

УДК 541.572.54; 543.392; 543.61644; 544.35.032.1

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ЖИДКОГО МИКРОУДОБРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИЛОН-Б В КАЧЕСТВЕ ХЕЛАТИРУЮЩЕГО АГЕНТА. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ГИДРАТА ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА НАТРИЯ КАРБАМИДА $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

© 2025 г. В. В. Семенов¹*, Н. В. Золотарева¹, Б. И. Петров¹, Н. М. Лазарев¹, Е. В. Баранов¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 08.04.2024 г.

После доработки 09.06.2024 г.

Принята к публикации 13.06.2024 г.

Методами химического анализа выяснены причины выпадения осадка и обрастания серо-зеленым налетом сосуда для хранения жидкого микроудобрения, содержащего в качестве действующих веществ гептамолибдат аммония, калий хлористый, ванадат аммония, борную кислоту, хром треххлористый, натрий селеновокислый и в качестве хелатирующего лиганда трилон-Б. Осадок представлял собой кристаллический комплекс трилона-Б с карбамидом в соотношении 1 : 1 $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_4L^1 = этилендиаминтетрауксусная кислота). Налет на дне и стенках сосуда образовался в результате превращения комплекса молибдена $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в нерастворимый координационный полимер в условиях кислой среды. Нейтрализация раствора до pH 6–7 и снижение концентрации трилона-Б привели к получению стабильного при хранении фиолетового раствора микроудобрения. Представлена молекулярная структура кристалла $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: микроудобрения, трилон-Б, биометаллы, растворы, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0132344X25010032, **EDN:** MNKKUV

Комплексонаты металлов [1] являются ценными микроудобрениями, эффективность действия которых значительно превышает действие соответствующих неорганических солей металлов. К биометаллам (металлам жизни) относят ионы следующих металлов: натрия, калия, магния, цинка, марганца, железа, кобальта, меди и молибдена. Комплексонаты этих биометаллов практически нетоксичны, достаточно растворимы в воде, устойчивы в широком диапазоне значений pH, адсорбируются почвой и не разрушаются микроорганизмами. Одним из наиболее широко применяемых комплексонов, образующим с металлами высокоустойчивые растворимые в воде комплексные соединения, является этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4L^1 , ЭДТА).

Комплексонаты металлов оказывают положительное действие [2] на всхожесть семян, рост и повышение урожайности многих сельскохозяйственных растений. Обработка семян комплексонатами микроэлементов приводит к увеличению всхожести и ускорению прорастания, изменению сроков вегетации, увеличению урожая. Комплексо-

наты металлов весьма перспективны при предпосевной обработке семян с применением пленкообразующих препаратов. Не меньшее значение имеют комплексоны и комплексонаты металлов при дражировании семян. Введение в оболочку драже комплексонатов положительно сказывается на урожайности и качестве корнеплодов. Увеличение урожайности многих сельскохозяйственных культур [3] достигается введением комплексонатов микроэлементов путем некорневой подкормки.

Наиболее распространенной товарной формой микроудобрений являются растворы солей биометаллов, близкие к насыщенным. При длительном хранении они не должны выделять осадков. Перед употреблением в полевых условиях производится их многократное разведение водой. В настоящей работе представлены результаты изучения причины образования нежелательных твердых фаз из вновь созданного эффективного микроудобрения, предназначенного для предпосевной обработки семян. Необходимый набор микроэлементов был определен экспериментальным образом, однако достигнутый опытным путем результат не пред-

ставлялось возможным реализовать из-за неустойчивости раствора при хранении. Химический анализ дал возможность выяснить причины неустойчивости и устранить их.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали динатриевую соль ЭДТА — дигидрат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**трилон-Б**) квалификации “ч.” ГОСТ 10652-73, гептамолибдат аммония четырехводный, калий хлористый, ванадат аммония, борную кислоту, хром треххлористый шестиводный, натрий селеновоокислый АО “Химреактив”, Нижний Новгород; ЭДТА получали обработкой динатриевой соли ЭДТА соляной кислотой.

Синтез $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). К 90 мл дистиллированной воды прибавляли при перемешивании 14.3 г (3.86×10^{-2} моль) трилона-Б и 17.75 г (2.95×10^{-1} моль) карбамида. Через 2 сут из прозрачного бесцветного раствора выпадал белый осадок, который отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили на воздухе. Выход 2.09 г (5.33×10^{-3} моль, 14%) соединения I.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3434 с, 3244 ш, 3020 сл, 2719 ср, 2633 ср, 1688 пл, 1629 с, 1352 ср, 1310 ср, 1280 сл, 1182 ср, 1075 сл, 1051 сл, 1021 сл, 964 сл, 926 сл, 908 ср, 810 ср, 720 ср, 547 сл, 500 сл.

Найдено, %: С 33.33, Н 5.34, N 13.72.

Для $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{NaO}_{10}$

вычислено, %: С 33.66, Н 5.40, N 14.28.

Синтез 1,2-бис(3,5-диоксопиперазин-1-ил)этана (H_2L^2) (а) К суспензии 4.0 г (1.38×10^{-2} моль) ЭДТА в 50 мл H_2O присыпали при перемешивании 7.00 г (1.17×10^{-1} моль) карбамида. Через 2 ч нагревания при 80°–90°С суспензия растворилась. Смесь нагревали 7 ч, упаривали, остаток сушили при 110°С. Коричневую твердую массу заливали метанолом, после набухания измельчали, промывали метанолом, фильтровали, сушили на воздухе. Выход 1.45 г (5.70×10^{-3} моль, 41%) соединения H_2L^2 в виде светло серого мягкого порошка.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3455 ср, 3387 с, 3256 ср, 3166 ср, 1700 с, 1656 с, 1620 пл, 1599 пл, 1462 с, 1373 ср, 1355 сл, 1319 с, 1268 с, 1206 с, 1116 ср, 1099 ср, 908 сл, 878 ср, 848 с, 678 с, 619 ср, 550 ср, 529 с, 500 ср. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$, $M = 254.1$. Масс-спектр m/e : 254.12 (14%), 127.16 (100%), 99.19 (50%), 71.19 (19%).

(б) Смешивали и растирали в ступке 2.00 г (6.89×10^{-3} моль) ЭДТА и 0.83 г 1.38×10^{-2} моль) карбамида. Полученную смесь нагревали 5 ч при 175°–200°С в потоке аргона. Застывший темно-серый расплав измельчали, смешивали с 70 мл H_2O , фильтровали, осадок промывали водой и метанолом, сушили на воздухе. Выход 0.90 г (3.54×10^{-3} моль, 51%) соединения H_2L^2 в виде порошка кремового цвета. ИК- и масс-спектры идентичны продукту, полученному в водной среде.

Стабилизированный раствор микроудобрения.

К 150 мл дистиллированной воды при перемешивании присыпали порошкообразные компоненты в следующем порядке: трилон-Б (10.06 г), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.96 г), KCl (13.62 г), NH_4VO_3 (0.50 г), H_3BO_3 (7.30 г), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.50 г), Na_2SeO_4 (0.12 г), $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ (17.75 г). От ванадата аммония раствор становился желтым, от хлорида хрома вначале зеленым, но через 1–2 ч приобретал фиолетовый цвет. К фиолетовому раствору прибавляли по каплям раствор 0.65 г КОН в 5 мл H_2O . Выход 194 мл фиолетового раствора плотностью 1.123 г/мл при 20°С.

Раствор микроудобрения с повышенной кислотностью. Раствор с повышенной кислотностью приготавливали с целью образования и сбора налета на стенках сосуда для последующих анализов. К вышеописанному раствору вместо КОН добавляли 2 мл 30%-ной H_2SO_4 , перемешивали 30 мин и переливали во фторопластовый стакан. Тонкая прозрачная твердая пленка на поверхности появлялась через 10–12 ч. Толщина ее увеличивалась со временем. По данным оптической микроскопии, кристаллических образований она не содержала. Через 5 сут раствор фильтровали. Влажный налет со стенок и дна стакана снимали шпателем, объединяли с отфильтрованной пленкой, смешивали с 30 мл H_2O , операцию повторяли 3 раза. Промытую водой суспензию фильтровали, сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 110°С.

Отжиг налета осуществляли в кварцевой пробирке, помещенной в кварцевую трубу, обогреваемую электропечью. Через трубу продували медленный поток аргона.

Реакция гептамолибдата аммония с трилоном-Б. К раствору 2.96 г гептамолибдата аммония (2.40×10^{-3} моль, 1.68×10^{-2} г-ат Мо) в 30 мл H_2O приливали раствор 3.12 г (8.38×10^{-3} моль) трилона-Б в 20 мл H_2O . Прозрачный бесцветный раствор упаривали, остаток сушили 3 ч при 110°С. Выход 5.50 г (6.77×10^{-3} моль, 80%) комплекса $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде белой прочной массы, растирающейся до белого мелкодисперсного порошка.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3428 ср, 1694 с, 1647 с, 1402 ср, 1349 ср, 1316 ср, 1212 сл, 1137 сл, 1008 сл, 964 ср, 947 ср, 896 с, 812 с, 777 с, 750 ср, 720 пл, 583 ср, 562 ср, 482 сл.

Найдено, %: С 15.03, Н 3.12, N 3.87.

Для $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{NO}_{22}\text{Na}_4\text{Mo}_2$

вычислено, %: С 14.79, Н 3.48, N 3.45.

Растворимость комплекса 6.17 г в 100 мл H_2O при 22°С.

Раствор 3.40 г $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл H_2O разделяли на 3 части по 20 мл и добавляли соответственно 1, 2 и 4 мл раствора 6%-ной H_2SO_4 . Через 2 ч растворы помутнели, мутность возрастала с увеличением кислотности раствора. Через 12 ч на

дне появился осадок, на стенках сосудов образовался тонкий белый слой, ИК-спектр которого после сушки был идентичен спектру налета, выпадающего из раствора микроудобрения.

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и фторированном ($4000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Элементный анализ выполняли на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель — гелий марки 6.0. Оптическая микроскопия выполнена на микроскопе Микромед 3 производства “Нингбо Шепт Хенг Оптикс энд Электроникс Ко., ЛТД” КНР; ООО “Наблюдательные приборы”, С.-Петербург. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) выполнен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, термogravиметрический анализ (ТГА) — на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO, скорость нагрева составляла 5 град/мин , скорость подачи аргона — 20 мл/мин . Измерения проводились в температурном интервале от $+25^\circ$ до $+500^\circ\text{C}$. Для регистрации масс-спектров соединений использовали хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra/Polaris Q (Thermo Electron Corporation, США), оснащенный системой прямого ввода, масс-анализатор — ионная ловушка. Масс-спектры в режиме положительных ионов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел $50\text{--}700$. Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Оценку относительной концентрации отдельных химических элементов (C, N, O, S, Cl, Na, K, V, Cr, Mo) производили на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments INCA Energy 250 в режиме сканирования вдоль заданной линии на электронном изображении поверхности материала.

РСА монокристалла I выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Xcalibur E ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Сбор дифракционных данных, начальное индентирование отражений, уточнение параметров элементарной ячейки и интегрирование экспериментального набора интенсивностей произведены в программе CrysAlisPro [4]. Алгоритм SCALE3 ABSPACK [5] использован для эмпирического учета поглощения. Структура расшифрована прямыми методами по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [6] и уточнена полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов с помощью программного пакета SHELXTL [7, 8]. Атомы водорода H(1A) и CH_2 -групп помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с фиксированными

тепловыми параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$. Остальные атомы H локализованы из разностного синтеза Фурье электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Графические изображения молекулярной и кристаллической структуры I получены в программе OLEX2 [9].

Структура I зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2343187 и доступна по адресу: ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкое микроудобрение для предпосевной обработки семян приготовлено на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (схема 1) — широко известного хелатирующего лиганда, имеющего в кристаллическом состоянии и в растворе бетаиновое строение [1].

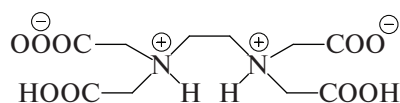


Схема 1. Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4L^1)

В водной среде ЭДТА растворяется очень плохо, в связи с чем для приготовления растворов использовали ее хорошо растворимую динатриевую соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}^1$. В табл. 1 представлен состав жидкого микроудобрения.

В предложенном составе отношение трилона-Б к сумме катионов (Mo^{6+} , V^{5+} , Cr^{3+}) составляет 1.13, что должно обеспечить их полное хелатирование. Приготовленный раствор оказался ограниченно устойчивым. Через 1 мес. хранения наблюдалось образование серого с зеленым оттенком налета на дне и стенках сосуда, еще через 1 мес. — выпадение белого осадка. Для выяснения причины наблюдаемых явлений производилось смешивание по отдельности составляющих компонентов, взятых в несколько больших концентрациях, нежели в растворе микроудобрения. Оказалось, что из раствора, содержащего трилон-Б и карбамид через 2–3 сут выпадал белый осадок. Наличие в растворе гептамолибдата аммония замедляло его образование и уменьшало его количество, что следовало объяснить понижением концентрации трилона-Б за счет расхода на образование устойчивого хелатного комплекса с молибденом. Действительно, смешивание трилона-Б с гептамолибдатом аммония приводило к образованию прозрачного устойчивого раствора. В то же время аналогичный раствор трилона-Б с хлоридом хрома быстро выделял небольшое количество зеленоватого осадка, который в дальнейшем растворялся. Наличие в растворе карбамида предотвращало его образование. Трилон-Б не образовал осадков при смешивании с борной кислотой, хлоридом калия, соединениями ванадия и селена. Противоявление выпадению осадка комплекса хрома со сторо-

Таблица 1. Содержание действующих и полезных веществ в 1 л раствора микроудобрения

Действующее вещество (ДВ)*	<i>m</i> , г/л	N · 10, моль/л	Полезное вещество (ПВ)** в ДВ, мас. %	ПВ в растворе, г/л
Na ₂ H ₂ L · 2H ₂ O***	59.58	1.61	N, 7.53	4.49
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	15.42	0.13	Mo, 54.34 N, 6.80	8.38 1.05
KCl	70.94	9.53	K ₂ O, 63.17	44.81
NH ₄ VO ₃	2.60	0.22	V, 43.55 N, 11.97	1.13 0.31
H ₃ BO ₃	38.02	6.14	B, 17.48	6.65
CrCl ₃ · 6H ₂ O	7.81	0.29	Cr, 19.51	1.52
Na ₂ SeO ₄	0.63	0.03	Se, 41.80	0.26
(H ₂ N) ₂ CO	92.44	15.42	N, 46.65	43.12

*Соль, борная кислота, карбамид.

**ПВ — биометалл, азот, для калия принят пересчет на K₂O.

***Трилон-Б.

ны карбамида объясняется его известной [10] способностью давать хорошо растворимое соединение — тригидрат гекса(карбамид)хром(III)трихлорида [Cr(OCN₂H₄O₆)Cl₃ · 3H₂O].

ИК-спектр кристаллического осадка (соединение I), выпавшего из раствора микроудобрения, оказался полностью идентичным спектру кристаллов, выделенных в реакции трилона-Б с карбамидом. На рис. 1 представлены ИК-спектры осадка, трилона-Б и карбамида. Результирующий спектр осадка представлял собой гибрид спектров исходных соединений в характеристичной области валентных колебаний связей N—H, O—H 3500–3200 см⁻¹ и деформационных колебаний

N—H, валентных C=O 1700–1600 см⁻¹. В диапазоне 1470–500 см⁻¹ он более подобен спектру трилона-Б.

По данным элементного анализа, соотношение трилона-Б и карбамида в кристаллах составляло 1 : 1. Их строение было установлено методом рентгеноструктурного анализа как гидрата этилендиаминтетраацетата натрия карбамида NaH₃L¹ · (H₂N)₂CO · H₂O (I). Основные кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения для I приведены в табл. 2, основные длины связей и углы — в табл. 3. Структура I в кристалле представлена на рис. 2.

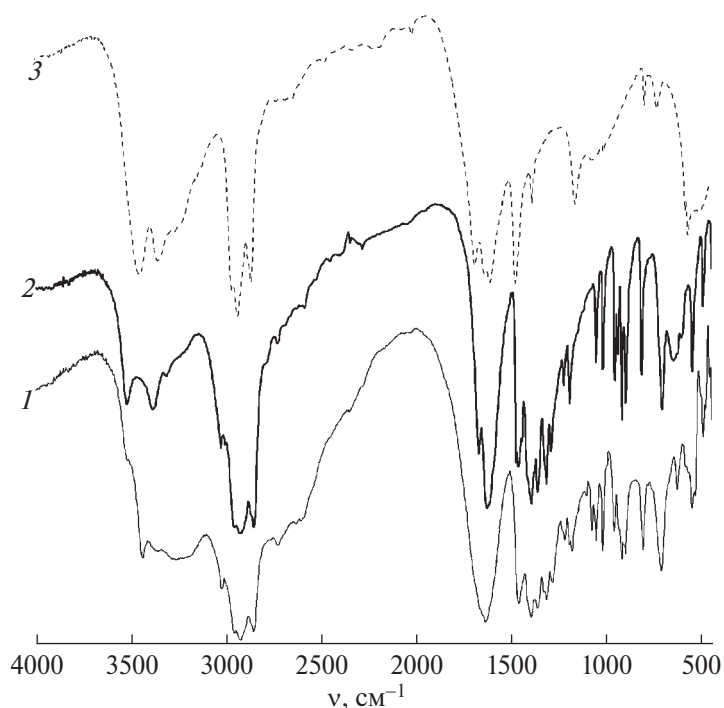


Рис. 1. ИК-спектры кристаллического осадка (соединение I) (1), трилона-Б (2) и карбамида (3).

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры соединения I

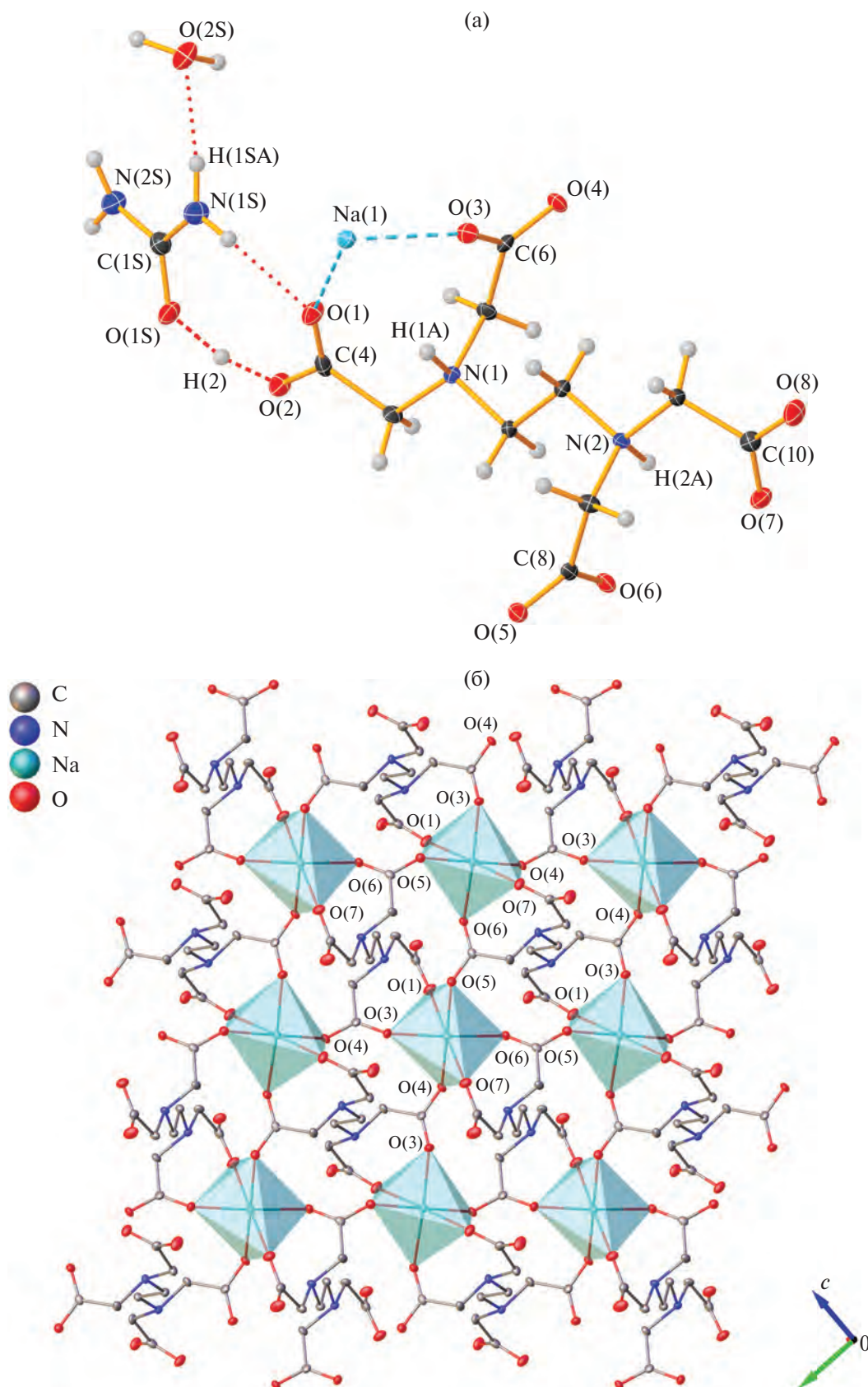
Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Na(1)–O(1)	2.453(4)	O(1)Na(1)O(7)	178.26(15)
Na(1)–O(3)	2.306(3)	O(4)Na(1)O(5)	176.05(16)
Na(1)–O(4)	2.361(3)	O(3)Na(1)O(6)	175.33(17)
Na(1)–O(5)	2.397(3)	O(1)Na(1)O(3)	88.94(12)
Na(1)–O(6)	2.348(3)	O(1)Na(1)O(4)	96.18(12)
Na(1)–O(7)	2.431(4)	O(1)Na(1)O(5)	79.99(12)
O(1)–C(4)	1.236(5)	O(1)Na(1)O(6)	86.39(12)
O(2)–C(4)	1.276(5)	O(3)Na(1)O(7)	92.80(12)
O(3)–C(6)	1.246(5)	O(4)Na(1)O(7)	83.40(12)
O(4)–C(6)	1.257(5)	O(5)Na(1)O(7)	100.40(12)
O(5)–C(8)	1.265(5)	O(6)Na(1)O(7)	91.87(12)
O(6)–C(8)	1.242(5)	O(3)Na(1)O(4)	100.89(12)
O(7)–C(10)	1.240(5)	O(3)Na(1)O(5)	80.12(12)
O(8)–C(10)	1.259(5)	O(4)Na(1)O(6)	79.44(12)
O(1S)–C(1S)	1.289(4)	O(5)Na(1)O(6)	99.25(12)
O(1S)...H(2)	1.30(11)		
H(2)...O(2)	1.17(11)	N(1S)...H(1SB)...O(1)	175(4)
H(1SA)...O(2S)	2.04(3)	O(1S)...H(2)...O(2)	161(9)
H(1SB)...O(1)	2.13(5)		

Таблица 3. Основные длины связей и углы в соединении I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Na}$
M	392.31
Температура, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	Pc
$a, \text{\AA}$	10.1574(5)
$b, \text{\AA}$	9.4792(4)
$c, \text{\AA}$	9.2234(4)
$\beta, ^\circ$	115.678(5)
$V, \text{\AA}^3$	800.36(7)
Z	2
$\rho(\text{выч.}), \text{мг/см}^3$	1.628
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.165
Размер кристалла, мм	0.217×0.185×0.084
$F(000)$	412
Область сбора данных по 2θ , град	2.15–29.13
Число отражений измеренных/независимых	13892/4293
R_{int}	0.0527
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0431/0.0846
R_1/wR_2 (по всем данным)	0.0643/0.0937
Абсолютный структурный параметр	0.2(4)
S	1.031
Остаточная электронная плотность (max/min), $\text{e}/\text{\AA}^3$	0.293/–0.252

В кристалле координационное соединение I имеет полимерное строение размерности 2D. В двумерном координационном полимере атомы натрия связывают по четыре мостиковые молекулы

этилендиаминтетраацетата и координированы шестью атомами кислорода ЭДТА — O(1,3–7). Соответственно каждый мостиковый лиганд ЭДТА координирует по четыре атома натрия всеми четырь-



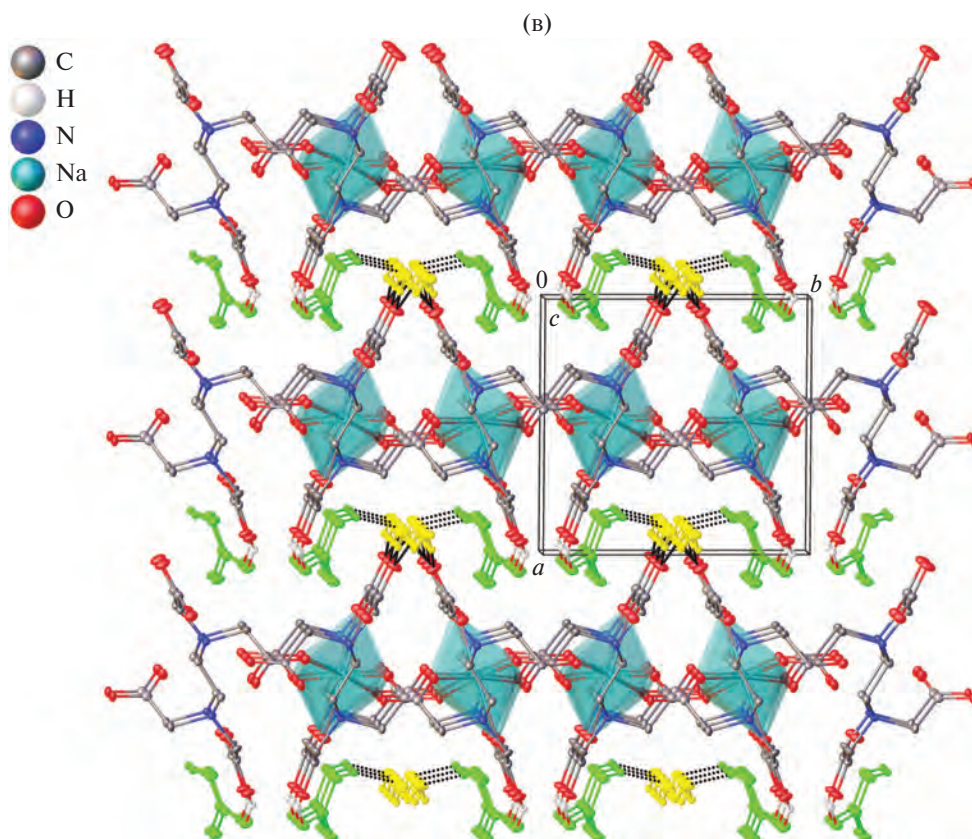


Рис. 2. Фрагмент структуры независимой области кристалла $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) (тепловые эллипсоиды атомов приведены с 50%-ной вероятностью) (а); фрагмент 2D-полимерной структуры I в проекции вдоль оси a (атомы водорода, молекулы воды и карбамида не показаны) (б); фрагмент кристаллической упаковки I (приведены контактирующие атомы H, молекулы воды и карбамида выделены желтым и зеленым цветом соответственно) (в).

мя карбоксилатными группами. Пара мостиковых бидентатных групп $-\text{COO}$ с атомами O(3,4) и O(5,6) имеют тип координации $\mu_2 - \text{KO} : \text{KO}'$, а другая пара карбоксилатных групп с координирующими атомами O(1) и O(7) характеризуется монодентатным типом координации (KO).

Атомы натрия имеют искаженное октаэдрическое окружение. В основании октаэдра расположены атомы O(3,4,5,6), атомы O(1) и O(7) занимают аксиальные позиции. Атом Na(1) находится в основании октаэдра (выход Na из плоскости O(3–6) равен 0.086 \AA). Отметим, что угол между аксиальными заместителями составляет $178.26(15)^\circ$, что несколько больше аналогичных углов между экваториальными заместителями ($175.33(17)^\circ$ и $176.05(16)^\circ$, табл. 3). Расстояния Na–O в экваториальной плоскости варьируются в диапазоне значений $2.306(3)–2.397(3) \text{ \AA}$ и короче аналогичных расстояний аксиальных заместителей (Na(1)–O(1) $2.453(4)$, Na(1)–O(7) $2.431(4) \text{ \AA}$). Сумма углов между заместителями в экваториальной плоскости равна 359.7° , а углы между аксиальными и экваториальными заместителями изменяются в интервале $79.99(12)^\circ–100.40(12)^\circ$.

Расстояния C–O в трех карбоксилатных группах с атомами C(6), C(8) и C(10) выравнены, а в группе C(4)O(1)O(2) длины C–O связей за-

метно дифференцированы и составляют $1.236(5)$ и $1.276(5) \text{ \AA}$ соответственно, что свидетельствует о протонировании карбоксилатной группы. Отметим, что расстояние H(2)...(2) составляет $1.17(11) \text{ \AA}$, что заметно больше длин ковалентных связей O–H и N–H в данной структуре ($0.81(4)–1.05(5) \text{ \AA}$). Сопоставимую величину имеет и расстояние H(2)...O(1S) молекулы карбамида ($1.30(11) \text{ \AA}$). Высокие погрешности расстояний O(2)...H(2)...O(1S), а также значительная величина изотропного смещения атома H(2) ($0.17(4) \text{ \AA}^2$) по сравнению с атомами водорода воды и аминогрупп ($0.01(1) \dots 0.06(2) \text{ \AA}^2$) не позволяют точно локализовать положение атома H(2) между атомами O(2) карбоксилат-группы и O(1S) карбамида. Подобная ситуация для протона, мигрирующего между двумя атомами кислорода, обнаружена и детально изучена в мультитемпературных нейтроно- и рентгенографических исследованиях молекулярного сокристаллизата мочевины и фосфорной кислоты [11]. Длина связи C(1S)–O(1S) в молекуле карбамида, равная $1.289(4) \text{ \AA}$, несколько больше длины аналогичной связи несокристаллизованного карбамида ($1.258(2) \text{ \AA}$ при 123 K [12]), что дополнительно подтверждает наличие протона H(2) и, соответственно, взаимодействия с ним молекулы карбамида.

В кристалле I 2D-координационные полимеры этилендиаминтетраацетата натрия упаковываются параллельными слоями вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 2б). Между слоями полимеров реализуются межмолекулярные водородные связи O...H с участием молекул воды и карбамида. Среди них, помимо отмеченной связи H(2)...O(1S)UREA в 1.30(11) Å, найдены и другие наиболее короткие связи O...H, длины которых равны 1.772(18), 1.85(2) (H₂O ... O^{2D-MOF}) и 2.04(3) Å (O^{H₂O} ... H^{UREA}) (на рис. 2б выделены черными точечными линиями).

На рис. 3 приведен термический анализ соединения I, трилона-Б и карбамида. Связывание летучего карбамида в комплекс привело к возрастанию термической устойчивости получившегося соединения I по сравнению с трилоном-Б. Кривые ТГА и ДТГ для них имели во многом аналогичный вид. Масса карбамида составляет 15.3% массы комплекса. Отчетливо выраженная первая ступень потери веса около 15% при нагревании до 240°C обусловлена удалением фрагмента (H₂N)₂CO. Дальнейший термораспад протекал аналогично с некоторым отставанием потерь массы у соединения I по сравнению с трилоном-Б. Кривые ДСК для

них имели только очень слабо выраженные эндотермические пики на фоне равномерно устремляющихся вверх линий, которые свидетельствовали о том, что внешнее нагревание вызывало внутренние процессы, происходящие не с поглощением, а с выделением тепла. Ниже расположенная кривая для соединения I свидетельствовала о том, что присоединение и последующий отрыв карбамида от трилона-Б приводили к некоторой перестройке структуры комплекса, затрудняющей термическое разложение при внешнем подводе тепловой энергии. Трилон-Б имеет в своем составе две молекулы воды, что составляет 9.7% от его массы. Они достаточно прочно удерживались и удалялись постепенно только по достижении температуры 150°C. Более быстрый и более глубокий по сравнению с соединением I термораспад гидратированного трилона-Б следует отнести на влияние молекул воды. Вытеснение ее карбамидом привело к возрастанию термостойкости получившегося соединения I. Терморазложение возгоняющегося в вакууме или на воздухе карбамида не требует комментариев, поскольку оно досконально изучено [13, 14].

Таким образом, причина образования кристаллического осадка была выяснена. Предска-

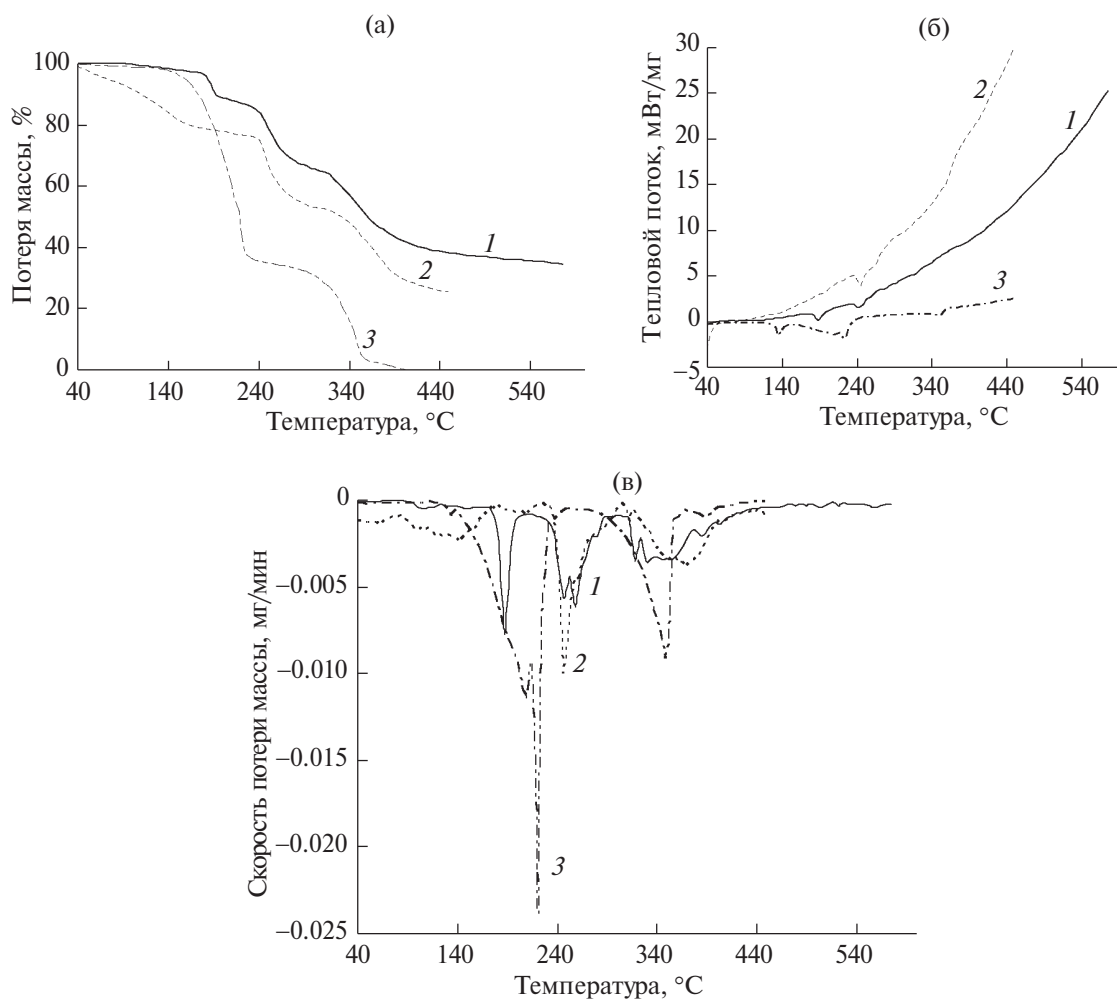


Рис. 3. Термический анализ соединения I (1), трилона-Б (2) и карбамида (3): ТГА (а), ДСК (б), ДТГ (в).

зять его образование на основании имеющихся литературных данных не представлялось возможным, несмотря на высокую изученность реакций трилона-Б и карбамида. Из общехимических соображений казалось бессмысленным пытаться произвести реакцию этих компонентов. Поисковая система Chemical Abstracts “SciFinder” не выдала ни одной ссылки на совместное присутствие: “Трилон-Б–Карбамид” (Ethylenediamine- N,N,N',N' -tetraacetic acid disodium salt – Urea). В то же время взаимодействие с карбамидом этилендиаминтетрауксусной кислоты подробно исследовано. Продукт этой реакции – 1,2-бис(3,5-диоксопиперазин-1-ил)этан (H_2L^2) и его производные оказались востребованными, поскольку проявили антиканцерогенную активность [15].

Более трудным оказалось выяснение причин образования зеленовато-серого налета на стенках сосуда. Координационные соединения, получающиеся в реакциях трилона-Б с солями металлов, обычно выпадают из водных растворов в виде мелко- или крупнокристаллических осадков. Дополнительные эксперименты в области двухкомпонентных систем: трилон-Б– $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, трилон-Б–KCl, трилон-Б– NH_4VO_3 , трилон-Б– H_3BO_3 , трилон-Б– $CrCl_3$, трилон-Б– Na_2SeO_4 , показали, что ни один из этих растворов осадка (налета на стенках) не выделял. Счищенный со стенок сосуда налет по данным оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по внешнему виду напоминал аморфное стекловидное вещество. Элементный состав тонкого слоя поверхности образца, определенный методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭРФ) показал, что налет содержал много углерода, азота, кислорода, калия и молибдена (соответственно 24, 8, 37, 10, 19%), в то время как сера, хлор, натрий, ванадий и хром определялись на более низком уровне (соответственно 0.48, 0.86, 0.27, 1.02, 0.11%). Высокое содержание углерода, азота и кислорода наводило на мысль, что налет на стенках сосуда представляет собой органическое соединение, получающееся из ЭДТА и мочевины, а прочие элементы содержатся в виде адсорбированных и включенных в состав органической пленки соединений, находящихся в концентрированном растворе. Таким соединением мог

бы служить хорошо известный 1,2-бис(3,5-диоксопиперазин-1-ил)этан II (схема 2) [15–17], нерастворимый в водной среде и получающийся из ЭДТА и формамида [19, 18].

Проверка показала, что суспензия ЭДТА постепенно растворялась в водном растворе карбамида, но раствор не выделял осадка или налета на стенках сосуда при хранении. В то же время упаривание приводило к образованию H_2L^2 . Масс-спектр чистого соединения H_2L^2 оказался весьма прост и содержал пики молекулярного иона ($M = 254$), продукта распада молекулы на две равные части ($M = 127$) по центральной связи C–C и фрагмент с массой 99. Измеренный масс-спектр налета имел сложный вид и содержал три осколка, характерных для спектра H_2L^2 , причем фрагмент с массой 97 ($M-2$) имел интенсивность 100%. Однако в ИК-спектре счищенного со стенок сосуда налета не был идентичен спектру H_2L^2 .

Известно [19], что соединение H_2L^2 не растворяется в воде и метаноле, но достаточно быстро реагирует с ацетатом меди(II), образуя хорошо растворимый комплекс. Проверка показала, что оно также взаимодействует и с хлоридом хрома, и с гептамолибдатом аммония. Получающиеся комплексы хорошо растворялись в воде, после упаривания и сушки их ИК-спектры не соответствовали спектру налета. Таким образом, нерастворимое органическое соединение H_2L^2 не могло быть причиной образования осадка на стенках сосуда при его хранении.

Испытание твердой фазы, отлагающейся на стенках сосуда, методом РФА показало, что налет имеет кристаллическое строение (рис. 4а). Рентгенограммы порошков, высушенных при 110°C на воздухе и в вакууме практически не отличались. В базе данных порошковой рентгенографии содержатся только природные минералы и хорошо охарактеризованные синтетические неорганические соединения. Выполнить некоторое приближение к ним возможно только с помощью высокотемпературной обработки исследуемого продукта за счет превращения сложных комплексов в простые оксиды, карбиды, нитриды и т. д. Действительно, нагревание налета до 750°C в потоке аргона с последующим приложением метода РФА позволило выяснить, какие металлы отложились в виде комплексов ЭДТА или каких-то других плохо рас-

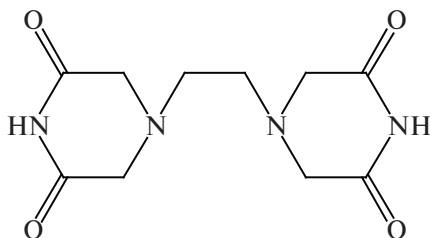


Схема 2. 1,2-Бис(3,5-диоксопиперазин-1-ил)этан (H_2L^2) (II)

творимых соединений. В пиролизованном налете (рис. 4б) содержались молибдат калия K_2MoO_4 (моноклинный), карбид молибдена Mo_2C (орторомбический) и нитрид молибдена Mo_5N_6 (гексагональный) в соотношении 18 : 11 : 1. Присутствие фаз других металлов (Cr, V) не обнаружено.

Таким образом, метод порошковой рентгенографии показал, что причиной образования налета является комплекс молибдена(VI). Стенки и дно сосуда с раствором, состоящим из трилона-Б, хлорида хрома и гептамолибдата аммония, через 7 сут покрывались серо-зеленым налетом, который после многократного промывания водой становился белым из-за потери хрома. Получающийся раствор имел кислотный характер (рН 1). Известно, что растворы солей 3d-металлов имеют кислую реакцию как соли слабого основания $[Cr(OH)_3]$ и сильной кислоты (HCl). По данным [20], ранее были синтезированы и охарактеризованы пять координационных соединения молибдена. Только одно из них $Na_4(MoO_3)_2L \cdot 8H_2O$ не содержало дополнительных лигандов и было производным молибдена(VI). Полученное встречным синтезом оно оказалось достаточно хорошо растворимым в воде (6.2 г в 100 мл), представляло собой мелкокристаллический белый порошок, пересаживалось метанолом, не выделяло осадка при хранении. Однако подкисление раствора до рН 1 вызывало через 2 ч выпадение осадка и налипание его на стенках сосуда. ИК спектр (рис. 5) высушенного на воздухе осадка оказался идентичным спектру налета, выделенного из раствора микроудобрения.

Хорошо известно, что многие комплексоны металлов теряют растворимость [1] из-за образования нерастворимых координационных полимеров. Такого рода процессы медленно протекают при хранении растворов и быстрее при изменении кислотно-основных свойств.

Идентичность ИК-спектров в диапазоне $1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ("область отпечатков пальцев")

проявляется даже в большей степени, чем в области валентных и деформационных колебаний связей O—H, N—H, C=O (характеристичной области $3800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$). Это обусловлено некоторой разницей в степени высушивания продуктов. Соединение молибдена содержит восемь молекул кристаллогидратной воды. Дополнительная адсорбированная вода вызывает уширение и возрастание интенсивности поглощения в области $3700\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Длительное выдерживание в шкафу при 110°C приводит к появлению в этом диапазоне узкой и менее интенсивной единичной полосы 3428 см^{-1} , принадлежащей к валентным колебаниям связей O—H кристаллогидратной воды.

Полученные результаты свидетельствовали о том, что стабилизация раствора микроудобрения (отсутствие образования осадка и налета на дне и стенках сосуда) возможна при понижении его кислотности. Действительно, доведение рН до 6–7 добавлением расчетного количества NaOH, KOH или Na_2CO_3 приводило к образованию фиолетового раствора, не выделяющего осадка и налета на стенках сосуда при длительном хранении. С целью предотвращения выпадения осадка соединения I, происходящего из карбамида и трилона-Б, содержание последнего было уменьшено до 52.72 г/л (1.25 моль/л).

В заключение отметим, что выпадение осадка при хранении жидкого микроудобрения, содержащего в качестве полезных веществ азот, калий, бор, молибден, хром, селен и в качестве хелатирующего лиганда — трилон-Б, происходит из-за высокого содержания карбамида и трилона-Б. Обрастание емкости серо-зеленым налетом обусловлено комплексом молибдена с этилендиаминтетрауксусной кислотой, подвергающемуся полимеризации в условиях кислой среды с образованием нерастворимого координационного полимера. Снижение концентрации трилона-Б и нейтрализация раствора

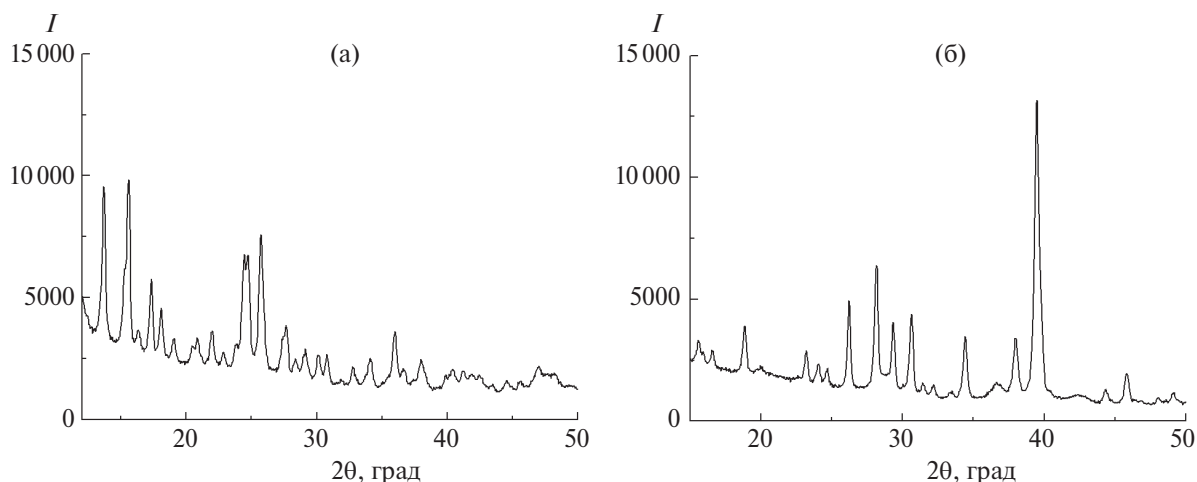


Рис. 4. Рентгенограммы твердой фазы, отложившейся на стенках сосуда с раствором микроудобрения: высушенной в вакууме при 110°C (а), подвергнутой нагреванию в потоке аргона при 750°C (б).

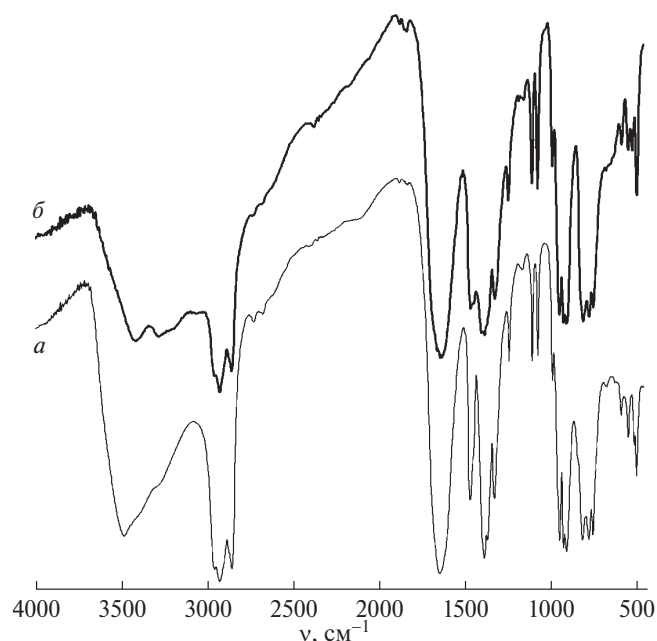


Рис. 5. ИК-спектры налета (а) и соединения молибдена $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (б), высушенных на воздухе без нагревания.

предотвращают образование осадка и обрастание стенок сосуда налетом при длительном хранении жидкого микроудобрения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены в рамках государственного задания (тема № FFSE-2023-0005 “Органические, элементоорганические и координационные соединения — компоненты материалов для современных наукоемких технологий”, рег. № 123031000051-4) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF-2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.

2. Карпова Е.А. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 3. С. 20.
3. Минеев В.Г. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 3. С. 5.
4. Data Collection. Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.41.93a — Software Package. Rigaku OD, 2020.
5. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction. CrysAlisPro 1.171. 41.93a - Software Package. Rigaku OD, 2020.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
7. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
9. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
10. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5 / Под ред. Брауэра Г. М.: Мир. 1985. С. 1606.
11. Parkin A., Harte S.M., Goetab A.E., Wilson C.C. // New J. Chem. 2004. V. 28. P. 718. <https://doi.org/10.1039/B315515C>
12. Guth H., Heger G., Klein S. et al. // Z. Kristallographie, Kristallgeochemie, Krystallophysik, Kristallchemie. 1980. B. 153. S. 237. <https://doi.org/10.1524/zkri.1980.153.3-4.237>
13. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970. 448 с.
14. Горловский Д.М., Альтшулер Л.М., Кучерявый В.И. Технология карбамида. Л.: Химия, 1981. 320 с.
15. Creighton A.M., Hellmann K., Whitecross S. // Nature. 1969. V. 222. № 5191. P. 384. <https://doi.org/10.1038/222384a0>
16. Бикибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 333. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n04ABEH000295>
17. Смолочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 395. <https://doi.org/10.1070/RCR4988>
18. Poly-N-diacetic Acid Imides // Pat. UK. GB978724 1964-12-23.
19. Houghton R.P., Williams E. // Perkin Trans 1. 1982. № 11. P. 2693. <https://doi.org/10.1039/P19820002693>
20. Порай-Кошиц М.А., Польшова Т.Н. // Коорд. химия. 1984. Т. 10. С. 725.

Stabilization of an Aqueous Solution of a Liquid Micro Fertilizer Containing Trilon B as a Chelating Agent. Structure of the Molecular Crystal of Sodium Carbamide Ethylenediaminetetraacetate Hydrate $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

V. V. Semenov^{a, *}, N. V. Zolotareva^a, B. I. Petrov^a, N. M. Lazarev^a, and E. V. Baranov^a

^a *Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia*

^{*} *e-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru*

Chemical analysis methods were used to identify the causes for precipitation and fouling with a gray-green deposit of a vessel for the storage of liquid micro fertilizer consisting of ammonium heptamolybdate, potassium chloride, ammonium vanadate, boric acid, chromium trichloride, sodium selenate, and Trilon B as a chelating ligand. The precipitate represented the crystalline 1 : 1 complex of Trilon B with carbamide $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_4L^1 = ethylenediaminetetraacetic acid). The deposit on the vessel bottom and wall was formed upon transformation of the molybdenum complex $\text{Na}_4(\text{MoO}_3)_2\text{L}^1 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ into insoluble coordination polymer in an acid medium. Neutralization of the solution to pH 6–7 and a decrease in the concentration of Trilon B gave a violet micro fertilizer solution that was stable during storage. The molecular structure of the $\text{NaH}_3\text{L}^1 \cdot (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystal was determined.

Keywords: micro fertilizers, Trilon B, biometals, solutions, molecular structure