

УДК 546.6

Казакова Т.А.

Московский государственный областной университет

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИОЛАМИ

T. Kazakova

Moscow State Regional University

### INTERACTION OF BORIC ACID WITH POLYALCOHOLS

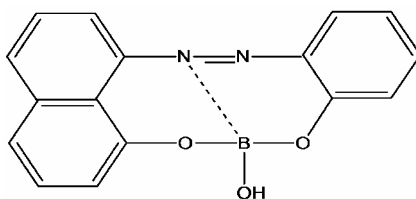
**Аннотация.** Обзор посвящен вопросу о взаимодействии борной кислоты с полиолами. Показаны условия образования комплексных соединений борной кислоты с полиолами. Рассмотрены равновесия, имеющие место в растворах этих смесей. Приведены константы ионизации и соотношение компонентов. Сделан вывод, что о существовании бора в водных растворах концентрации  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> сведений недостаточно, а поскольку именно такие концентрации используются в химическом анализе, необходимо дальнейшее их изучение.

**Ключевые слова:** полиолы, борная кислота, комплексные соединения.

**Abstract.** The review is devoted to the problem of interaction of boric acid with polyalcohols. We demonstrate the conditions for formation of complex compounds of boric acid with polyalcohols. We consider the equilibrium that occurs in solutions of these mixtures and present the ionization constants and the ratio of the components. It is concluded that the existence of boron with the concentration of  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> in aqueous media is not sufficiently studied. Because it is these concentrations that are used in chemical analysis, their further study is necessary.

**Key words:** polyalcohols, boric acid, complex, chemical analysis, solutions.

Традиционные спектрофотометрические методики определения борной кислоты основаны на изменении окраски раствора при комплексообразовании ортоборной кислоты с органическими красителями или на реакциях образования ионных ассоциатов комплексных ионов  $\text{BF}_4^-$  с основными красителями или комплексными катионами. Последние методы, по сути, являются экстракционно-фотометрическими и мало удобны [22]. Для определения борной кислоты органическими красителями требуется создание особых условий (например, цветные реакции в среде с высоким содержанием серной кислоты – хинализарин, или в условиях абсолютного спирта – куркумин). Процесс образования комплексов бора с азореагентами протекает медленно. Бор в составе этих комплексов непосредственно связан с  $\alpha$ -атомом азота. Например, бор, вступая в реакцию с бериллоном III, обнаруживает координационное число 4 и образует разнолигандный комплекс, в котором реагент выступает как трехдентатный лиганд [22].

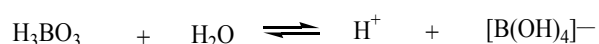


Способность борной кислоты образовывать с кислородсодержащими лигандами комплексные соединения давно известна. Установлено, что в этом случае образуется комплексная кислота, отличающаяся значительно большей силой (становится возможным ее алкалиметри-

© Казакова Т.А., 2012.

ческое титрование) [9]. При взаимодействии борной кислоты с полиолами [11], бор переходит в тетракоординированное состояние, это даёт возможность предположить повышение его реакционной способности, например, в фотометрических реакциях. Известно, что при взаимодействии  $H_3BO_3$  с маннитом или другими полиолами образуются комплексы, характеризующиеся значительным увеличением электропроводности (ЭП) раствора, его кислотности и изменением удельного вращения. Другие многоатомные спирты при взаимодействии с борной кислотой также обнаруживают повышение ЭП. Величина его зависит от пространственного расположения гидроксигрупп. Это особенно ярко проявляется в случае циклических диолов. Введение в раствор  $H_3BO_3$  цис-циклопентандиола-1,2 и его производных приводит к значительному повышению ЭП, тогда как соответствующие транс-изомеры к изменению ЭП раствора не приводят [9].

Увеличение электропроводности раствора  $H_3BO_3$  в присутствии полиолов можно объяснить только образованием в смеси борполиолов или тетрагидроборат-анионов. Известно, что в растворе  $H_3BO_3$  имеет место равновесие между три- и тетра-координированными атомами бора:

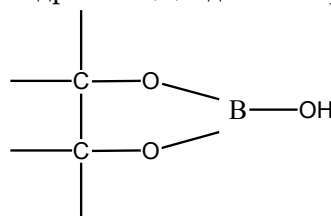


которое в общем случае сильно сдвинуто влево. Так, в спирановых комплексах с полиолами атом бора тетра-координирован (например, К-соль дипирокатехинборной кислоты). Эти комплексные соединения могут образовываться только при условии, что две рядом стоящие гидроксигруппы находятся друг от друга на расстоянии, позволяющем четырём ковалентным связям атома бора с наименьшим напряжением образовывать между собой углы близкими к  $109^\circ$  [5]. Вычислено, что это расстояние должно быть не менее 0,242 нм. Наличие угла  $109^\circ 28'$  в группировке  $B(OH)_4^-$  и её тетраэдрическая структура подтверждены рентгенографическими исследованиями структуры соединений бора [5]. Это позволило

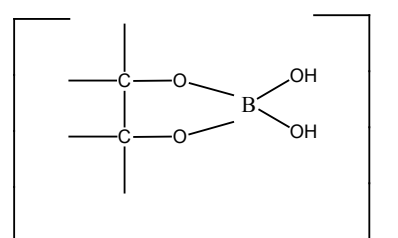
объяснить, почему циклополиолы практически не изменяют электропроводность раствора  $H_3BO_3$ , где соседние гидроксигруппы находятся в транс-положении [3]. В цис- $\alpha$ -циклопентандиоле и его замещенных расположении гидроксигрупп благоприятно для образования боратных комплексов, поскольку гидроксигруппы расположены по одну сторону плоскости углеродного кольца [9].

С помощью методов спектроскопии ЯМР [1, 6, 15], потенциометрии [12, 14, 21], ИК-спектроскопии [7], флуоресценции [16], кристаллооптического анализа, термического разложения [2], показано, что при взаимодействии  $H_3BO_3$  с полиолами образуются следующие соединения:

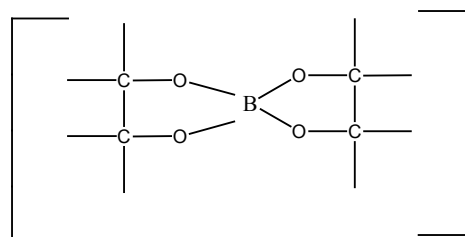
2-гидрокси-1,3,2-диоксборолидин



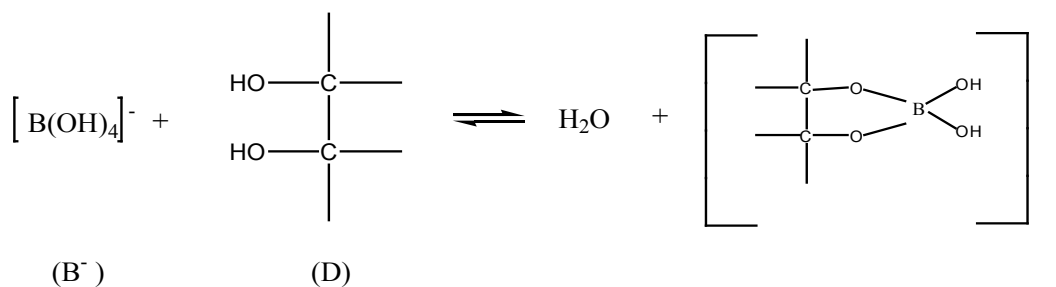
2,2-диокси-1,3,2-диоксборолидин



1,4,6,9-оксо[4,4]боран

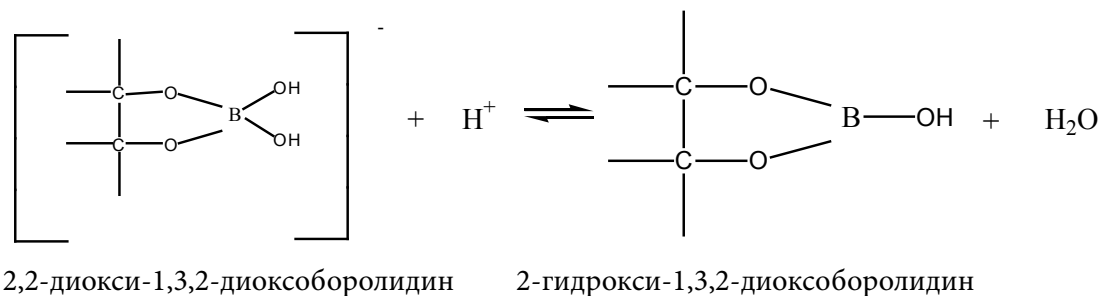
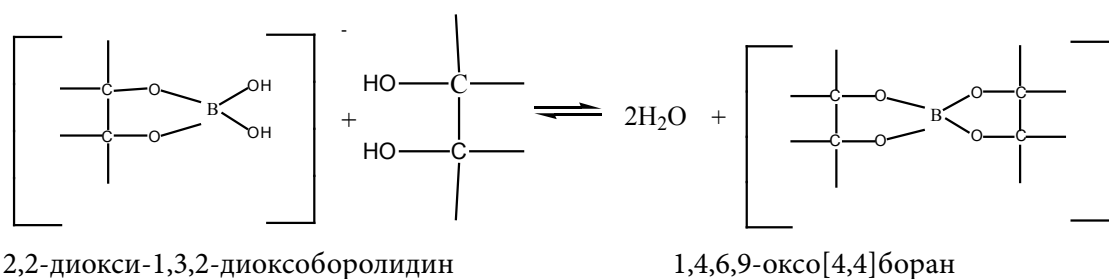


В растворах смесей полиолов и борной кислоты или боратов могут иметь место следующие равновесия:



2,2-диокси-1,3,2-диоксоборолидин

И далее:



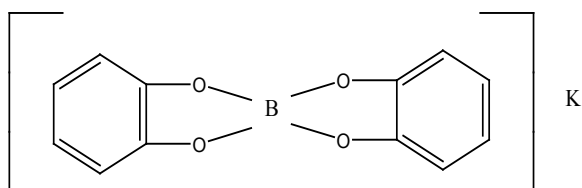
В [11] по отклонению от аддитивности удельной электропроводности раствора и угла вращения плоскости поляризации света определены константы ионизации комплексов (табл. 1).

Таблица 1

**Величины констант ионизации комплексных кислот, образуемых  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с полиолами**

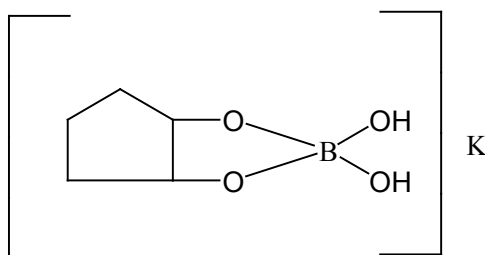
Полиол	Величина $K_{\text{ион}}$ комплексной кислоты
Этиленгликоль	$5,7 \cdot 10^{-9}$
Глицерин	$1,04 \cdot 10^{-7}$
d-маннит	$4,47 \cdot 10^{-6}$
d-сорбит	$1,54 \cdot 10^{-5}$

В этой же работе были оценены соотношения компонентов бор : полиол, используя величину отклонения аддитивности удельной электропроводности (суммарные концентрации составляли 0,5 и 0,25 М), соотношение компонентов полиол :  $\text{H}_3\text{BO}_3$  составило 2:1, (d-сорбит, d-маннит, ксилит) и 1:1 и 2:1 (дульцит). Основным доказательством существования показанных выше соединений является синтез дидиолборатов [8, 13, 19, 20], например К-соли дипирокатехинборной кислоты [3].



К-соль дипирокатехинборной кислоты

Также является доказательством выделение из водных растворов в сильнощелочной среде солей 2,2-диокси-1,3,2-диоксоборолитина [10], например, К-соль цис-циклопентандиолборной кислоты [18]:



К-соль цис-циклопентандиолборной кислоты

Как видно из приведённой выше литературы, взаимодействие  $H_3BO_3$  с полиолами неоднократно изучалось. Тем не менее, полученные результаты не дают полной картины взаимодействия  $H_3BO_3$  с полиолами в растворе. О величинах констант ионизации борполиольных соединений имеются лишь отрывочные сведения. К тому же, определение этих констант, как и соотношения  $H_3BO_3$  : полиол, выполнялось при достаточно высоких концентрациях  $H_3BO_3$ . В то же время в [4] показано, что в растворах борной кислоты при концентрациях ее  $> 0,025$  М образуются полиборные кислоты. Это обстоятельство необходимо учитывать, но им, как правило, пренебрегают.

Результаты приведенных выше исследований выделенных твердых соединений также не могут являться доказательством наличия комплексов в водном растворе. Известно, что в твердых соединениях как и в растворах

щелочных сред, реализуются только тетраэдрические структуры бора. В разбавленных же водных средах ( $< 0,1$  М) бор трёхкоординирован [17]. Поэтому спектры ЯМР, полученные в работах [1, 6, 15], также не могут служить прямым доказательством структуры борполиольных комплексов с их концентрациями в водных растворах ниже 0,1М. О существовании бора в водных растворах концентрации  $10^{-4} - 10^{-5}$  М сведений недостаточно и необходимо дальнейшее их изучение, поскольку, возможно, именно такие концентрации необходимы для перевода бора в тетракоординированное состояние и повышение его реакционной способности, например, в фотометрических реакциях.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Алекперов Э.Р. Комплексообразование бора с ароматическими оксиаминами // 5 Всес. совещ. по химии невод. растворов неорганич. комплексов. Труды конференции. Ростов. 1985. 93 с.
2. Берниязова Д.Г., Калачёва В.Г., Шварц Е.М., Витол И.М., Скориков С.Н., Леонов И.Д. Бис(манделято)бораты металлов // ЖНХ. Т. 32. 1987. 1543-1546 с.
3. Кисельгоф Г.В., Архангельский Л.К., Бочкова Н.А., Лаврова Н.К., Королькова С.В., Скороходов С.С., Степанов В.В. Взаимодействие борной кислоты с гидроксилсодержащими соединениями // Ион. обмен и ионометрия. Т. 5. 1986. 80-89 с.
4. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. 2 часть. М.: Изд. Мир, 1969. 496 с.
5. Кузнецов В.В. Синтез, конформационный анализ и химические превращения циклических борных эфиров диолов и аминокспиртов: Дисс. ... док. хим. наук. Уфа. 2002. 325 с.
6. Кукушкина М.Л., Цуркан А.И., Шапетько Н.Н., Аринич Л.В. Электронное строение и аминирование борных комплексов аминами и оксиантрахинонов // Химия и технол. орган. красителей и промежуточных продуктов / Труды конференции. Ленинград, 1985. 10-11 с.
7. Кьеу Хак Туан. Электронные спектры поглощения и устойчивость борсодержащих органических комплексов в растворах // Вестник Белорус. ун-та. сер. 1. № 1. 1985. 12-15 с.
8. Федина А.В., Ямпольский Л.М., Федина Г.П. Образование малопрочных эфиров борной кислоты с производными триоксифлуорена в водной

- щелочной среде / Курск. гос. пед. ин-т. Курск, 1986. 21 с. – Деп. в ОНИИТЭхим 06.03.86. № 348-хп.
9. Шварц Е.М. Взаимодействие борной кислоты со спиртами и оксикислотами. Рига: Зинатне, 1990. 197 с.
  10. Шварц Е.М., Витола И.М., Грундштейн В.В. 0-Метилолятофенолятодигидроксоборат стронция // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. № 5. 1986. 534-536 с.
  11. Шварц Е.М., Игнаш Р.Т., Белоусова Р.Г. Взаимодействие полиолов с борной кислотой и моноборатом натрия // ЖОХ. Т. 75. 2005. 1768-1774 с.
  12. Шварц Е.М., Камарс А.Э. Изучение комплексообразования в системах борная кислота – гидроксид натрия – вода методом спектроскопии ЯМР // ЖОХ. Т. 67. 1997. 735-738 с.
  13. Шварц Е.М., Сагуленко В.С., Калачёва В.Г. Комплексные соединения борной кислоты с пирокатехином и его производными / Ин-т химии нефти и природ. Солей АН КазССР. Гурьев, 1986. 34 с. – Деп. в ВИНТИ 13.01.86. №278 – В.
  14. Aruga R. Borate-polyol complexes in aqueous solution. Determination of enthalpies by thermometric titrimetry. // Talanta. Vol. 32. № 6. 1985. 517-519 p.
  15. Bell C.F., Beauchamp R.D., Short E.L. Borate complexation with pentitols a study by <sup>11</sup>B-N. M. R. spectroscopy and MNDO semi-empirical LCAO-MO calculations // Carbohydr. Res. Vol. 185. № 1. 1989. 39-50 p.
  16. Ilge H.D., Fabler D., Hartmann H. Zum Absorptions-, Fluoreszenz und Isomerisierungsverhalten styrylsubstituierter 1,3-Diceto-borate // Vol. 24. № 8. 1984. 292-293 S.
  17. Ishibara K., Nagasava A., Imemoto K., Ito H., Saito K. Inorg // Chem. Vol. 33. № 17. 1994. 3811-3816 p.
  18. Paul A. Sienkiewicz, David C. Roberts. Chemical affinity systems – 1: pH dependence of boronic acid – diol affinity in aqueous solution. // Journal of inorganic and Nuclear Chemistry. Vol. 42. 1980. 1559-1575 p.
  19. Singh Yash Pal, Rai A.K. Synthesis and structural elucidation of some new heterocyclic  $\beta$ -diketone derivatives of boron // Polyhedron. Vol. 3. № 8. 1984. 929-937 p.
  20. Singh Yash Pal, Rai A.K. Synthesis, reactions and characterization of some new  $\beta$ -ketoester borooacetates // Proc. Indian Acad. Sci. Vol. 93. № 2. 1984. 177-182 p.
  21. Verchere J. F. Mesure pH-metrique de la constante de stabilite d'un complexe borate-mannitol // Bull. Union Phys. Vol. 80. № 684. 1986. 871-879 p.
  22. Zaijun L., Zhu Z., Jan T. // Anal. Chim. Acta. Vol. 402. № 4. 1999. 253-256 p.