

УДК 542.223(547.32)

**АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАКООДИНИРОВАННОГО БОРА****Тютрина С.В., Мясникова Н.В., Григорьева О.Ю.***ФГБОУВО «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», Москва, e-mail: lana-2001@yandex.ru*

Разработана методика синтеза комплексных соединений на основе тетракоординированного бора. Методика основывается на получении метастабильных систем с последующим кристаллообразованием при медленном охлаждении. Предложенный способ получения исследуемых комплексных соединений легко реализовать практически, благодаря простоте синтеза. Полученные соединения анализировали методом ИК-спектроскопии. На первом этапе были получены кристаллы комплексных органо-неорганических соединений – дилимонноборной и диглициноборной кислот. По сравнению с дилимонноборной кислотой у диглициноборной кислоты наблюдается сдвиг индивидуальных спектров поглощения в более высокочастотную область, что объясняется наличием боразотной координации во внутренней сфере тетракоординированного бора в диглициноборной кислоте. Выраженное смещение спектров по сравнению с борокислородным тетраэдром в дилимонноборной кислоте позволяет предположить влияние лигандов на прочность химических связей бора, как комплексообразователя. На втором этапе на основе полученных комплексных кислот синтезированы кристаллы соответствующих солей – дичитратоборат глицина и диглициноборат меди (II). Проведенный анализ ИК-спектров синтезированных солей и соответствующих им кислот выявил у солей смещение пиков поглощения в низкочастотную область по сравнению с аналогичными пиками у кислот. И в случае дичитратобората глицина, и в случае диглицинобората меди (II), анализ ИК-спектров дает возможность предположить, что атом бора в этих соединениях также находится в тетракоординированном состоянии. Кроме того, анализ данных ИК-спектроскопии позволил сделать предварительные выводы о влиянии внешней сферы соединения на прочность связей тетракоординированного бора. Для дичитратобората глицина показано, что наличие аминокислоты в качестве катиона во внешней сфере ослабляет прочность связи в борокислородном тетраэдре. Для диглицинобората меди (II) неорганический ион во внешней сфере ослабляет прочность связей, в боразотной координации внутренней сферы. В обоих случаях это выражается в смещении спектров поглощения в низкочастотную область.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, борная кислота, лимонная кислота, аминокислота, координационные соединения, синтез

**ANALYSIS OF IR SPECTRUM OF CRYSTALS OF COMPLEX COMPOUNDS
BASED ON TETRACOORDINATED BORON****Tyutrina S.V., Myasnikova N.V., Grigoreva O.Yu.***National research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow,
e-mail: lana-2001@yandex.ru*

A method for the synthesis of complex compounds based on tetraordinated boron has been developed. The method is based on obtaining metastable systems with subsequent crystallization under slow cooling. The proposed method for obtaining the studied complex compounds is easy to implement practically, due to the simplicity of synthesis. The resulting compounds were analyzed by IR spectroscopy. In the first stage, crystals were obtained of complex organo-inorganic compounds – demimondaine and diglycolamine acids. Compared to demimondaines acid from diglycolamine acid shift individual absorption spectra in the higher frequency region, because by boron-nitrogen coordination in the internal sphere tetraordinated of boron in diglycolamine acid. The pronounced shift of the spectra in comparison with the boron-oxygen tetrahedron in dilimonoboric acid suggests the influence of ligands on the strength of chemical bonds of boron as a complexing agent. At the second stage, crystals of the corresponding salts – glycine dicitratoborate and copper (II) diglycinoborate-were synthesized on the basis of the obtained complex acids. The analysis of the IR spectra of synthesized salts and their corresponding acids revealed a shift of absorption peaks in the low-frequency region in comparison with similar peaks in acids. Both in the case of glycinium dicitratoborate and in the case of copper(II) diglycinoborate, the analysis of IR spectra makes it possible to assume that the boron atom in these compounds is also in a tetraordinated state. In addition, the analysis of IR spectroscopy data allowed us to draw preliminary conclusions about the influence of the outer sphere of the compound on the bond strength of tetraordinated boron. For glycinium dicitratoborate, it is shown that the presence of an amino acid as a cation in the outer sphere weakens the bond strength in the boroxxygen tetrahedron. For diglycinenitrate copper(II) inorganic ion in an external field reduces the strength of ties, by boron-nitrogen coordination of the inner sphere. In both cases, this is expressed in a shift of the absorption spectra to the low-frequency region.

Keywords: IR spectroscopy, boric acid, citric acid, aminoacetic acid, coordination compounds, synthesis

Получение органических комплексов, в основе которых атом бора, – актуальное направление в технологических процессах. Синтез и изучение комплексных со-

единений бора в системах «органический реагент – водный раствор» позволит расширить ассортимент органо-неорганических комплексов, применяемых в качестве соеди-

нений, обладающих биоцидными свойствами [1]. В данной работе анализируются органо-неорганические комплексы на основе борной, лимонной и аминокусусной кислот (димионноборная кислота и диглициноборная кислота), которые имеют в своем составе тетракоординированный бор, а также соли этих кислот (дицитратоборат глицина и диглициноборат меди (II)).

Комплексные соединения синтезировали из метастабильных систем с последующим медленным охлаждением, во время которого происходила кристаллизация конечного продукта. Рассматриваемые соединения являются кристаллическими формами, хорошо растворимыми в воде и плохо растворимыми в органических растворителях. Анализ полученных кристаллических комплексов методом ИК-спектроскопии позволил получить информацию об особенностях структурных единиц, самой структуре, составе, взаимодействии элементов, составляющих комплексное соединение.

Цель исследования: аналитическое изучение применения метода ИК-спектроскопии для идентификации разнолигандных соединений на основе тетракоординированного бора, а также изучение влияния внешней сферы на координационные связи в рассматриваемых комплексах.

Материалы и методы исследования

При синтезе комплексных соединений использовали реагенты: кислота борная «х.ч.», соотношение основного компонента составило 99%, L-α-глицин (аминокусусная кислота) марки «ч.», кислота лимонная безводная мелкодисперсная гранулированная «ч.д.а.» Е 330, оксид меди (II) порошкообразный (CuO), «ч.д.а.». Методика синтеза димионноборной кислоты основана на создании метастабильной системы из исходных компонентов. Данное условие базируется на создании пересыщенных растворов соответствующих кислот, которые берутся в соотношениях: 0,05 моль (3,09 г) кислоты борной и 0,1 моль (21,03 г) кислоты лимонной. Возможность получения индукционного периода кристаллизации

базируется на растворении борной кислоты и следом лимонной кислоты в минимальном объеме дистиллированной воды (не более 30 мл) при постоянном перемешивании и температуре 50–60 °С. Следующий этап – медленное охлаждение, которое привело к выпадению кристаллов димионноборной кислоты. Кристаллы тщательно промывали этиловым спиртом и сушили в эксикаторе. Для формирования кристаллов соли данной кислоты исходное соединение растворяли в 20 мл дистиллированной воды на водяной бане при 60 °С и порционно вносили в раствор при постоянном перемешивании системы 0,1 моль (7,5 г) L-α-глицина. Молярное соотношение должно быть 1:2:1 соответственно. Сформированный кристаллический осадок дицитратобората глицина должен находиться в маточном растворе несколько дней, затем с использованием воронки Бюхнера разделяться и промываться диэтиловым эфиром. Методика формирования кристаллов комплексных соединений – диглициноборной кислоты (получена с использованием борной и аминокусусной кислот) и соли диглицинобората меди (II) аналогична предыдущей и так же включает в себя использование метастабильных систем. Соотношение исходных компонентов при синтезе диглицинобората меди (II) составляло в мольных долях отношение 1:2:1 соответственно. ИК-спектры записаны с применением спектрометра Фурье Nicolet IR200 (Thermo Scientific), в котором использовался элемент НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение (ATR) из ZnSe с углом падения 45°. Прибор имеет разрешение 4 см⁻¹, произведено не менее 20 сканирований, при этом использовался частотный интервал в области 420–4000 см⁻¹.

Результаты исследования и их обсуждение

Строение и свойства молекул димионноборной кислоты и ее соли дицитратобората глицина подробно описаны в работе [2].

Механизм синтеза исследуемых комплексных соединений представлен на рис. 1.

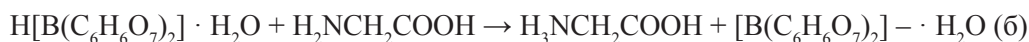


Рис. 1. Синтез комплексных соединений: а) образование димионноборной кислоты; б) получение дицитратобората глицина

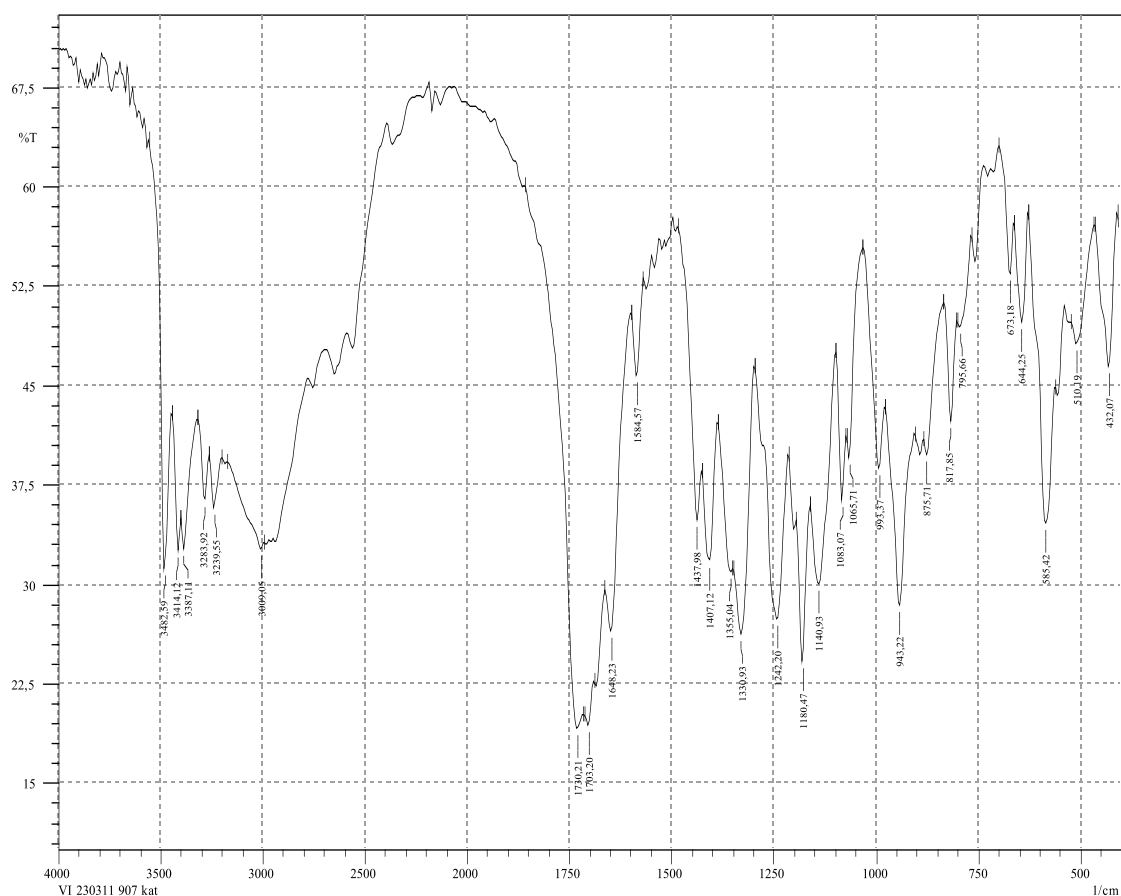


Рис. 2. Спектр диглимонноборной кислоты

Используя метод ИК-спектроскопии, были выделены индивидуальные пики, характерные как для диглимонноборной кислоты, так и для диглимоннобората глицина. Наличие характеристических полос спектра диглимонноборной кислоты показано на рис. 2. Для бора, имеющего координационное число 4, пик при 943 см^{-1} характеризует валентные связи В–О. Наличие на спектре этой четкой полосы позволяет предположить, что в структуре диглимонноборной кислоты присутствует борокислородный тетраэдр [3]. В области $1700\text{--}1730 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, характерные для свободных карбонильных групп. Полоса поглощения в интервале $1180\text{--}1140 \text{ см}^{-1}$ соответствует ионизированной группе С–О, в которой атом углерода находится в sp^2 -гибридизации.

На спектре имеется пик 1360 см^{-1} , подтверждающий валентные колебания в карбоксилатной группе $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Наличие ассоциированной группы О–Н доказывается пиками $3010\text{--}3482 \text{ см}^{-1}$, однако данные спек-

тральные полосы выражены довольно слабо. Пики в области $510\text{--}585 \text{ см}^{-1}$ характеризуют ковалентную связь С–С. Присутствие на спектре полос поглощения в диапазоне $1355\text{--}1437 \text{ см}^{-1}$ доказывает наличие деформационных колебаний связи CH_2 . Наличие депротонированной α -гидроксильной группы у лимонной кислоты В–О–С характеризуется пиком в интервале $1378\text{--}1437 \text{ см}^{-1}$. Образование диглимонноборатного аниона происходит с учетом бидентатной координации бора, как комплексообразователя, с двумя молекулами кислоты лимонной через α -гидроксильную группу, с одной стороны, и атомы кислорода центральных карбоксильных групп, с другой [4]. Анализируя спектральные характеристики диглимоннобората глицина, можно сделать вывод, что аналогично предыдущему комплексу, наличие полос поглощения в области $908\text{--}981$, 1124 и 1234 см^{-1} указывает на наличие валентных колебаний связи В–О в борокислородном тетраэдре (рис. 3) [3]. Особенностью ИК-спектров по-

глощения дицитратобората глицина является наличие выраженного сдвига в область высокочастотных колебаний по сравнению с дилимонноборной кислотой, что указывает на более прочный характер связи внутри комплексного иона [5]. В спектре соединения присутствуют полосы поглощения 1720–1780 см^{-1} из-за валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы, взаимодействующей с атомом бора. Сравнительный анализ показывает, что данные пики валентных колебаний так же сдвинуты в высокочастотную область поглощения по сравнению с аналогичными в дилимонноборной кислоте. Сравнивая данные спектрального анализа дилимонноборной кислоты и дицитратобората глицина, можно сделать предварительный вывод, что влияние ионов глицина, образующих внешнюю сферу, выражается в смещении пиков в сторону более высокочастотных колебаний.

Подобное смещение полос в спектральной характеристике исследуемого соединения по сравнению с исходным веществом в коротковолновую область составляет примерно 35 см^{-1} , что объясняется формированием связи $\text{C}-\text{O}-\text{B}$. Полосы поглощения в области от 2980 см^{-1} и до 1410–1430 см^{-1} совпадают с характеристиками

валентных колебаний связей $\text{O}-\text{H}$ в карбоксильной группе и деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ соответственно. Связь $\text{C}-\text{O}$ дает появление пиков в областях 1060 и 1130 см^{-1} . Наличие пика при 1320 см^{-1} применимо к присутствию валентных колебаний в связи $\text{C}-\text{N}$ именно в глициновом фрагменте NH_3^+ . Деформационные колебания связи $\text{N}-\text{H}$ дают пик при 1510 см^{-1} , а значение 3570 см^{-1} позволяет характеризовать колебания связи $\text{N}-\text{H}$ в NH_3^+ . Соответственно, цвиттер-ионная структура аминокислоты характеризуется наличием полос поглощения в районе 1610–1550 см^{-1} . Слабые широкие полосы поглощения, наблюдаемые в коротковолновой части ИК-спектра вещества, объясняются наличием кристаллизационной молекулы воды, включенной в состав катиона глицина [6]. Таким образом, можно сделать вывод, что исследуемый нами дицитратоборатный анион сохраняет борокислородный тетраэдр образованный путем бидентатной координации атома бора во всех изучаемых соединениях. Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие в комплексных соединениях дицитратоборатного аниона, в котором бор находится в состоянии тетракоординации.

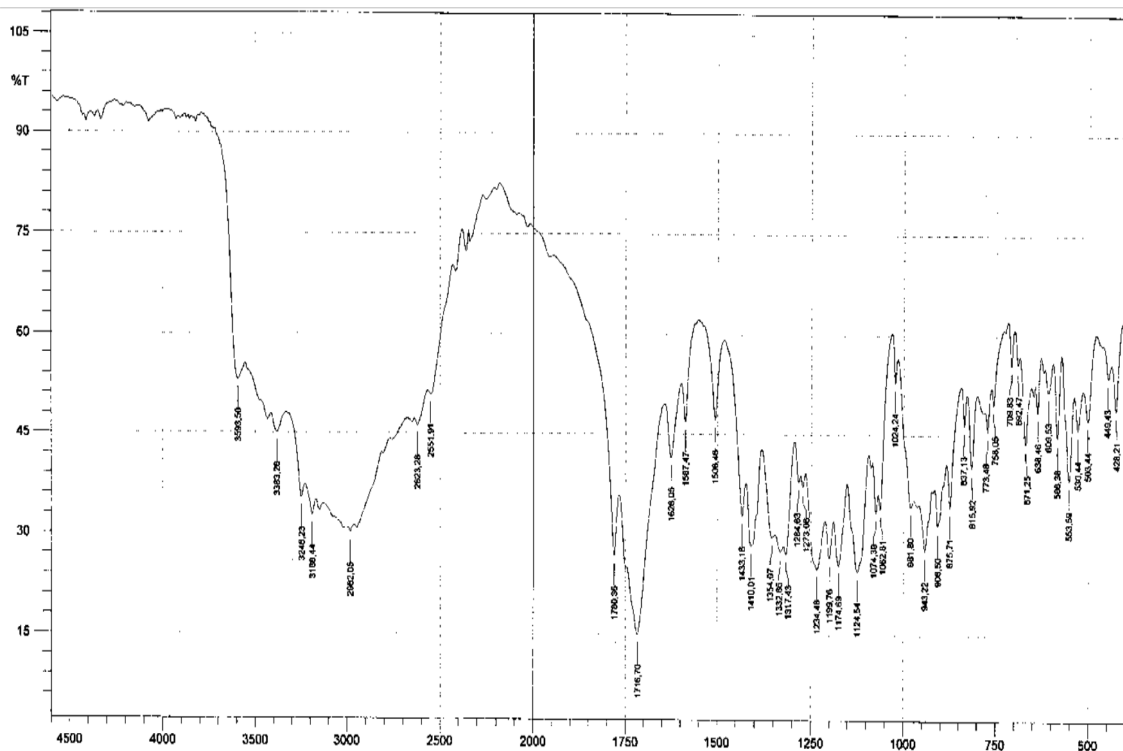


Рис. 3. Спектр дицитратобората глицина

Сравнительное исследование ИК-спектров поглощения диглициноборной кислоты и ее соли – диглицинобората меди (II) позволило показать влияние внешней сферы комплексных соединений на структуру молекулы и прочность связей комплексообразователя и лигандов. Механизм синтеза представлен на схеме (рис. 4).

На спектре диглициноборной кислоты наблюдается пик в области 3176 см^{-1} , что характеризует наличие валентных колебаний гидроксогрупп (рис. 5). Индивидуальный пик в области 1575 см^{-1} определяет наличие карбонильной группы в карбоксиле глицина. На ИК-спектре диглициноборной кислоты появляется новый пик, отсутствующий у предыдущих комплексных соединений в области 1500 см^{-1} .

Согласно данным [4] наличие данной полосы поглощения свидетельствует о воз-

никновении координации с борокислотным каркасом. На спектре соединения необходимо выделить еще одну полосу, отвечающую за связь В–N. Для данной группы характерны пики в области 1128 см^{-1} и 1155 см^{-1} . Наличие пиков диглициноборной кислоты в районе $1033, 1112, 1132$ и 1195 см^{-1} доказывает образование боразотной координации. Характеристический пик в области 910 см^{-1} показывает наличие координационной связи В–O во внутренней сфере соединения. Проведя спектральный анализ полос поглощения диглицинобората меди (II) в области 1195 см^{-1} , можно утверждать, что и в этом соединении бор, как комплексообразователь, находится в тетракоординированном состоянии. Спектральная характеристика связи В–O борокислородном тетраэдре лежит в области 893 см^{-1} , что дает возможность характеризовать валентные колебания данной группы (рис. 6).

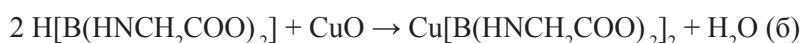
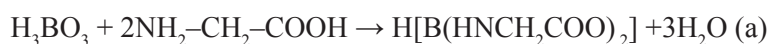


Рис. 4. Синтез комплексных соединений: а) образование диглициноборной кислоты; б) получение диглицинобората меди (II)

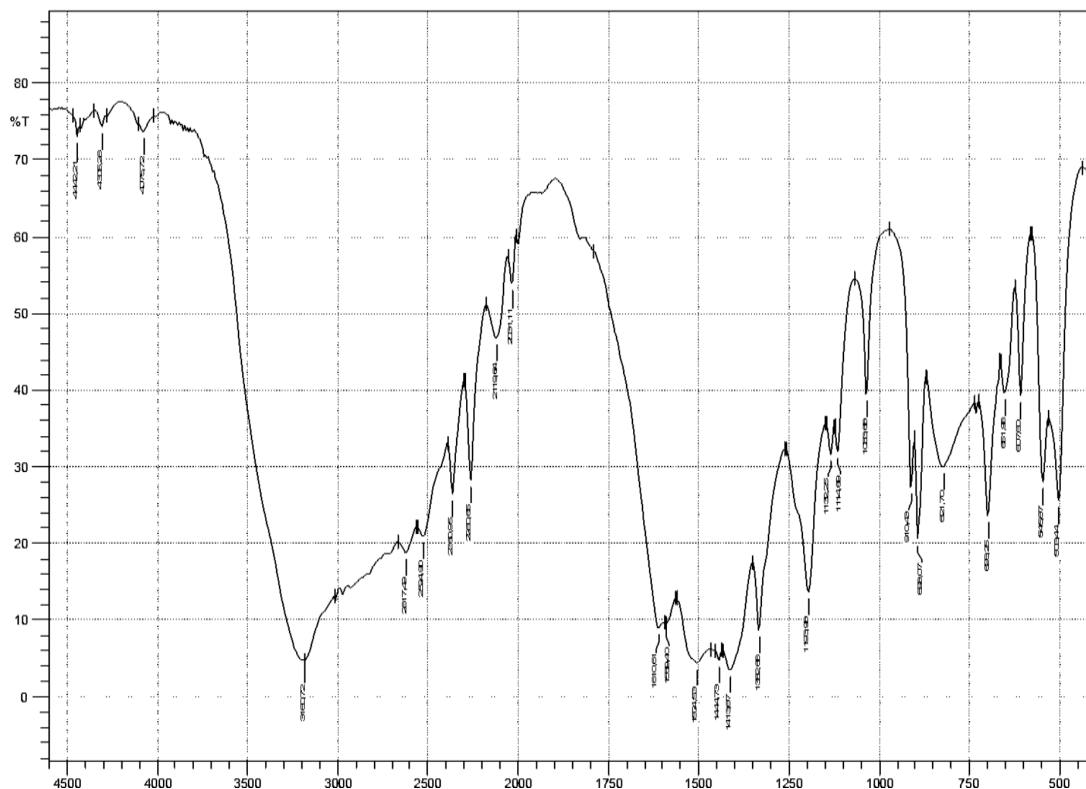


Рис. 5. Спектр диглициноборной кислоты

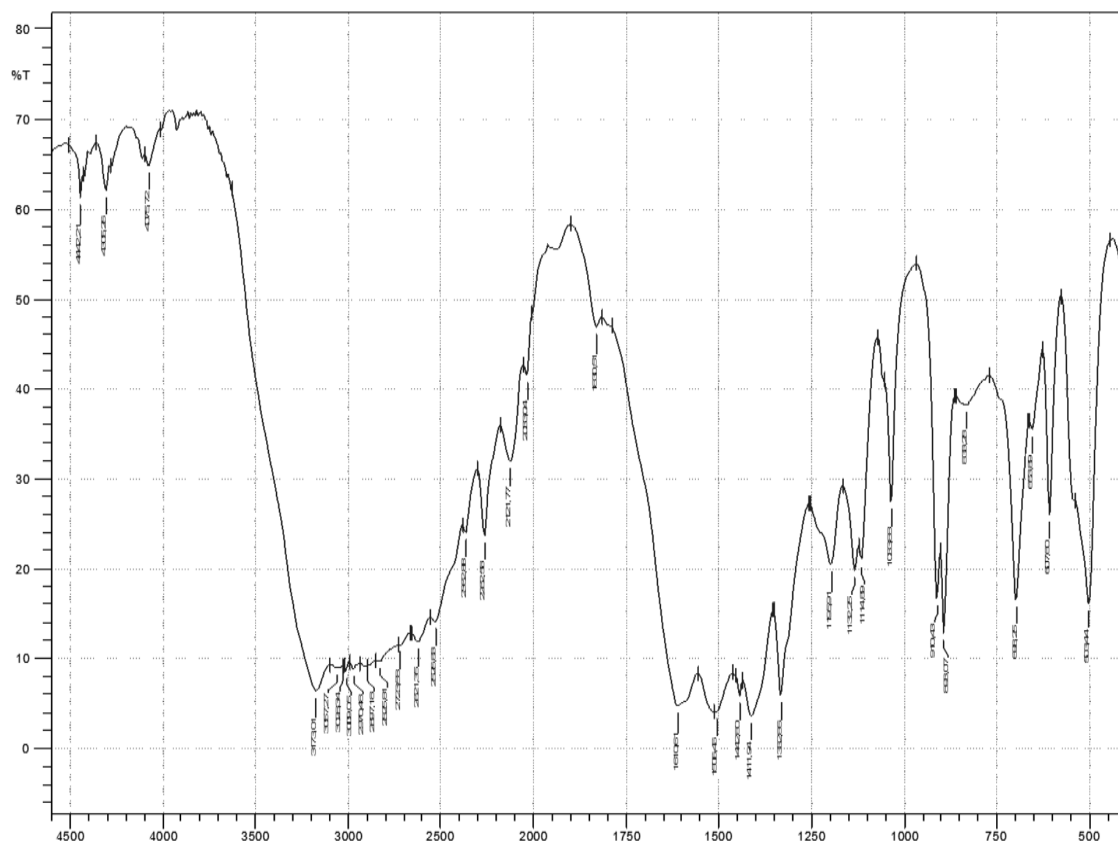


Рис. 6. Спектр диглицинобората меди (II)

Наличие полос в диапазоне $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ подтверждает валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$. Максимум при 3173 см^{-1} на ИК-спектре предполагает наличие валентных колебаний связи $\text{O}\text{--}\text{H}$. Доказательством наличия двухвалентной меди во внешней сфере рассматриваемого комплекса будет присутствие полосы при 1610 см^{-1} . При анализе спектров диглицинобората меди наблюдается выраженное смещение полос поглощения в область низкочастотных значений, что можно объяснить влиянием катиона двухвалентной меди, находящейся во внешней сфере соединения [7].

Выводы

Получены комплексные соединения: дилимонноборная кислота (на основе борной и лимонной кислот), диглициноборная кислота (на основе борной и аминокусусной кислот), а также соли этих соединений – диглициноборат глицина и диглициноборат меди (II). Методика синтеза комплексных соединений на основе борной кислоты основывается на обязательном по-

лучении метастабильных систем в процессе кристаллизации.

Анализ ИК-спектров изучаемых соединений показал, что атом бора, образующий внутреннюю сферу всех полученных нами комплексов, находится в тетракоординированном состоянии.

На структуру связей центрального атома с лигандами влияет боразотная координация, т.е. введение аминокислоты усиливает прочность связи, что выражается на ИК-спектрах сдвигом полос поглощения в высокочастотную область.

Показано влияние внешней сферы на прочность связей в борокислородном тетраэдре на примере дилимонноборной кислоты и диглицинобората глицина. Наличие аминокислоты в качестве катиона во внешней сфере ослабляет прочность связи в борокислородном тетраэдре, что выражается на ИК-спектрах сдвигом области поглощения в низкочастотный интервал. Анализ диглициноборной кислоты и диглицинобората меди (II) показал также ослабление прочности связи в боразотной координации внутренней сферы комплексных соединений.

Список литературы / References

1. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В. Физико-химические основы применения координационных соединений. Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та, 2014. 124 с.
Neudachina L.K., Lakiza N.V. Physical and chemical bases of application of coordination compounds. Yekaterinburg: Izd. Ural. un-ta, 2014. 124 p. (in Russian).
2. Тютрина С.В., Мясникова Н.В., Осина М.А., Григорьева О.Ю., Кузнецова Н.С. Изучение физико-химических свойств и структуры кристаллов дилимонноборной кислоты // Успехи современного естествознания. 2017. № 12. С. 21–27.
Tyutrina S.V., Myasnikova N.V., Osina M.A., Grigoreva O.Yu., Kuznetsova N.S. Study of physical and chemical properties and structure of dilimonoboric acid crystals // Advances in current natural sciences. 2017. № 12. P. 21–27 (in Russian).
3. Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексы бора: синтез, применение. М.: Изд. МГУ, 2000. 208 с.
Alekperev E.R., Reznik A.M. boron Complexes: synthesis, application. Izd. MGU, 2000. 208 p. (in Russian).
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
Nakamoto K. IR spectra and RAMAN spectra of inorganic and coordination compounds. M.: Mir, 1991, 536 p. (in Russian).
5. Тютрина С.В., Осина М.Н., Мясникова Н.В., Долгушин Ф.М. Структура кристаллов моногидрата дидитратобората глициния // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 249–254. DOI: 10.31857/S0023476120020289.
Tyutrina S.V., Osina M.A., Myasnikova N.V., Dolgushin F.M. Crystal structure of glycinium dicitratoborate monohydrate. Crystallography Reports. 2020. Vol. 65. No. 2. P. 249–254. DOI: 10.1134/S1063774520020273.
6. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: Изд. МГУ, 2012. 54 с.
Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials. M.: Izd. MGU, 2012. 54 p. (in Russian).
7. Звиедре И.И., Беляков С.В. Структура нового двойного комплекса меди (II) с дилимонноборной кислотой // Неорганическая химия. 2012. Т. 57. № 10. С. 1406–1412.
Zviedre I.I., Belyakov S.V. Structure of a new double complex of copper (II) with dilimonoboric acid // Inorganic chemistry. 2012. Vol. 57. № 10. P. 1406–1412 (in Russian).