

Примаченко С.В.

асистент,

Національний авіаційний університет

Максін В.І.

доктор хімічних наук, професор,

Національний університет біоресурсів і природокористування України

ВИВЧЕННЯ ПРОДУКТІВ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗУ БОРВМІСНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ МАНІТУ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Останнім часом, у зв'язку з інтенсифікацією господарської діяльності на території України [1] цікавість до нових борвмісних добрив суттєво збільшилась [2]. Так, боретаноламін має високу розчинність, великий питомий вміст бору, який знаходиться у формі, що теоретично покращує його засвоєння, вважається на сьогоднішній день одними з найпоширеніших борвмісних добрив нового покоління [3].

З хімічної точки зору триосновна борна кислота є слабкою але достатньо реакційно здатною. Вона утворює етери з одно-, двох-, трьох- і багатоатомними спиртами, реагує з органічними кислотами. Утворення продуктів взаємодії відбувається з відщепленням молекул води, тому синтез у розчині проводять в умовах її виділення або концентрованою сірчаною кислотою або відгонкою [4].

У світі вищезгаданого цікавим є питання одержання нових борвмісних сполук у твердому стані і дослідження їх структури, та застосування продуктів реакції у якості борвмісних добрив.

В даній роботі ми спробували відійти від традиційного синтезу композиції у розчині, з використанням сірчаної кислоти, у якості агента, що може зв'язувати воду, і перейти до твердофазного синтезу у вигляді розплавів. У якості аналізованих сполук були обрані етери борної кислоти з манітом (органічним багатоатомним спиртаом). Зразки досліджували на методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри таблетованих зразків отримали на приладі Perkin Elmer Spectrum one FT-IR Spectrometer (300-4000 cm^{-1}). Суміш, в співвідношенні 1 мг речовини на 200 мг KBr пресували під тиском 7 т/см² впродовж 30 с. Аналізу піддалися наступні речовини: борна кислота, маніт, механічна суміш борної кислоти та маніту, продукт реакції борної кислоти та маніту у співвідношенні 1:1, продукт реакції борної кислоти та маніту у співвідношенні 2:1, продукт реакції борної кислоти, маніту та безводного купрум (II) сульфату у співвідношенні 1:1:1, продукт реакції борної кислоти, маніту та безводного купрум (II) сульфату, у співвідношенні 2:1:1.

Вихідний ІЧ-спектр борної кислоти та D-маніту, взятий з <http://sdfs.db.aist.go.jp/> і має наступні характерні смуги поглинання (с.п), що позначені на рис.1-4 суцільною лінією (борна кислота) та пунктирною лінією (маніт): **H₃BO₃: ІЧ-спектр** 3500 осш (ν , OH в воді), 3212 (ν , OH в B-O-H), 2270, 1642 (δ OH в воді), 1480, 771 (δ OH в B-O-H), 1419, 1198, 639, 539 (δ O-B-O).

D-манітол (маніт): ІЧ-спектр: 3399 та 3286 осш (ν , OH), 2986, 2942, 2964 (ν , C–H в CH_2 , CH), 1460 (δ C–H в CH_2), 1420 (δ O–H в CH_2), 1376 – 1296 (δ C–H в CH_2 , CH), 1260 – 970 (δ C–O в CH_2 , 1105, в CHOH, 1051 в CH_2OH)

Борна кислота +D-маніт механічна суміш: ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3541 – 3300 (ν , OH в воді та D-маніт), 2980 – 2920 (ν , C–H в CH_2 , CH), 2270 (H_3BO_3), 1639 (δ O–H в H_2O) 1474, 771 (δ C–H в CH_2 та δ B–O–H в H_3BO_3), 1412 (δ O–H в CH_2), 1198 (δ B–O–H, в H_3BO_3), 1073, – 1296 (δ C–H в CH_2 , CHOH), 1260 – 970 (δ C–O в CH_2 , 1105, в CHOH, 1051 в CH_2OH)

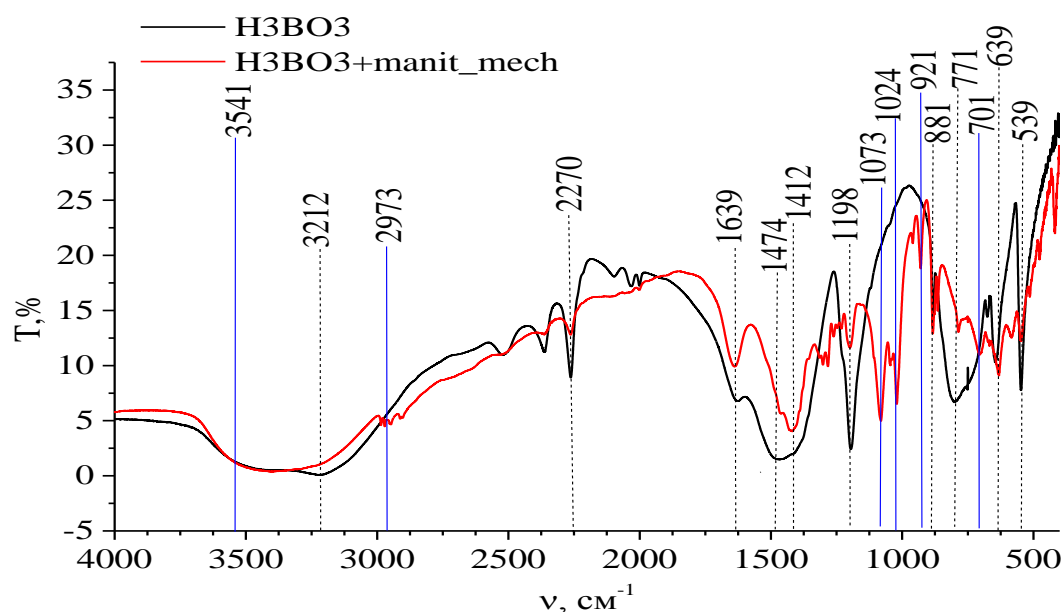


Рис. 1. Порівняння ІЧ-спектру борної кислоти та механічної суміші борної кислоти та маніту

Присутні с.п. при 1198, 1474 та 2270 cm^{-1} характерні для борної кислоти, разом з тим не ідентифікуються с.п. при 3212 cm^{-1} , що відповідають валентному коливанню гідроксильних груп у борній кислоті. Очевидно, що остання с.п. не проявляється внаслідок перекривання O–H коливань води та маніту.

Борна кислота + D-маніт. Співвідношення 2:1. Продукт реакції. ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3541 – 3300 (ν , OH в воді та D-маніт), 2980 – 2920 (ν , C–H в CH_2 , CH), 2270 (δ , H_3BO_3), 1639 (δ O–H в H_2O) 1464, 1432 (δ C–H в CH_2 та δ B–O–H в H_3BO_3), 1407 (δ O–H в CH_2), 1198 (δ B–O–H, в H_3BO_3), 1073, – 1296 (δ C–H в CH_2 , CHOH), 1260 – 970 (δ C–O в CH_2 , 1105, в CHOH, 1051 в CH_2OH), 881 (δ B–O, в H_3BO_3), 639 (δ O–B– в H_3BO_3).

На відміну від механічної суміші зразок «Борна кислота +D-маніт» не містить ряду с.п., характерних для обох компонентів, які змішувались. Спостерігається зникнення ряду с.п., що відповідають коливанням B–O–H та C–O–H, наприклад, 2270, 1196, 1084, 1017, 921, 865 cm^{-1} . Замість цього спостерігається утворення додатково с.п. при 1430, 1359, 1323, 1076, 957, 825, 709, 680 cm^{-1} . Вірогідно, у даному випадку відбувається утворення комплексу маніту та борної кислоти.

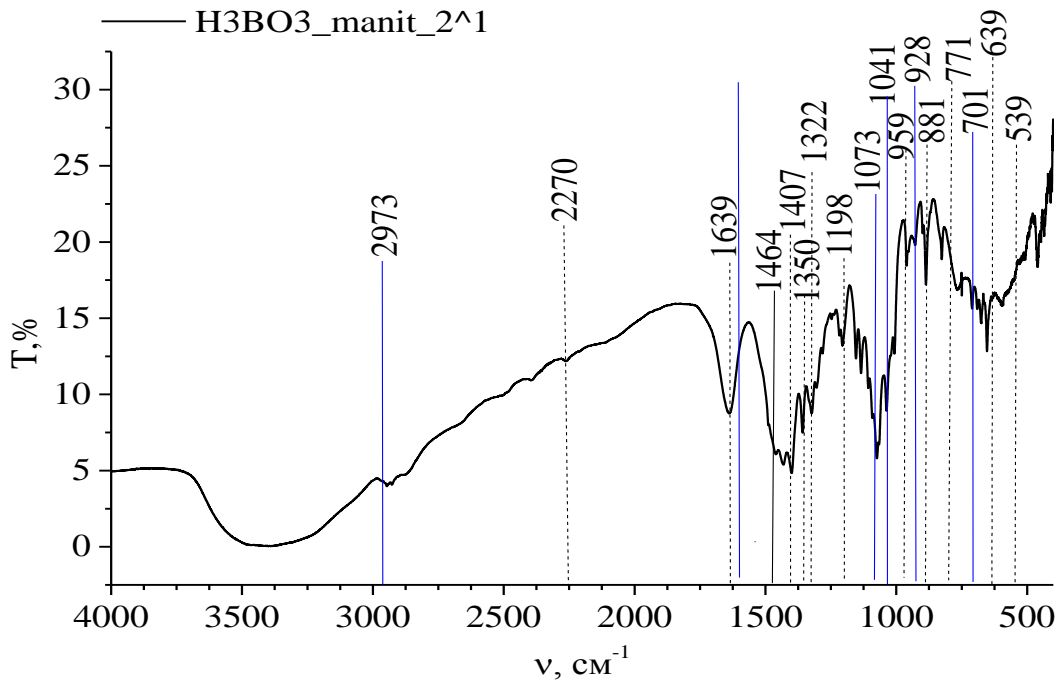


Рис. 2. ІЧ-спектр продукту взаємодії борної кислоти та маніту в співвідношенні 2:1

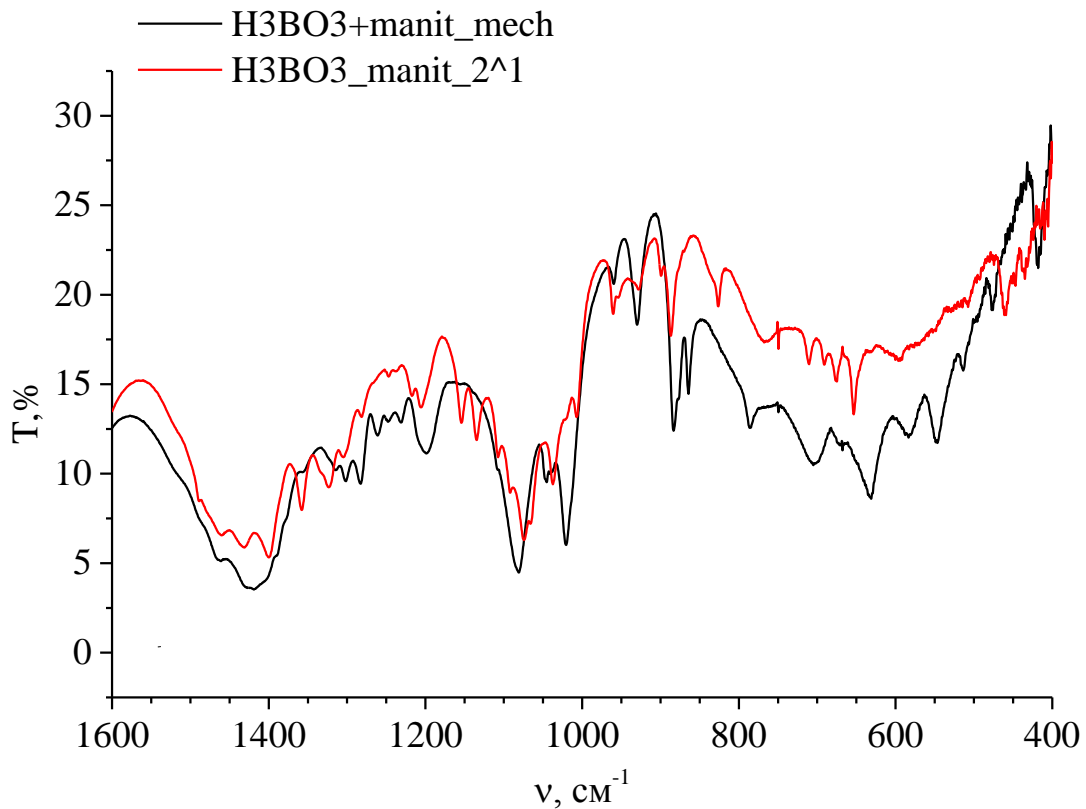


Рис. 3. Порівняння ІЧ-спектрів механічної суміші борної кислоти та маніту з продукту взаємодії борної кислоти та маніту в співвідношенні 2:1

Борна кислота + D-маніт + CuSO_4 . Співвідношення 1:1:1. Продукт реакції: ІЧ-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3541 – 3300 (ν , OH в воді та D-маніт), 2980 – 2920

(ν , C–H в CH_2 , CH), 2270 (δ , H_3BO_3), 1639 (δ O–H в H_2O) 1474, 771 (δ C–H в CH_2 та δ B–O–H в H_3BO_3), 1412, 1360, 1314 (δ O–H в CH_2), 1198 (δ B–O–H, в H_3BO_3), 1073 – 1296 (δ C–H в CH_2 , CHOH), 1260 – 970 (δ C–O в CH_2 , 1105, в CHOH, 1051 в CH_2OH)

Борна кислота + D–маніт + CuSO_4 . Співвідношення 1:1:1. Продукт реакції: ІЧ–спектр (КВГ, ν , cm^{-1}): 3541 – 3300 (ν , OH в воді та D–маніт), 2980 – 2920 (ν , C–H в CH_2 , CH), 2270 (δ , H_3BO_3), 1639 (δ O–H в H_2O) 1474, 771 (δ C–H в CH_2 та δ B–O–H в H_3BO_3), 1412, 1360, 1314 (δ O–H в CH_2), 1198 (δ B–O–H, в H_3BO_3), 1073, – 1296 (δ C–H в CH_2 , CHOH), 1260 – 970 (δ C–O в CH_2 , 1105, в CHOH, 1051 в CH_2OH).

Утворення комплексу відбувається й у випадку додавання до реакційної суміші безводного купрум (II) сульфату. Про проходження реакції свідчить зменшення або зникнення с.п. при 1360, 2270, 1314, 831, 458 cm^{-1} в порівнянні зі спектром механічної суміші. Разом з тим с.п. при 548 cm^{-1} спостерігається при збільшенні вмісту борної кислоти.

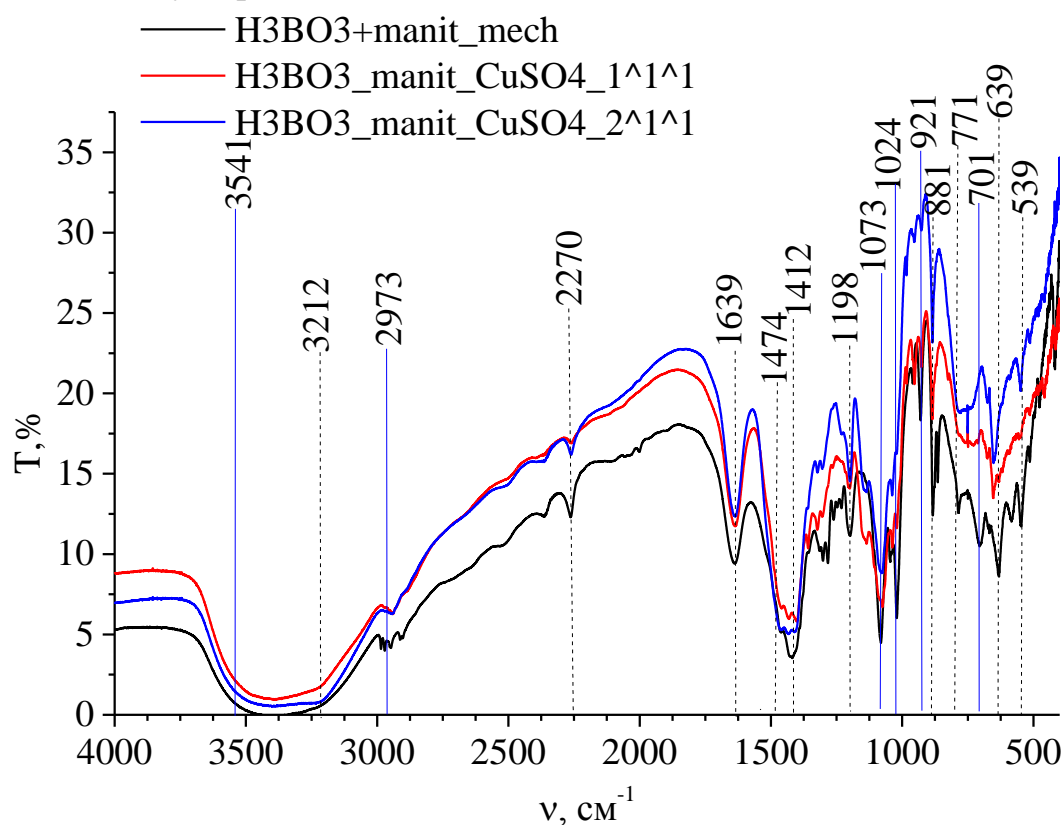


Рис. 4. Порівняння ІЧ-спектрів механічної суміші борної кислоти та маніту з продукту взаємодії борної кислоти, маніту та купрум (II) сульфату в співвідношеннях 1:1:1 та 2:1:1

Наявність трьох реакційних центрів в молекулі борної кислоти і шести в органічному спирті манітолі – роблять оптимальні мольні співвідношення реагентів невизначеними, що утруднює ідентифікацію продукту реакції. Зміна інтенсивності коливань зв'язків, встановлена методом ІЧ-спектроскопії, свідчить про відщеплення молекул води та перерозподіл хімічних зв'язків

Встановлення структури продуктів реакції та оптимізація умов синтезу потребують подальшого дослідження.

Список використаних джерел:

1. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua> Виробництво основних сільськогосподарських культур у 2016 році¹ (дата звернення: 18.04.2017).
2. URL: <http://pni.com.ua/optimizatsiya-zhivlennya/mineralne-zhivlennya/bor/> (дата звернення: 18.04.2017).
3. Шевченко Т. В. Продуктивність буряків цукрових різних біологічних форм залежно від показників позакореневого застосування добрив і фунгіцидів при хворобі листового апарату : дис. канд. с.-г. наук : 06.01.09 / Шевченко Тамара Василівна – Київ, 2016. – 175 с.
4. Немодрук А. А. Аналитическая химия бора / А. А. Немодрук, З. К. Каралова. – Москва: Наука, 1964. – 282 с.