 1:3 кристаллизация вообще не происходила, раствор представлял собой гель, который при длительном хранении и высу-

хании превращался в бесформенную массу. Проведя анализ дифрактограммы, можно сделать предварительный вывод: многокомпонентные кристаллы возникают при взаимодействии изомера L-α-глицина и борной кислоты в мольном соотношении 1:1. Результаты исследования структуры кристаллов диглициноборной кислоты и полученных со-кристаллов методом электронной микрофотографии представлены на рис. 4 и 5. Кристаллы борной кислоты имеют вид

шестигранников, кристаллы глицина обладают центросимметричной кристаллической структурой, а кристаллы диглициноборной кислоты имеют вид вытянутых прямоугольников, на которых четко просматриваются края незавершенных атомных плоскостей, образующих ступени [3, 7].

Кристаллическая фаза, представленная на рис. 5, не обладает выраженной симметрией и напоминает по своим оптическим свойствам поликристаллический агрегат.

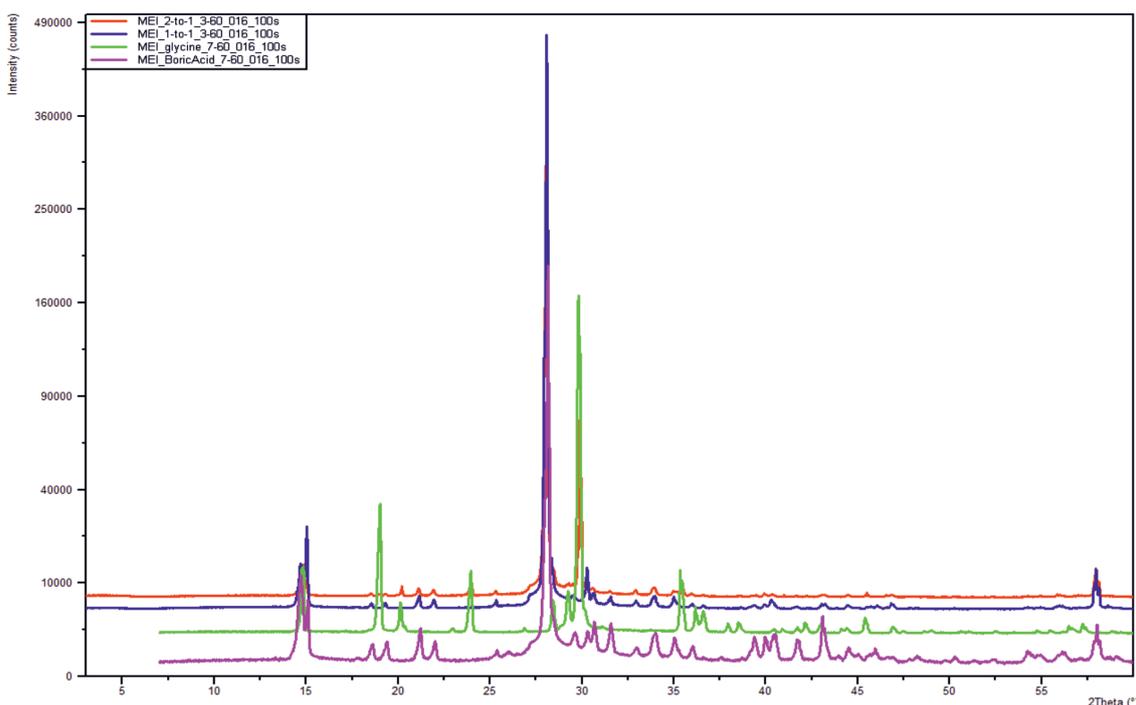


Рис. 3. Дифрактограмма L-α-глицина, борной кислоты и кристаллического осадка данных компонентов в мольных соотношениях 1:1 и 1:2

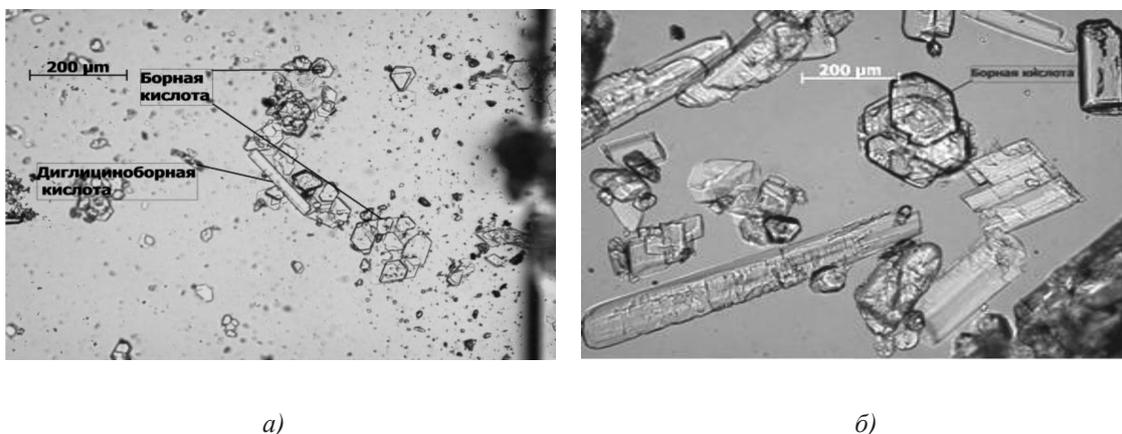


Рис. 4. Кристаллы борной кислоты, глицина и ДГБК а) режим съемки николи параллельны б) сформированный кристалл ДГБК (режим съемки николи скрещены)

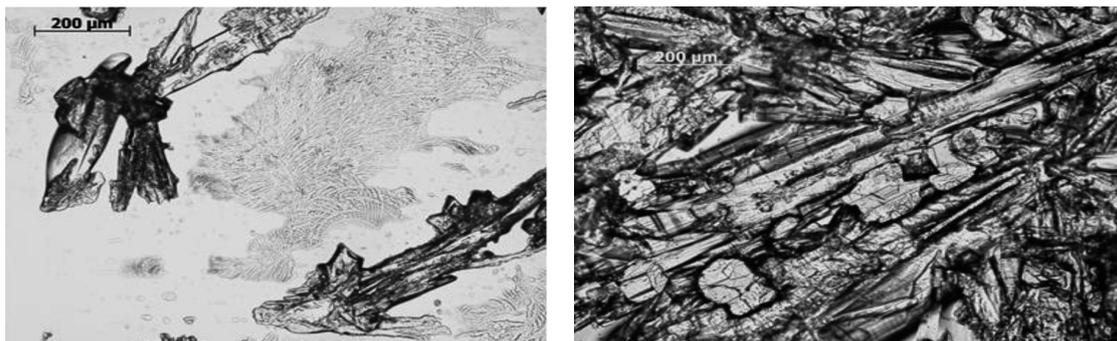


Рис. 5. Смешанные кристаллы (со-кристаллы) борной кислоты и глицина в соотношении компонентов 1:1 а) режим съемки николи параллельны б) сформированная полиморфная модификация со-кристаллов (режим съемки николи скрещены)

### Выводы

1. Определены основные закономерности и условия формирования кристаллических фаз молекулярных со-кристаллов и комплексного соединения на основе борной и аминокислотной кислот.

2. Проведены физико-химические исследования данных кристаллических материалов, которые позволили выявить и расшифровать структуру нового изомера L-α-глицина, а также представить модель пространственного расположения атомов в молекуле.

3. Методом электронной микроскопии при помощи поляризационного микроскопа были изучены особенности кристаллов диглициноборной кислоты и молекулярных кристаллов (со-кристаллов). Результаты показали, что исследуемые кристаллические фазы значительно отличаются как по форме, так и по структуре.

### Список литературы / References

1. Балашева Е.В., Леманов В.В., Панкова Г.А. Акустические свойства кристаллов глицин фосфата с примесью глицин фосфата // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 1. С. 176–183.  
Balasheva E.V., Lemanov V.V., Pankova G.A. Acoustic properties of glycine phosphite crystals with an admixture of glycine phosphate. *Physics of the Solid State*. 2005. V. 47. № 1. P. 183–190. DOI: 10.1134/1.1853474.

2. Лосев Е.А., Михайленко М.А., Болдырева Е.В. Избирательность влияния карбоновых кислот на полиморфизм глицина и образование смешанных кристаллов // Доклады академии наук. 2011. Т. 439. № 6. С. 770–774.  
Losev E.A., Mikhailenko M.A., Boldyreva E.V. Selective effect of carboxylic acids on glycine polymorphisms and cocrys-

tal formation. *Doklady Physical Chemistry*. 2011. V. 439. № 2. P. 153–156. DOI: 10.1134/S0012501611080057.

3. 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. № 3. P. 699–715. DOI: 10.1023/A:1013179702730.

4. Тютрина С.В., Ващенко А.В., Зельбст Э.А., Ущачовская З.Ф., Осина М.А. Структура и некоторые свойства диглицинобората меди (II) // Успехи современного естествознания. 2016. № 12–1. С. 42–47.

Tyutrina S.V., Vashchenko A.V., Zelbst E.A., Ushchapovskaya Z.F., Osina M.A. Structure and some properties of diglycinenitrate copper (II) // *Advances in current natural sciences*. 2016. № 12–1 P. 42–47 (in Russian).

5. Королев В.П., Антонова О.А., Серебрякова А.Л. Термодинамика и структура водно-электролитных растворов глицина при различных температурах // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 4. С. 715–720.

Korolev V.P., Antonova O.A., Serebryakova A.L. Thermodynamics and structure of aqueous electrolyte solutions of glycine at different temperatures // *Zhurnal strukturnoy khimii*. 2015. V. 56. № 4. P. 715–720 (in Russian).

6. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). [Electronic resource]. URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/> (date of access: 28.09.2019).

7. Тютрина С.В., Мясникова Н.В., Осина М.А., Григорьева О.Ю., Кузнецова Н.С. Изучение физико-химических свойств и структуры кристаллов кислоты // Успехи современного естествознания. 2017. № 12. С. 21–27.

Tyutrina S.V., Myasnikova N.V., Osina M.A., Grigoreva 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).

8. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межева И.Н. Термогравиметрическое исследование ароматических аминокислот и алифатических пептидов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 3. С. 43–52.

Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N. Thermogravimetry study of aromatic amino acids and aliphatic peptides // *Liquid Crystals and their Application Russian Journal*. 2014. V. 14. № 3. P. 43–52 (in Russian).