

ИСПИТУВАЊЕ, СО ПОМОШ НА ИНФРАЦРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЈА, НА
СМОЛАТА AMBERLITE XE-243 И НА ПРОДУКТОТ ДОБИЕН СО ФИК-
СИРАЊЕ НА БОР ВРЗ НЕА

INFRARED STUDY OF THE AMBERLITE XE-243 RESIN AND THE PRO-
DUCT OBTAINED BY FIXATION OF BORON ON IT

A. Мирчева и Б. Шойшрајанов

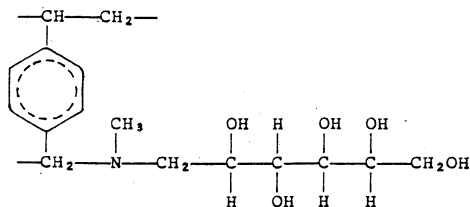
Хемиски факултет, Универзитет "Кирил и Методиј" - Скопје

ABSTRACT: Infrared spectroscopy was employed in the study of the boron-specific Amberlite XE-243 resin in its usual and partially deuterated form. Identified were the bands characteristic for the functional groups present in it. Recorded, furthermore, were the spectra of the resin treated with boric acid and the results are used to discuss the likely manner of boron fixation on it.

УВОД

Примената на потенциометриската метода за определување на бор со помош на јоноселективната тетрафлуороборатна електрода [1] е речиси неопходно сврзана со употребата на јоноселективната изменувачка смола Amberlite XE-243. Смолата, имено, врши сорпција на борот (особено кога тој се наоѓа во форма на борати или борна киселина), успешно го одделува од другите катјони и анјони, овозможува негово концентрирање и, потоа, брзо трансформирање во тетрафлуороборатна форма во каква електродата може да го регистрира.

Оваа смола претставува, инаку, кополимер на дивинилбензен и хлорметилстирен во кој халогениот атом е заменет со остаток на *N*-метилглукамин. Активниот дел од молекулата има структура што, шематски, може да се прикаже како подолу :



Некои карактеристики на смолата веќе биле определени [2,3], но за механизмот на кој борот се фиксира врз неа релативно малку се знае. Се верува [3] дека врзувањето на борот се врши на начин сличен на оној што бил постулиран [4] за продуктот на реакцијата на бор со полиоли. За ваквите продукти, меѓутоа, не постојат директни структурни податоци и во литературата се среќаваат противречни толкувања на експерименталните резултати, особено во поглед на вистинската природа на комплексите што се образуваат. Ваквата состојба на нештата веројатно е резултат, меѓу другото, на бавното и тешко изолирање на продуктите, како и на комплексноста на рамнотежите меѓу борната киселина и различните борати во воден раствор.

Со оглед на тоа што јоноизменувачката смола овозможува едноставно и брзо врзување на борот, изгледаше дека споредувањето на инфрацрвените спектри на смолата во нејзината обична (слабо базна) форма со оние на смолата третирана со борна киселина би придонело и за добивање на поточна претстава за начинот на комплексирање на бор со полиоли воопшто.

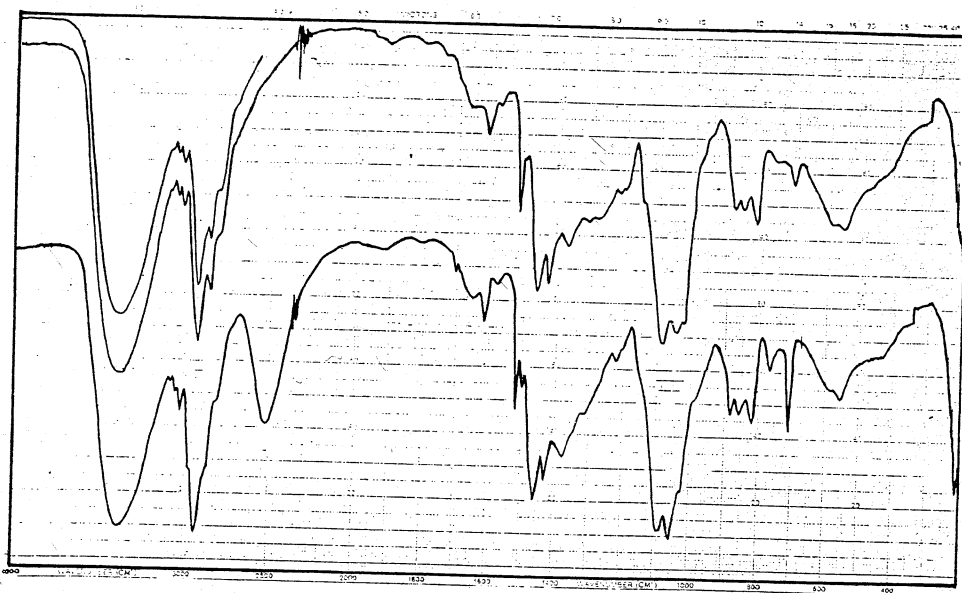
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Испитуваната смола беше производ на Fluka. Гранулите од смолата беа спрашени во ахатен аван, а потоа беа приготвени таблети во KBr. Деутерирањето го вршевме со стоење на смолата во контакт со D_2O , а продуктот на реакцијата со борна киселина го добивме со третирање на спрашената смола со воден раствор од H_3BO_3 . Комплексот на борна киселина со пинакол [5] го добивме со мешање на овој алкохол со раствор од натриум борат во однос 2:1. Инфрацрвените спектри беа снимени на инструментот Perkin-Elmer 580.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитувањата беа започнати со изучувањето на спектрите на обичната и делумно деутерирана смола во нејзината вообичаена, слабо базна, форма. Релативно едноставно беше да се

изврши асигнацијата на овие спектри (покажани на Сл. 1) и резултатите од неа се покажани во Табела I.



Сл. 1. Инфрацрвени спектри на смолата Amberlite XE-243 и на нејзиниот делумно деутериран аналог

Во споредба со спектрите на нетретираната смола, во оние на смолата третирана со борна киселина се забележуваат, според очекувањата, разлики, особено во областа околу 3400 cm^{-1} и во онаа меѓу 1350 и 900 cm^{-1} . Како што се гледа на Сл. 2, подрачјето околу 1300 cm^{-1} е значително попровидно кај третираната смола, лентата на околу 1050 cm^{-1} исчезнааа, се појавила нова на околу 965 cm^{-1} , а онаа на 1080 cm^{-1} се проширила и, веројатно, добила во интензитет. Смалувањето на интензитетот на лентата што потекнува од валентните ОН вибрации (соодветната област не е покажана на Сл. 2), како и расчистувањето на областа околу 1300 cm^{-1} каде што (в. Табела I)

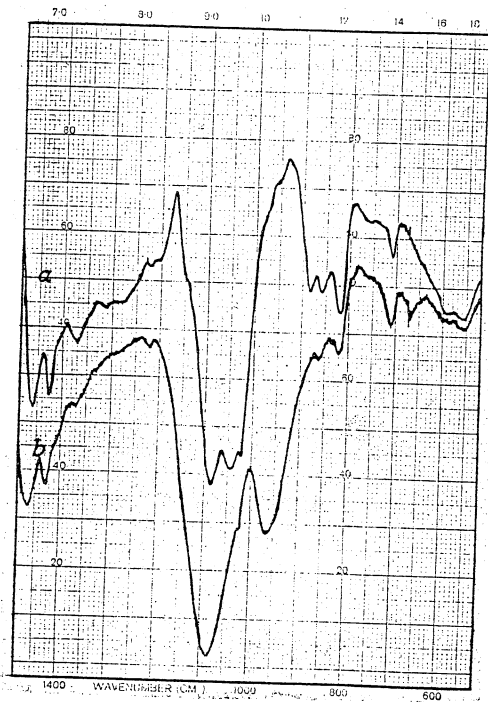
Табела I. Асигнација на инфрацрвениот спектар
на смолата Amberlite XE-243

$\tilde{\nu}$	I*	Асигнација**	$\tilde{\nu}$	I*	Асигнација**
3400	мн с, ш	$\nu(\text{OH})$	1310	сл	ω
3100	сл		1290	сл	$\delta(\text{OH})$
3060	сл	$\nu(\text{CH})$, аромат.	1220	сл	$\nu(\text{C}-\text{C})$
3020	сл		1200	сл	
2940	мн с		1150	пр	$\rho(\text{CH}_3)$
2860	с	$\nu(\text{CH})$, алифат.	1085	мн с	$\nu(\text{C}-\text{O})$, секунд.
2830	пр		1045	мн с	$\nu(\text{C}-\text{O})$, прим.
1660	сл, ш	$\delta(\text{HOH})$	1025	с	δ
1615	сл	ω	980	пр	$\rho(\text{CH}_3)$
1585	мн сл	ω	960	пр	
1520	ср	ω	880	ср	$\rho(\text{CH}_2)$
1500	мн сл	ω	855	ср	
1460	с	$\delta(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$	815	ср	γ
1425	с	ω	750	сл, ш	?
			715	сл	Γ
1375	ср	$\delta_g(\text{CH}_3)$	550	с, ш	$\gamma(\text{OH})$, H_2O либр.

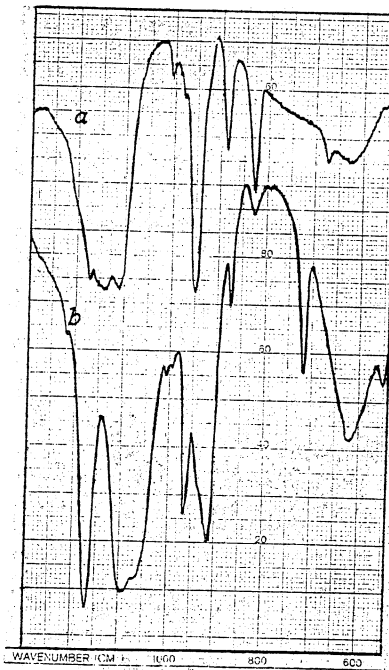
* с - силна, ср - средна, сл - слаба, мн - многу, ш - широка

** $\nu(\text{X})$ - валентна вибрација на групацијата X, $\delta(\text{X})$ - деформациона
вибрација во рамнината на групацијата X, $\gamma(\text{X})$ - деформациона
вибрација надвор од рамнината на групацијата X, $\rho(\text{X})$ - *rocking*
мод на групацијата X; ω - валентна вибрација на ароматичен
прстен, Γ - деформација надвор од рамнината на ароматичен прстен,
 δ - CH деформација во рамнина на ароматичен прстен, γ - CH де-
формација надвор од рамнината на ароматичен прстен; g - симе-
трична.

се очекуваат вибрации што се, предимно, ОН деформации во рамнината, покажуваат дека борот се врзува за хидроксил-



Сл. 2. Спектри на нетретираната смола (a) и на онаа третирана со H_3BO_3 (b)



Сл. 3. Спектри на пинакол (a) и на неговиот комплекс со борна киселина (b)

ните кислороди, заменувајќи дел од протоните и образувајќи, најверојатно, петочлени хелатни прстени*.

Образувањето на хелатни прстени мора, се разбира, да има одраз на целокупниот изглед на спектрите, а особено на

* Доколку постојат услови за образување на комплекси со стехиометрија 1:2, тие би имале, најверојатно, бороспиранска структура.

оној нивен дел во кој се јавуваат вибрациите на овие прстени. Врз основа на анализата на раманските спектри на водени раствори на моноборат-1,2-етандиолен хелат (комплекс на борна киселина со гликол), било заклучено [6] дека на валентни вибрации на хелатниот прстен треба да се припишат лентите на околу 1065, 940 и 760 cm^{-1} (четвртата очекувана ваква вибрација не била со сигурност идентифицирана). Како што се гледа на Сл. 3 и во спектарот на приготвениот од нас комплекс на борна киселина со пинакол има нови ленти (што ги нема во спектарот на самиот алкохол) на слични фреквенции.

Во случајот на третираната (со борна киселина) смола, аналогот на највисокофреквентата од трите погоре спомнати вибрации би доведувал, веројатно, до проширување на лентата на $\approx 1080 \text{ cm}^{-1}$, втората од нив (описана [6] како пулсација на хелатниот прстен) би била причина за појавувањето на лентата на $\approx 960 \text{ cm}^{-1}$, додека лоцирањето на третата од овие вибрации е потешко, иако под 700 cm^{-1} се појавува лента што ја нема во спектарот на нетретираната смола, а би можело да има исто потекло како и лентата на $\approx 720 \text{ cm}^{-1}$ во спектарот на комплексот на борна киселина со пинакол.

Поради тоа што во метилглукаминскиот остаток постојат *повеќе* хидроксилни групи, се поставува прашањето за *местото* на фиксирање на борот. На ова прашање ние се обидовме да одговориме врз основа на анализата на инфрацрвените спектри.

Познато, имено, е [7] дека C-O валентните вибрации (обично спрегнати со OH деформациите) даваат ленти што лежат околу 1050 cm^{-1} кај примарни и околу 1100 cm^{-1} кај секундарни алкохоли. Доколку ваква интерпретација може да се примени и во нашиот случај, лентата на $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$ кај нетретираната смола (в. Табела I) би потекнувала од C-O вибрациите локализирани главно во CH_2OH групите, додека поинтензивната лента (онаа на $\approx 1080 \text{ cm}^{-1}$) би била резултат на вибрации предимно на CHOH групите. Во таков случај, исчезнувањето на лентата

од околу 1050 cm^{-1} при третирањето на смолата со борна киселина би било индикација за тоа дека фиксирањето на бор се врши на краевите на метилглукаминските остатоци што, веројатно, е и стерно најпогодната положба.

Благодарност. Авторите ја изразуваат својата благодарност на Заедницата за научните дејности на Македонија за финансиската поддршка на истражувањата чии резултати се тука делумно презентирани.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Carlson, J. L. Paul, *Anal. Chem.* 40, 1292 (1968);
R. M. Carlson, J. L. Paul, *Soil Sci.* 108, 266 (1969).
2. R. Kunin, A. Preuss, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* 3, 304 (1964).
3. F. Pinon, J. Deson, R. Rosset, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 3454.
4. P. H. Hermans, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 142, 83 (1925).
5. J. Dale, *J. Chem. Soc.* 1961, 929.
6. R. P. Oerfel, *Inorg. Chem.* 11, 544 (1972).
7. L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1958.