

УДК 620.197.7  
DOI 10.17513/snt.39822

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ БОРА В КАЧЕСТВЕ ПРОПИТОЧНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Тютрина С.В., Мясникова Н.В., Корнеева Л.А.

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

В последнее время остро встал вопрос о синтезе новых пропиточных материалов для защиты от био- и огнеразрушений, обладающих экологической безопасностью и выраженными биоцидными свойствами. В качестве материалов нового поколения предлагаются комплексные соединения на основе борной и лимонной кислот, входящих во внутреннюю сферу комплекса и аминокислоты L- $\alpha$  – глицин и гуанидин в качестве катионов внешней сферы. Были синтезированы и изучены два соединения, являющиеся аналогами: дигидратоборат глициния и дигидратоборат гуанидиния. Проведено сравнение физико-химических свойств аналогов как материалов, используемых в качестве пропитки изделий из древесины. Методика синтеза соединений на основе ацидокомплексов бора была усовершенствована с целью достижения более высокого выхода продукта. Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии изучено влияние катионов глициния и гуанидиния, образующих внешнюю сферу соединений, на физико-химические, огнезащитные и биоцидные свойства комплексов, определены плотности соединений. Доказано, что процесс термической деструкции дигидратобората глициния начинается в диапазоне более низких температур (145–210°C), чем при деструкции его аналога дигидратобората гуанидиния, что является важным показателем для пропиточных материалов. Разложение комплексов сопровождается выбросом летучих продуктов CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO и H<sub>2</sub>O, усиливающих проявление огнезащитных характеристик органо-неорганических комплексных соединений. Имеющаяся биоцидная активность ацидокомплексов бора по отношению к широкому спектру грамположительных и грамотрицательных бактерий также является важной характеристикой соединений, применяемых в качестве пропиточного материала древесины. Наличие физико-химических характеристик: термическое разложение при низких температурах, большой выброс негорючих газов, высокая биоцидная активность, простой метод синтеза и хорошая растворимость в воде позволяют использовать комплексные соли в качестве экологически безопасного пропиточного материала для защиты деревянных конструкций от био- и огнеразрушений.

**Ключевые слова:** дигидратоборат глициния, дигидратоборат гуанидиния, ИК-спектроскопия, огнезащита, термогравиметрия, биоцидная активность

## THE USE OF BORON ACID COMPLEXES AS AN IMPREGNATING MATERIAL FOR WOOD STRUCTURES

Tyutrina S.V., Myasnikova N.V., Korneeva L.A.

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

Recently, the issue of the synthesis of new impregnating materials for protection against bio- and fire damage, with environmental safety and pronounced biocidal properties, has become acute. Complex compounds based on boric and citric acids included in the inner sphere of the complex and amino acids L- $\alpha$  - glycine and guanidine as cations of the outer sphere are offered as new generation materials. Two compounds that are analogs have been synthesized and studied: glycinium dicitrate borate and guanidinium dicitrate borate. The physicochemical properties of analogues as materials used as impregnation of wood products are compared. The method of synthesis of compounds based on boron acid complexes has been improved in order to achieve a higher yield of the product. The influence of glycinium and guanidinium cations forming the outer sphere of compounds on the physicochemical, flame-retardant and biocidal properties of complexes was studied by thermogravimetry, differential scanning calorimetry and IR spectroscopy, and the densities of compounds were determined. It is proved that the process of thermal destruction of glycinium dicitrate borate begins in a range of lower temperatures (145-2100C) than with the destruction of its analogue guanidinium dicitrate borate, which is an important indicator for impregnating materials. The decomposition of the complexes is accompanied by the release of volatile products CO<sub>2</sub> NH<sub>3</sub>, CO and H<sub>2</sub>O, which enhance the manifestation of flame-retardant characteristics of organo-inorganic complex compounds. The available biocidal activity of boron acid complexes in relation to a wide range of gram-positive and gram-negative bacteria is also an important characteristic of compounds used as an impregnating material of wood. The presence of physico-chemical characteristics: thermal decomposition at low temperatures, a large release of non-flammable gases, high biocidal activity, a simple synthesis method and good solubility in water allows the use of complex salts as an environmentally safe impregnating material to protect against bio- and fire damage of wooden structures.

**Keywords:** wisteria dicitrate borate, guanidinium dicitrate borate, IR spectroscopy, thermogravimetry, fire protection, biocidal activity

Проблема поиска новых экологически чистых материалов, используемых в качестве пропиточных средств для обработки конструкций из древесины, является актуальной. Применяемые соединения должны обладать одновременно биоцидными свойствами, быть устойчивыми к огнеразрушению, а также являться безопасными для человека. В качестве одного из вариантов решения поставленной задачи нами предлагается использовать комплексы на основе тетракоординированного бора с антимикробным действием. Предлагаемые координационные соединения содержат борную и лимонную кислоты, которые активно используются в синтезе соединений с широким спектром биоцидного и фунгицидного действия [1]. Производные дицитратобората – анионные соли, содержащие производные  $\alpha$ -аминокислот – ранее не изучались. Наличие аминокислот гуанидина и L- $\alpha$ -глицина в качестве катионов внешней сферы комплексов дицитратобората глициния и дицитратобората гуанидиния соответственно определяет не только научный и практический интерес, но и позволит объяснить наличие дополнительной устойчивости к огнеразрушению изделий, обработанных представленными солями. Целью работы является сравнение физико-химических и биоцидных свойств дицитратобората глициния с его ранее полученным аналогом, дицитратоборатом гуанидиния, как антипириновых пропиточных материалов с биоцидной активностью.

#### Материалы и методы исследования

Получение продукта на основе тетракоординированного бора проводили с использованием борной кислоты, L- $\alpha$ -глицина (аминоуксусной кислоты), безводной лимонной кислоты. Методика получения дицитратобората гуанидиния описана в [2]. Данная методика была усовершенствована авторами, что способствовало получению более высокого выхода продукта. Особенностью методики является медленное растворение борной и лимонной кислот в определенном объеме воды (примерно 40 мл) на водяной бане, поддерживающей температуру 50–60°C и с работающей магнитной мешалкой для постоянного перемешивания раствора. Соотношение исходных продуктов должно составлять в молярном соотношении 1:2:1. Кристаллизация проходила в течение двух суток, полученные кристаллы дилимоноборной кислоты повторно растворяли для перекристаллизации, их обязательно нужно промывать на первом этапе маточным раствором, затем использовать дистиллированную воду и окончательно

просушить осадок этиловым эфиром. Кристаллический осадок дилимоноборной кислоты растворяли в 30 мл дистиллированной воды и к охлажденному раствору добавляли глицин. Осадок дицитратобората глициния зреет в течение 6–7 дней и представляет собой крупные белые кристаллы, растворимые в воде при интенсивном перемешивании. Кристаллы отделяли от исходного раствора фильтрованием, в воронке Бюхнера промывали спиртом и высушивали эфиром. Выход продукта составил 88,9%.

Определение плотности дицитратобората глициния проводили по методике выполнения измерений МИ 00200851-313-2007 «Определение плотности гидростатическим методом по изооктану» на автоматическом пикнометре Assu Pic 1340 (Micrometrics) при температуре 220°C, время анализа 2–3 мин. ИК-спектр регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTIR - 8400s (Shimadzu) с использованием спектрометра с преобразованием Фурье Nicolet IR200 (Thermo Scientific) с использованием приставки внутреннего отражения. Разрешение составляло 4 см<sup>-1</sup>, количество сканирований – 20.

Исследования свойств термической деструкции дицитратобората глициния дицитратобората гуанидиния проводились на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA-449 F1Jupiter в диапазоне температур 20–950°C в среде с чистым аргоном. Проведены исследования комплексных соединений бора на биоцидную и фунгицидную активность. Для определения антимикробной активности глициницитрата бора в качестве тест-культур использовали следующие микроорганизмы: грамположительные бактерии *Bacillus subtilis* ATSS 6633, *pumilus* NCTC 8241, *Bacillus mycoides* 537, *Micrococcus Luteus* NCTC 8340, мезентероид лейкоцитов ВКПМ В-4177, золотистый стафилококк Inna 00761, золотистый стафилококк FDA 209P, микобактерия smegmatis ВКПМ Ac 1339, микобактерия smegmatis mc2 155, грамотрицательные бактерии - *Escherichia coli* ATS 25922, синегнойная палочка ATCC 27853, *Camamonas Terrigena* ВКПМ b-7571 и грибы - *Aspergillus* нигерийский Ina 00760, сахаромицеты – RIA 259. Антимикробную активность водных растворов бора дицитрата глицина определяли методом диффузии в агар.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Для получения кристаллического осадка диглициноборной кислоты были выбраны пересыщенные растворы борной и аминоксусной кислот, что позволило получить

метастабильную систему с определенной фазой индукции кристаллизации. Цвиттер-ион глицина  ${}^+H_3NCH_2COO^-$  может взаимодействовать только с одной молекулой воды. Отсутствие оптической активности особенно характерно для L- $\alpha$ -глицина, это явление способствует полному сочетанию самой молекулы с ее зеркальным отображением при любой комбинации вращений и перемещений в трехмерном пространстве. Это свойство влияет на процесс растворения сложного соединения в воде, усиливая процесс диссоциации. Образование положительного заряда иона глицина происходит за счет акцепторных свойств аминогруппы и проявляется в кислой среде [3], поэтому в качестве промежуточного продукта целесообразно использовать дилимоноборную кислоту. Плотности ацидокомплексов бора измеряли в двух средах для получения более точного результата. Плотность дицитратобората глициния по гелию составила 1,66 г/см<sup>3</sup>, по изооктану – 1,62 г/см<sup>3</sup>. Плотность ранее синтезированного комплексного соединения дицитратобората гуанидиния по гелию составляет 1,29 г/см<sup>3</sup>, по изооктану – 1,28 г/см<sup>3</sup>.

Результаты антимикробной активности комплексных соединений в сравнении представлены в таблице.

Проведение термических исследований позволило определить момент термической деструкции молекул, при которой наблюда-

ется максимальный выход негорючих продуктов в газовой фазе. Результаты разложения дицитратобората гуанидиния показаны на рис. 1.

Анализ кривых термической деструкции доказал достаточную термостойкость соединения до 220°C, комплекс не содержит в своем составе кристаллизационную воду. Появление эндотермического пика в диапазоне 220–252°C указывает на начало разложения лиганда, которое приводит к образованию летучего NH<sub>3</sub> в достаточном количестве. Дальнейшее повышение температуры до 270–280°C приводит к изменению структуры внутренней сферы, в частности наблюдается процесс декарбонирования и разрыв C–C связей в комплексном анионе. Разрушение структуры аниона сопровождается существенной потерей массы до 43%, результат регистрируется на дифференциальной колориметрической кривой в виде общего эндотермического минимума. После сравнения полученного результата с имеющимися данными [3] сделан вывод о полном соответствии механизма разрушения потерям по всем четырем алифатическим цепям. Последующий нагрев смеси выше 270°C необходим для полного обжига и сгорания оставшейся органической части молекулы.

Наличие экзотермических пиков при температурах 414, 567 и 851°C доказывает наличие молекул CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Минимальная подавляющая концентрация комплексных соединений бора на различные культуры микроорганизмов

Название культуры микроорганизма	Минимальная подавляющая концентрация, мкг/мл	
	Дицитратоборат гуанидиния	Дицитратоборат глициния
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	0,300	0,320
<i>Staphylococcus aureus</i> INA 00761	0,030	0,056
<i>Staphylococcus aureus</i> FDA 209P	0,08	0,074
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	–	0,90
<i>Bacillus pumilus</i> NCTC 8241	–	0,24
<i>Bacillus mycoides</i> 537	0,65	0,53
<i>Micrococcus luteus</i> NCTC 8340	0,3	0,26
<i>Leuconostoc mesenteroides</i> VKPM B-4177	0,04	0,04
<i>Mycobacterium smegmatis</i> VKPM Ac 1339	–	2,8
<i>Mycobacterium smegmatis</i> mc2 155	0,8	0,85
<i>Comamonas terrigena</i> VKPM B-7571	2,4	2,6
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	1,2	1,15
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> RIA 259	0,003	0,0028
<i>Aspergillus niger</i> INA 00760	0,03	0,03

Примечание: «–» – не проявляет биоцидную активность.

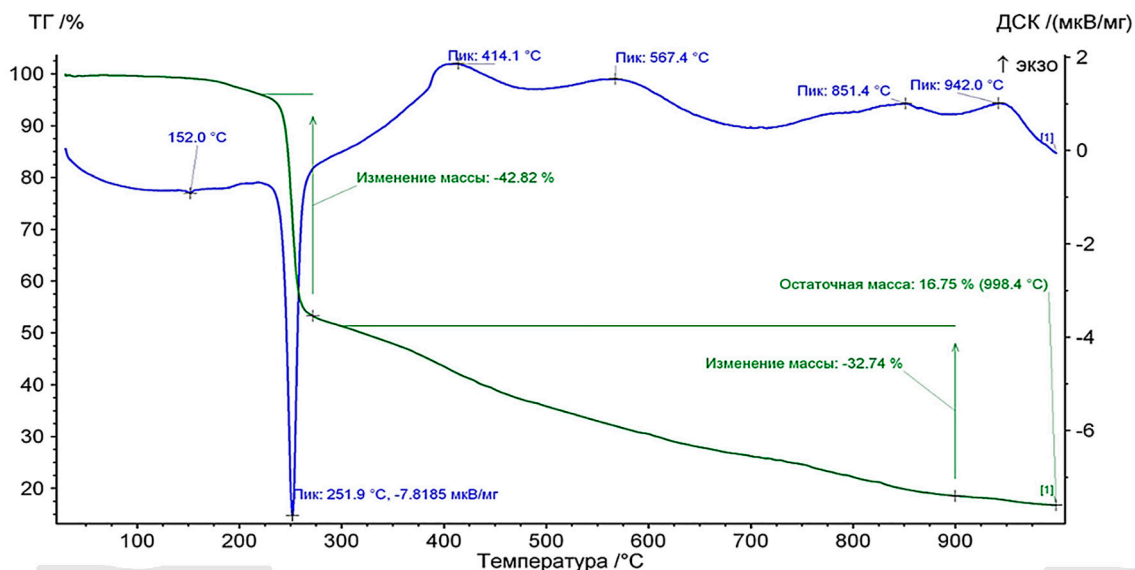


Рис. 1. Термограмма дицитратобората гуанидиния

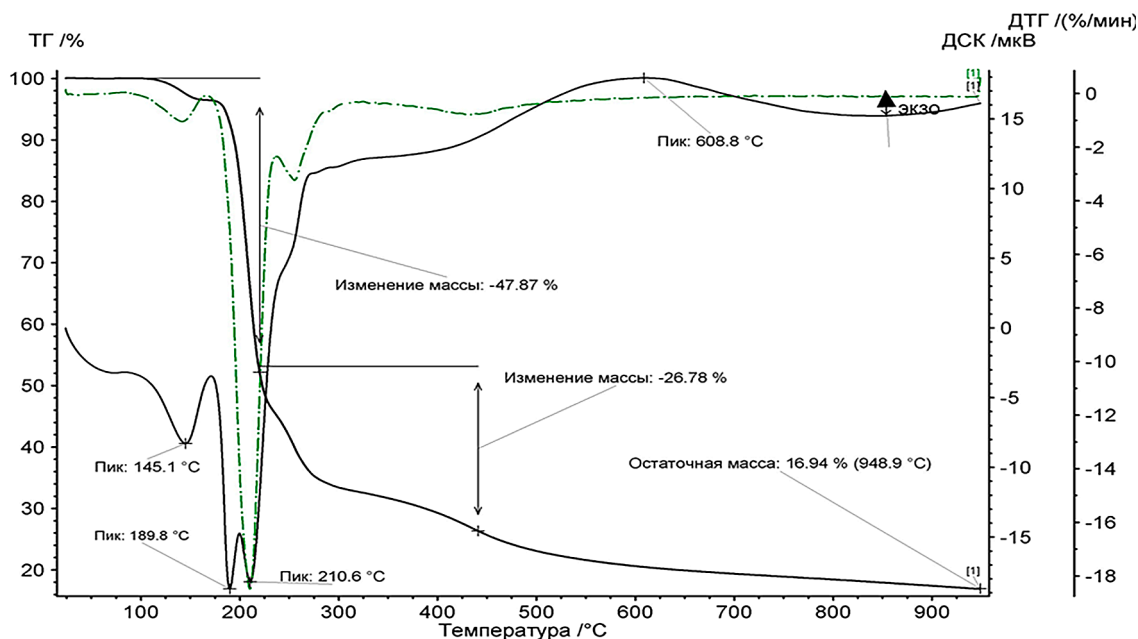


Рис. 2. Термограмма дицитратобората глициния

В газовой фазе, что способствует уменьшению массы продукта на 32%, дополнительно выделяется еще одна доля летучих молекул  $\text{NH}_3$ . Дальнейшее увеличение температуры до  $942^\circ\text{C}$  вызывает процесс гетерогенного окисления аммиака до  $\text{N}_2$  и оксидов азота, что доказывается наличием экзотермического пика в данной области температур. Остаточный вес после сжигания составил 16,75%, в остатке наблюдается оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Проведено термическое исследование аналога дицитратобората гуанидиния с це-

лю сравнительного анализа механизма протекания деструкции. Результаты термического разложения дицитратобората глициния показаны на рис. 2.

Первое отклонение кривой от результатов экстраполяции базовой линии наблюдается при температуре  $145^\circ\text{C}$ , что соответствует термическому разделению кристаллизационной воды, переходящей в газообразное состояние. Данный переход определяется эндотермическим эффектом, отсутствующим при разложении дицитратобората гуанидиния.

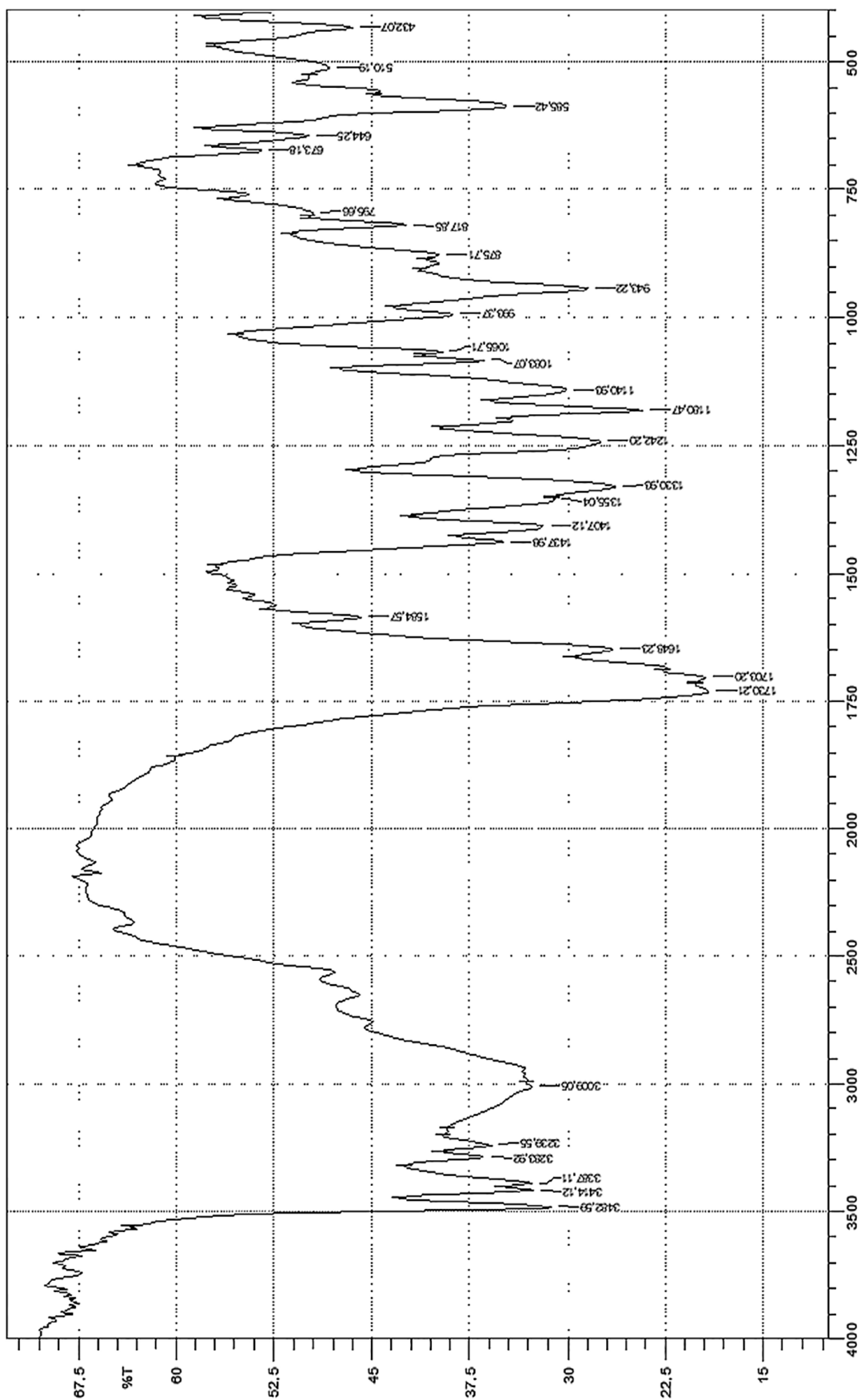


Рис. 3. Инфракрасные спектры пропускания дициратобората гуанидина

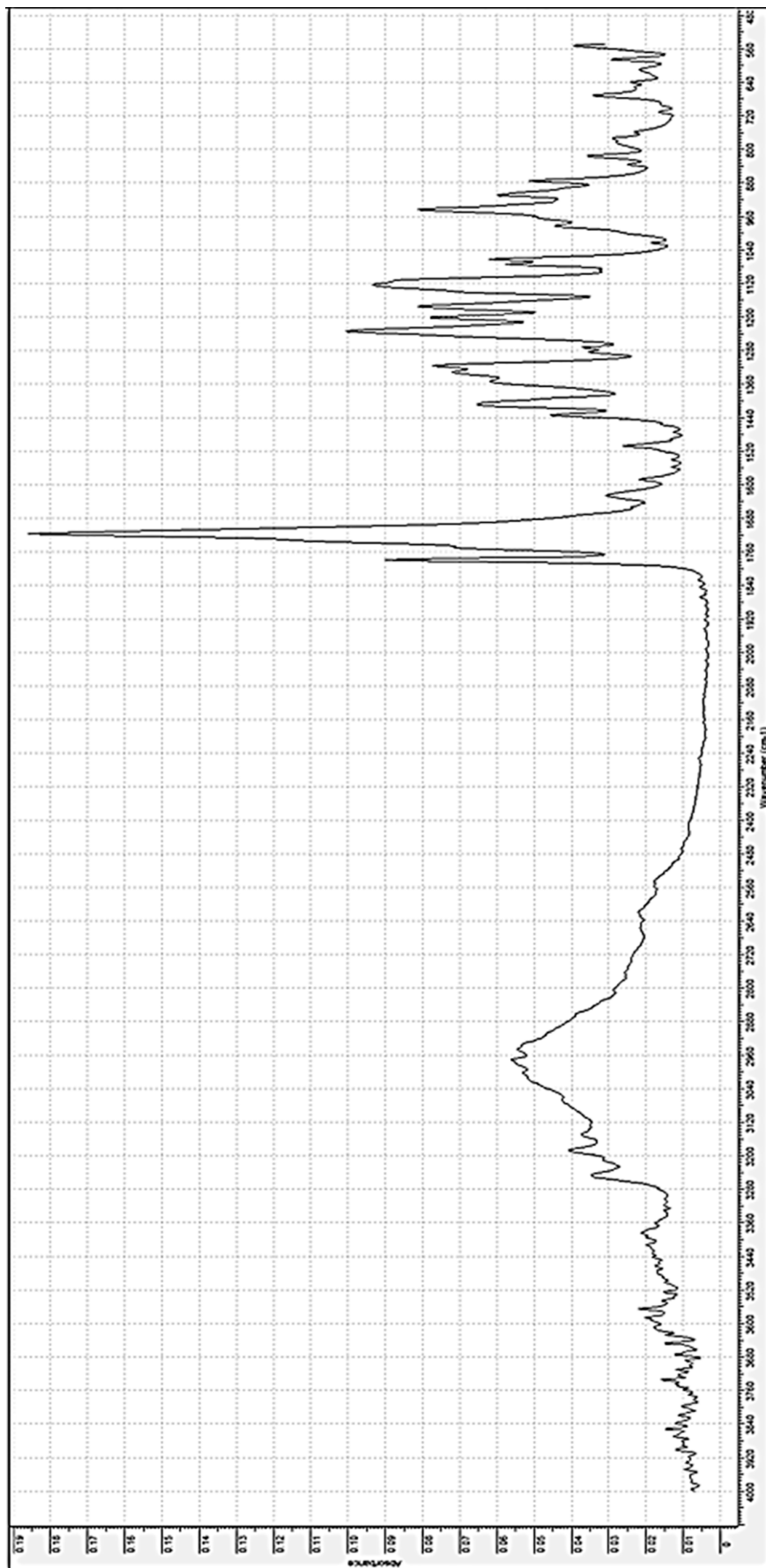


Рис. 4. ИК-спектры поглощения дициклатобората глициния

В интервале температур 170–190°C происходит расщепление концевых групп –CH<sub>2</sub>-COOH. По данным литературных источников [3, 4], термическая деструкция самого глицина должна проходить в диапазоне температур 220–310°C, при этом стадия характеризуется выраженным эндотермическим эффектом. Эндотермический эффект приводит к разрыву связей фрагмента молекулы аминокислоты. На кривой ДСК наличие пика при температуре 210°C соответствует реакции разложения глицина, дополнительным фактором является образование в большом количестве летучих молекул CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO и углерода. Суммарная потеря веса за счет двух эндотермических процессов составляет 47,87%. При температурах выше 300°C наблюдается дальнейшее разложение фрагментов комплексной соли, приводящее к общей потере массы 26,78%. Результатом полного термического разложения дицитратобората глициния в среде аргона при диапазоне температур 170–210°C является значительно большее образование NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> по сравнению с дицитратоборатом гуанидиния за счет разложения самого глицина и разрушения комплексного аниона. Процесс разложения α-глицина при высоких температурах протекает в две стадии [5], первая стадия характеризуется выпадением вещества в осадок с образованием газообразных продуктов за счет декарбоксилирования и термической деструкции. Вторая стадия происходит при повышении температуры с 609 до 950°C и приводит к разложению аммиака на азот и оксиды азота, при этом наблюдается экзотермический максимум на кривых ДСК.

В ИК-спектре дицитратобората гуанидиния (рис. 3) полосы поглощения при 943 см<sup>-1</sup>, которые характерны для валентных флуктуаций связи В–О в тетраэдре оксида бора [2, 5].

Полоса поглощения в диапазоне 1730–1700 см<sup>-1</sup> характеризует наличие свободных карбоксильных групп, пик при 3482 см<sup>-1</sup> связан с флуктуациями валентности связей С=О. Наличие полос поглощения в спектре в диапазоне 1083–1065 обратных сантиметров подтверждает валентные колебания связи С–О, диапазон 3000–2500 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям О–Н в карбоксильной группе. Полоса при 585 обратных сантиметров характеризует связь С–С, диапазон от 1460 до 1360 см<sup>-1</sup> соответствует деформации связи С–N. Флуктуации валентности С–С–N и С=N в структурном фрагменте гуанидина CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> проявляются при 1330 и 1648 см<sup>-1</sup>. Пики при 1584 см<sup>-1</sup>, 3414–3200 см<sup>-1</sup> доказывают наличие валент-

ных колебаний N–H в структуре CH<sub>6</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> и деформационных колебаний соответственно. ИК-спектр дицитратобората гуанидиния (рис. 4) имеет ряд полос, таких же, как у его аналога, дицитратобората глициния. В частности, полоса поглощения при 943 см<sup>-1</sup> характеризует валентные флуктуации связи В–О в тетраэдре оксида бора, наличие полос 1189 см<sup>-1</sup> и 1195 см<sup>-1</sup> доказывает тетракоординированное состояние атома бора в комплексе. Область 1780–1720 см<sup>-1</sup> определяет валентные колебания связи С=О, полосы поглощения 2980 см<sup>-1</sup> и 1430–1410 см<sup>-1</sup> соответствуют флуктуациям связи О–Н в карбоксильной группе. Сдвиг колебаний в группе С–О в сторону 1060 и 1130 см<sup>-1</sup>, наличие пика при 1320 см<sup>-1</sup>, подтверждающего деформацию и ослабление связи С–N во фрагменте глицина и объясняют возможность образования значительного количества летучих соединений при термической деструкции комплекса по сравнению с его аналогом. Пики при 1510 и 3570 см<sup>-1</sup> вызваны ослаблением связи N–H в NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Широкие полосы поглощения в коротковолновой области объясняются присутствием кристаллизационной молекулы воды, содержащейся в катионе глицина. Дицитратоборат-анион в этих комплексных соединениях образует бидентатную координацию одного атома бора двумя молекулами лимонной кислоты с атомом кислорода центральной карбоксильной и α-гидроксильной групп. Влияние внешней сферы соединения на структуру комплексного аниона проявляется смещением полос поглощения в область более длинных волн, что способствует деформации и ослаблению связей в комплексе.

### Заключение

Усовершенствована методика получения комплексного соединения на основе тетракоординированного бора, что способствует увеличению выхода продуктов. Полученные ацидокомплексы дицитратобората глициния отличаются в строении от ранее синтезированного дицитратобората гуанидиния катионами во внешней сфере. Влияние катиона глициния способствует изменению физико-химических свойств, что приводит к усилению огнезащитных характеристик. При замене катиона гуанидиния катионом глицинием наблюдается появление деформационных колебаний внутри комплекса, что приводит к ослаблению химических связей во внутренней сфере молекулы. Смещение пиков в ИК-спектрах дицитратобората глициния в область более глубоких колебаний является дополнительным доказательством ослабления связей

внутри комплекса. Данный факт объясняет значительное увеличение образования негорючих газообразных продуктов при воздействии температур на данный комплекс по сравнению с его аналогом, дицитратоборатом гуанидиния. Изменение природы термической деструкции молекулы в диапазоне температур 145–210°C приводит к ряду эндотермических эффектов, которые усиливают огнезащитные характеристики соединения. Наличие антимикробной активности у комплексных соединений является дополнительным фактором, позволяющим использовать их в качестве биоцидной и фунгицидной пропитки изделий из древесины. Два важных компонента одновременно – образование больших количеств летучих продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ) при низких температурах и биоцидная активность в отношении широкого спектра микроорганизмов предполагают использование дицитратобората глициния в качестве пропиточного материала, обладающего биоцидными и огнезащитными свойствами. Сравнительная

характеристика двух комплексов тетракоординированного бора показала, что дицитратоборат глициния более эффективен, чем его аналог, дицитратоборат гуанидиния.

#### Список литературы

1. Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. Кластерные анионы бора и их производные в реакциях комплексообразования // *Обзоры по координационной химии*. 2022. Т. 469. С. 9–17. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214636.
2. Кулешов Н.В., Тютрина С.В., Мясникова Н.В. Изучение электрической проводимости кристаллов дицитратобората гуанидиния // *Успехи современного естествознания*. 2021. № 8. С. 58–63. DOI: 10.17513/use.37671.
3. Mikio Maseda, Yoshinobu Miyazaki, Toshiyuki Takamuku. Thermodynamics for complex formation of boric acid and borate with hydroxy acids and diols // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 341. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117343.
4. Eva M. Israel, James W.B. Fyfe, Allan J.B. Watson Boron Complexes in Organic Synthesis // *Comprehensive Organometallic Chemistry IV (Fourth Edition)*. 2022. Vol. 11. P. 305–334. DOI: 10.1016/B978-0-12-820206-7.00023-8.
5. Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Клюкин И.Н., Ничуговский А.И., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Комплексы серебра (I) с замещенными производными анионов бора в качестве лигандов // *Неорганическая химия*. 2020. Т. 510. С. 234–242. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119749.