

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ МАРГАНЦА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

**В.В. Семенов**

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

Водная суспензия марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата под действием оснований (кислого углекислого натрия, гидроокиси лития и аммиака) растворяется при  $\text{pH} = 8$ , превращаясь в хорошо растворимые известные соединения тетраацетатоманганаты натрия, лития и аммония. Аналогичным образом протекает взаимодействие марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) с 2-аминоэтанолом, также создающим слабо щелочную среду. В кислой среде при  $\text{pH} = 1$  тетраацетатоманганаты натрия, лития, аммония и 2-аминийэтанола превращаются в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат). Марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат при подкислении серной кислотой превращается в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат).

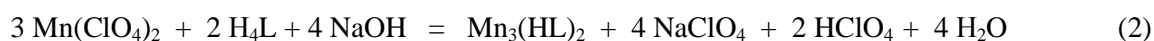
*Ключевые слова: марганец(II), натрий, литий, аммоний, 2-аминоэтанол, этилендиаминтетрауксусная кислота, этилендиаминтетраацетатоманганаты.*

### Введение

В реакциях соединений марганца(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА)  $\text{H}_4\text{L}$  в зависимости от условий получают соединения, различающиеся по своему химическому составу и растворимости в водной среде. Так, карбонат марганца(II) взаимодействует с ЭДТА в молярном соотношении 3:2 с образованием [1] малорастворимого в водной фазе кристаллического марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата).



Данное соединение образуется также [2] в реакции перхлората марганца(II) с тетранатриевой солью ЭДТА.



Из водного раствора оно выпадает в осадок в виде декагидрата  $\text{Mn}_3(\text{HL})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Приведенные уравнения свидетельствуют о том, что образующиеся в процессе реакции растворы имеют кислую реакцию. Кислотные свойства имеет и получающееся соединение, в молекуле которого остаются две свободные группы  $-\text{COOH}$ . Его структура изучена в работах [1–3]. Молекула комплекса (рис. 1) содержит в своем составе три катиона  $\text{Mn}(\text{II})$  и два фрагмента трижды депротонированной ЭДТА. Две хелатированные группировки  $\text{MnHL}$  связаны друг с другом через катион нехелатированного  $\text{Mn}(\text{II})$ , окруженного 4 молекулами воды:  $\text{MnHL}-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{HLMn}$ . Остальные 2 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  входят в состав хелатных группировок и 4 находятся за пределами элементарной ячейки.

Проведение реакции в нейтральной среде приводит к образованию хорошо растворимых комплексов состава  $\text{Na}_2[\text{MnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4],  $\text{Li}_2[\text{MnL}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] и  $(\text{NH}_4)_2[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [6].



Первое из этих соединений [4] было высажено из водного раствора добавлением этилового спирта. Для второго [5] и третьего [6] выполнен рентгеноструктурный анализ (рис. 2).

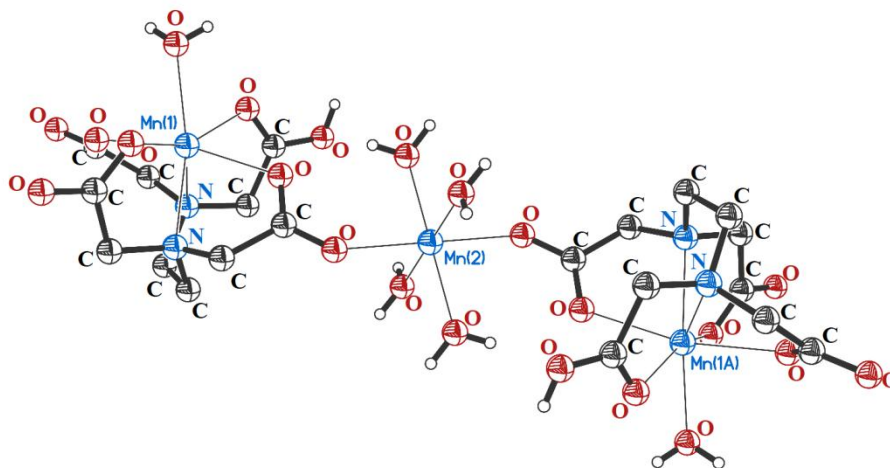


Рис. 1. Молекулярная структура  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ . Тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водородов  $CH_2$ -групп, а также сольватные некоординированные молекулы воды не изображены для ясности. Атомы с индексом *A* построены с помощью оператора симметрии 1-*x*, -*y*, -*z* [12, CCDC MNEDTA11]

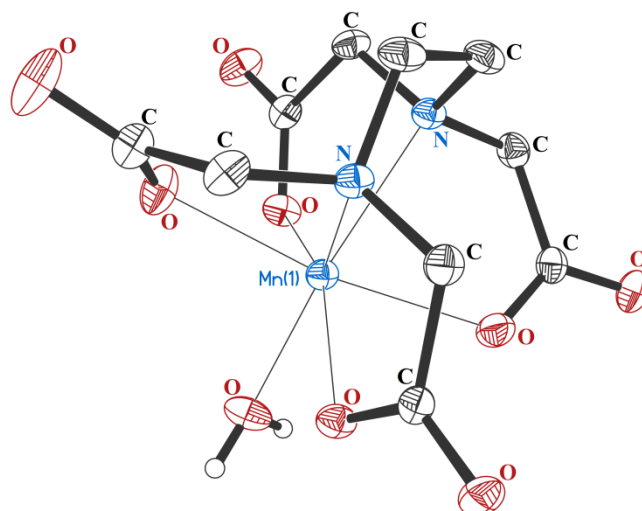


Рис. 2. Молекулярная структура дианионной части диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата  $(NH_4)_2MnL \cdot 4H_2O$ . Атомы водорода  $CH_2$ -групп, аммонийные катионы  $NH_4^+$ , а также сольватные некоординированные молекулы воды не изображены для ясности [6, CCDC]

В работе [7] авторы получили большую серию соединений формулы  $M_2L \cdot nH_2O$  ( $M = Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) из оксидов  $MO$ , карбонатов  $MCO_3$ , основных карбонатов  $MCO_3 \cdot M(OH)_2$  двухвалентных металлов и ЭДТА. В работе была отмечена плохая растворимость соединений. Для марганца она составила  $0,13 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

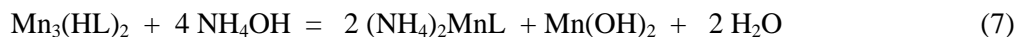


### Обсуждение результатов

В настоящей работе мы сообщаем о взаимопревращениях вышеупомянутых соединений под действием кислот и оснований. Необходимые сведения были почерпнуты в результате поиска хорошо растворимых координационных соединений марганца(II), имеющих перспективы использования в качестве микрокомпонентных добавок в минеральные удобрения.

Водная суспензия марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$  ( $pH = 2$ ), синтезированного из карбоната марганца и ЭДТА, под действием оснований (кислого углекислого натрия, гидроокиси лития и аммиака) растворялась при  $pH = 8$ ,

превращаясь в хорошо растворимые известные соединения тетраацетатоманганаты натрия  $\text{Na}_2[\text{MnL}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [4], лития  $\text{Li}_2[\text{MnL}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [5] и аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [6].

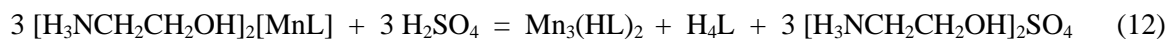
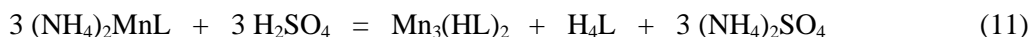
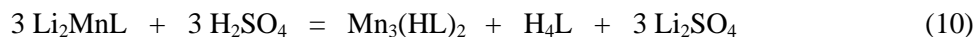
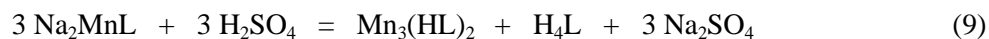


После фильтрования, упаривания фильтратов и сушки остатков соединения были идентифицированы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Выходы составили 67–83 %.

Аналогичным образом протекает взаимодействие марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) с 2-аминоэтанолом, также создающим слабо щелочную среду, как  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

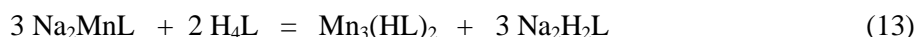


Водные растворы выделенных таким образом соединений имели нейтральную реакцию ( $\text{pH} = 7$ ), были устойчивы при длительном хранении. Через полгода образования осадков не наблюдалось. Подкисление серной кислотой до значения  $\text{pH} = 1$  приводило к помутнению раствора вследствие выделения осадка  $\text{Mn}_3(\text{HL})_2$ .



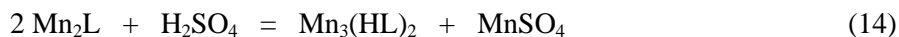
Выпавшие осадки состояли из целевого соединения  $\text{Mn}_3(\text{HL})_2$  и ЭДТА. Последняя очень плохо растворялась даже в горячей воде, в то время как  $\text{Mn}_3(\text{HL})_2$  достаточно хорошо. Осадки заливали водой, нагревали до кипения и фильтровали горячими. Повторение этой процедуры приводило к получению чистых образцов кристаллического марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата  $\text{Mn}_3(\text{HL})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Выходы составили 43–49 %.

Реакции (9)–(12) протекают в строгом соответствии со стехиометрией. При необходимости получения чистого образца  $\text{Mn}_3(\text{HL})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  вместо минеральных кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  следует использовать ЭДТА.



Образующаяся динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты хорошо растворяется в воде и может быть легко удалена фильтрованием реакционной смеси. Однако из-за плохой растворимости ЭДТА реакция 13 протекает с заметной скоростью только при нагревании, в то время как реакции (9)–(12) быстро протекают при 25 °С.

Марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат  $\text{Mn}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , полученный из основного карбоната марганца и ЭДТА, при подкислении серной кислотой превращался в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат).



Высокая растворимость сульфата марганца позволяет легко отделить плохо растворимый этилендиаминтетраацетат тримарганца фильтрованием водного раствора.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область 1400–400  $\text{cm}^{-1}$ ) и фторированном (4000–1400  $\text{cm}^{-1}$ ) маслах между пластинами  $\text{KBr}$  регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0. Масс-спектры измерены на хромато-масс-спектрометре Polaris Q с хроматографом Trace GC Ultra. Рентгеноструктурные исследования монокристаллических образцов марганец(II)

*бис*(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$  и диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата  $(NH_4)_2MnL \cdot 2H_2O$  проведены на дифрактометре *Bruker D8 Quest* (MoK $\alpha$ -излучение,  $\omega$ -сканирование,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $T = 100,0(2) \text{ K}$ ,  $2\theta = 55,78^\circ$ ).

В работе использовали динатриевую соль ЭДТА (Трилон-Б) квалификации «ч» ГОСТ 10652-73, АО «Химреактив», Н. Новгород; основной карбонат марганца с содержанием Mn(II) 45 мас. %, ЗАО «Унихим», ГОСТ 7205-77; 2-аминоэтанол квалификации «ч» производства ООО «Синтез ОКА», г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010; марганец(II) сернокислый 5-водный, квалификации «ч», ГОСТ 435-77, АО «Химреактив», Н. Новгород; ЭДТА получали обработкой динатриевой соли соляной кислотой.

Приобретенный нами коммерчески доступный препарат основного карбоната марганца, по данным рентгеновского фазового анализа (РФА), содержал следующие компоненты: манганит  $MnO(OH)$  39 %, родохрозит  $MnCO_3$  45 %, биксбиит  $Mn_2O_3$  16 %. Он представлял собой мелкодисперсный черный порошок, не растворимый в воде и в органических растворителях с содержанием марганца 45 %. ЭДТА также обладает малой растворимостью в водной среде. В связи с этим реакции ОКМ с ЭДТА производили смешиванием и растиранием двух твердых составляющих в фарфоровой ступке с последующим присыпанием полученного коричнево-черного порошка к дистиллированной воде при перемешивании и последующем нагревании. Известно [8], что соли марганца(III) неустойчивы и в кислых растворах восстанавливаются до солей марганца(II). Таким образом, проведение реакции с ЭДТА в кислой среде следовало ожидать образования только производных марганца(II).

**Марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ .** Смешивали и растирали в ступке совместно 1,42 г ( $1,14 \cdot 10^{-2}$  г-ат. Mn) основного карбоната марганца и 6,60 г ( $2,27 \cdot 10^{-2}$  моль) ЭДТА. Полученный коричневый порошок присыпали при перемешивании к 100 мл дистиллированной воды. Колбу подогрели снизу электроплиткой. Через 1 ч коричневая суспензия растворилась. Реакционная смесь представляла собой светло-розовую жидкость с небольшим количеством белого осадка. Осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе. Получили 2,05 г непрореагировавшей ЭДТА. Фильтрат упарили, получили 4,50 г крупных кристаллов розового цвета (см. рис. 1). После повторной перекристаллизации из горячей воды получили 3,02 г ( $3,27 \cdot 10^{-3}$  моль, 83 %) марганец(II) *бис*(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ , РСА (см. рис. 1). Найдено, %: С 26,19; Н 5,05; N 5,93.  $C_{20}H_{46}N_4O_{26}Mn_3$ . Вычислено, %: С 26,00; Н 5,02; N 6,07. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3482, 3259, 1694 пл, 1608, 1584, 1414, 1399, 1346, 1313, 1292, 1256, 1245, 1110, 1030, 928, 961, 929, 905, 851, 780, 720, 696, 646, 535. Масс-спектр, m/e: 67, 79, 81 (100%), 95, 97, 121, 149, 178, 185, 213, 227, 236, 255, 294, 299, 301, 353, 368.

**Марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат  $Mn_2L \cdot 3H_2O$ .** Смешивали и растирали в ступке совместно 2,80 г ( $2,24 \cdot 10^{-2}$  г-ат. Mn) основного карбоната марганца и 3,30 г ( $1,14 \cdot 10^{-2}$  моль) ЭДТА. Полученный коричневый порошок присыпали при перемешивании к 100 мл дистиллированной воды. Коричневую суспензию нагревали при перемешивании 7 ч, фильтровали, осадок промывали водой, сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 110 °С. Получили 0,98 г непрореагировавшего основного карбоната марганца. По данным РФА осадок состоял из аморфной и кристаллической составляющих. В кристаллической части идентифицированы оксид марганца  $Mn_2O_3$  и манганит  $MnO(OH)$ . Фильтрат упарили, остаток сушили в шкафу при 110 °С. Получили 4,00 г ( $5,38 \cdot 10^{-3}$  моль, 72 %) марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганата) тригидрата  $Mn_2L \cdot 3H_2O$  в виде желтого порошка. Найдено, %: С 26,17; Н 4,65; N 6,73.  $C_{10}H_{18}N_2O_{11}Mn_2$ . Вычислено, %: С 26,56; Н 4,01; N 6,19. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3381, 3241, 1587, 1405, 1328, 1256, 1107, 1030, 1006, 976, 929, 857, 723, 649, 586, 458.

**Преращение марганец(II) (этилендиаминтетраацетатоманганата) тригидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат.** Навеску 2,20 г  $Mn_2L \cdot 3H_2O$  растворили в 20 мл  $H_2O$ , перемешивали, добавляли по каплям 8 н раствор серной кислоты. От 10 капель раствор помутнел. Осадок фильтровали, промывали водой, растворяли при нагревании в 40 мл  $H_2O$ . Выпавшие по охлаждению кристаллы сушили на воздухе. Получили 1,10 г марганец(II) *бис*(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ .

**Преращение марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрата в динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат.** К суспензии 4,06 г ( $4,40 \cdot 10^{-3}$  моль)  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$  в 100 мл  $H_2O$  прибавляли по каплям раствор 2,22 г ( $2,64 \cdot 10^{-2}$  моль)  $NaHCO_3$

в 30 мл  $H_2O$ . После приливания 25 мл раствора pH реакционной смеси изменился от 2 до 7. Смесь фильтровали, упаривали, остаток сушили при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Получили 4,40 г ( $1,02 \cdot 10^{-2}$  моль, 78 %)  $Na_2MnL \cdot 2H_2O$  в виде белого с розовым оттенком порошка. Найдено, %: С 28,45; Н 3,68; N 6,72.  $C_{10}H_{16}N_2O_{10}MnNa_2$ . Вычислено, %: С 28,25; Н 3,79; N 6,59. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3470, 3437, 3291, 1656 пл, 1611, 1584, 1444, 1411, 1325, 1253, 1242, 1116, 1027, 1006, 988, 976, 961, 926, 860, 717, 643, 601, 571, 559, 532, 506.

**Динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат.** Смешивали и растирали в ступке совместно 2,00 г ( $1,32 \cdot 10^{-2}$  моль)  $MnCO_3 \cdot 2H_2O$  и 3,84 г ( $1,32 \cdot 10^{-2}$  моль) ЭДТА. Полученный белый порошок присыпали при перемешивании к 120 мл дистиллированной воды, колбу подогрели снизу электроплиткой. Через 30 мин розовая суспензия растворилась. К прозрачному раствору добавляли по каплям раствор 2,22 г ( $2,64 \cdot 10^{-2}$  моль)  $NaHCO_3$  в 30 мл  $H_2O$  до достижения pH = 7. Смесь фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Получили 4,80 г ( $1,13 \cdot 10^{-2}$  моль, 85 %) динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганата)  $Na_2[MnL] \cdot 2H_2O$  в виде мелкодисперсного микрокристаллического порошка. Найдено, %: С 28,43; Н 3,78; N 6,82.  $C_{10}H_{16}N_2O_{10}MnNa_2$ . Вычислено, %: С 28,25; Н 3,79; N 6,59. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3467, 3297, 1602, 1590, 1411, 1334, 1283, 1245, 1110, 1027, 1000, 985, 961, 926, 857, 720, 646, 574, 532, 488, 452.

**Дилитий (этилендиаминтетраацетатоманганат) тригидрат**  $Li_2[MnL] \cdot 3H_2O$  получали аналогично из  $MnCO_3 \cdot 2H_2O$  ЭДТА и LiOH. Выход 86%. Найдено, %: С 28,80; Н 4,46; N 7,00.  $C_{10}H_{18}N_2O_{11}MnLi_2$ . Вычислено, %: С 29,21; Н 4,41; N 6,81. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3437, 3276, 1599, 1408, 1328, 1253, 1110, 1033, 1006, 982, 929, 860, 720, 649, 586, 538, 515.

**Дикалий (этилендиаминтетраацетатоманганат) гидрат**  $K_2[MnL] \cdot H_2O$  получали аналогично из  $MnCO_3 \cdot 2H_2O$  ЭДТА и  $KHCO_3$ . Пластинчатые кристаллы, выход 59 %. Найдено, %: С 27,14; Н 3,37; N 6,59.  $C_{10}H_{14}N_2O_9MnK_2$ . Вычислено, %: С 27,4; Н 3,21; N 6,38. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3434, 3369, 1593, 1396, 1343, 1325, 1262, 1182, 1107, 1048, 1027, 1003, 982, 961, 923, 848, 711, 634, 589, 524, 491.

**Диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат**  $(NH_4)_2[MnL] \cdot 2H_2O$  получали аналогично из  $MnCO_3 \cdot 2H_2O$  ЭДТА и  $NH_4OH$ . Крупные кубические кристаллы для PCA (см. рис. 2) получены упариванием раствора от 120 до 10 мл, выход 60 %. Найдено, %: С 28,11; Н 5,40; N 13,40.  $C_{10}H_{24}N_4O_{10}Mn$ . Вычислено, %: С, 28,92; Н, 5,83; N, 13,49. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3539, 3440, 3267, 3190, 3062, 1677, 1626, 1581, 1476, 1411, 1340, 1289, 1262, 1182, 1107, 1033, 1006, 976, 929, 854, 720, 643, 616, 580, 521, 497.

**Преобразование динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат под действием серной кислоты.** К раствору 2,70 г ( $6,35 \cdot 10^{-3}$  моль)  $Na_2[MnL] \cdot 2H_2O$  в 30 мл  $H_2O$  (pH = 6) прибавили при перемешивании 1 мл 8 н раствора  $H_2SO_4$ . Кислотность раствора увеличилась до pH = 1, выпал белый осадок. Смесь нагревали до кипения, фильтровали горячей, охлаждали. Получили 0,35 г осадка ЭДТА на фильтре, из фильтрата по охлаждению выпали кристаллы  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ , 1,70 г, 87 %. После повторной перекристаллизации получили 1,50 г чистого декагидрата бис(этилендиаминтетраацетата) тримарганца.

Аналогично получали  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$  при подкислении растворов дилитий-, дикалий и диаммоний (этилендиаминтетраацетатоманганатов).

**Преобразование динатрий (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганат) декагидрат под действием ЭДТА.** Смешивали и растирали в ступке 1,40 г ( $3,29 \cdot 10^{-3}$  моль)  $Na_2[MnL] \cdot 2H_2O$  и 0,64 г ( $2,20 \cdot 10^{-3}$  моль) ЭДТА, приливали 20 мл  $H_2O$ . Через 5 ч перемешивания при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  реакционная смесь оставалась мутной. Добавили к ней еще 25 мл  $H_2O$ , нагрели до  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , фильтровали горячей. По охлаждению наблюдали выпадение осадка. Колбу охлаждали до  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , через 12 ч смесь размешивали, фильтровали, осадок промывали на фильтре небольшим количеством воды, сушили на воздухе. Получили 0,50 г ( $5,41 \cdot 10^{-4}$  моль, 49 %)  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ .

**Бис(2-аминийэтанол) (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрат.** К суспензии 1,30 г ( $1,41 \cdot 10^{-3}$  моль)  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$  в 20 мл  $H_2O$  прибавляли по каплям при перемешивании 0,34 г 2-аминоэтанола в 2 мл  $H_2O$ . Через 2 ч суспензия растворилась, pH смеси изменился от 2 до 8. Прозрачный бесцветный раствор упаривали, остаток сушили на фторопластовом поддоне при  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Получили 1,38 г ( $2,74 \cdot 10^{-3}$  моль, 63 %) бис(2-аминийэтанол) (этилендиаминтетраацетатоманганата) дигидрата  $[H_3NCH_2CH_2OH]^+[MnL]^{2-} \cdot 2H_2O$  в виде прозрачной прочной, стекловидной массы, размяг-

чающейся при нагревании. Найдено, %: С 33,59; Н 6,27; N 11,25.  $C_{14}H_{32}N_4O_{12}Mn$ . Вычислено, %: С 33,40; Н 6,41; N 11,13. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3600–2300 ш, 1581, 1400, 1328, 1280, 1253, 1155, 1125, 1107, 1069, 1021, 1009, 979, 961, 926, 857, 717, 646, 583, 526.

**Превращение бис(2-аминийэтанол) (этилендиаминтетраацетатоманганат) дигидрата в марганец(II) бис(этилендиаминтетраацетатоманганата) декагидрат.** К раствору 0,40 г ( $7,95 \cdot 10^{-4}$  моль)  $[H_3NCH_2CH_2OH]^+_2[MnL]^{2-} \cdot 2H_2O$  в 15 мл  $H_2O$  прибавляли по каплям при перемешивании 8 н  $H_2SO_4$ . От 4 капель рН раствора изменился от 7 до 2, реакционная смесь помутнела, выпал осадок. Колбу охлаждали до  $5^\circ C$ , через 12 ч смесь размешивали, фильтровали, осадок сушили на воздухе. Получили 0,20 г ( $2,16 \cdot 10^{-4}$  моль, 81%)  $Mn_3(HL)_2 \cdot 10H_2O$ , после повторной кристаллизации 0,12 г.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № 45.4 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094-2016-0012) 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). Монокристалльные рентгеноструктурные исследования соединений проведены в рамках госзадания (Тема № 44.2, рег. № АААА-А16-116122110053-1). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур». Исследования методом сканирующей электронной микроскопии выполнены по теме № 0035-2019-0026, № госрегистрации 01201458049.

### Литература

1. Stereochemistry of Ethylenediaminetetraacetato Complexes. I. The Structure of Crystalline  $Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$  and the Configuration of the Seven-Coordinate  $Mn(OH_2)Y^{-2}$  Ion / S. Richards, B. Pedersen, J.V. Silverton, J.L. Hoard // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, no. 1. P. 27–33. DOI: 10.1021/ic50011a006.
2. Carboxylate-rich Hybrid Ligands in Mn(II) Complexes as Precursors for Water Oxidation Reactions / Gan C.R.R., Liu Z., Bai S-Q. et al. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43, no. 4. P. 1821–1828. DOI: 10.1039/C3DT51666K.
3. Crystal Structures of Acid Ethylenediaminetetraacetates  $[Cd(H_2Edta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$  and  $[Mn(H_2O)_4][Mn(HEdta)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$  / I.N. Polyakova, A.L. Poznyak, V.S. Sergienko, L.V. Stopolyanskaya // *Crystallogr. Rep.* 2001. Vol. 6, no. 1. P. 40–45. DOI: 10.1134/1.1343124.
4. Sawyer D.T., Paulsen P. Properties and Infrared Spectra of Ethylenediaminetetraacetic Acid Complexes. II. Chelates of Divalent Ions // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81, no. 4. P. 816–820.
5. Ананьева Н.Н., Полюнова Т.И., Порай-Кошиц М.А. Кристаллическая структура пентагидрата литиевой соли этилендиаминтетраацетата марганца(II) // *Журн. структ. химии.* 1974. Т. 15, № 2. С. 263–267.
6. Crystal Structures of Seven-coordinate  $(NH_4)_2[Mn^{II}(edta)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ ,  $(NH_4)_2[Mn^{II}(cydta)(H_2O)] \cdot 4H_2O$  and  $K_2[MN^{II}(hdtpa)] \cdot 3,5H_2O$  Complexes / Wang X.F., Gao J., Wang J. et al. // *J. Struct. Chem.* 2008. Vol. 49, no. 4. 724–731. DOI: 10.1007/s10947-008-0101-9.
7. Леонтьева М.В., Дятлова Н.М. Основные закономерности образования биядерных этилендиаминтетраацетатов  $M_2Edta$  ряда переходных металлов // *Коорд. химия.* 1990. Т. 16, № 6. С. 823–828.
8. Неницеску К. *Общая химия.* М.: Мир, 1968. С. 654.

**Семенов Владимир Викторович** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, г. Нижний Новгород, Бокс 445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

*Поступила в редакцию 11 апреля 2022 г.*

## TRANSFORMATIONS OF MANGANESE ETHYLENEDIAMINE TETRAACETATES UNDER ACTION OF ACIDS AND BASES

V.V. Semenov, [vvsemenov@iomc.ras.ru](mailto:vvsemenov@iomc.ras.ru)

G.A. Razuvaev, Institute of Organometallic Chemistry of the RAS,  
Nizhny Novgorod, Russian Federation

An aqueous suspension of manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate) decahydrate under action of bases (sodium hydrogen carbonate, lithium hydroxide, and ammonia) dissolves at pH = 8, turning into well-known freely soluble compounds of sodium, lithium, and ammonium tetraacetate manganates. The interaction of manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate) with 2-aminoethanol, which also creates a weakly alkaline medium, proceeds in a similar way. In acidic medium at pH = 1 sodium, lithium, ammonium, and 2-ammonium ethanol tetraacetate manganates are converted into manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate). Manganese(II) (ethylenediaminetetraacetate manganate) trihydrate, when acidified with sulfuric acid, turns into manganese(II) bis(ethylenediaminetetraacetate manganate).

*Keywords:* manganese(II), sodium, lithium, ammonium, 2-aminoethanol, ethylenediaminetetraacetic acid, ethylenediaminetetraacetate manganates.

## References

1. Richards S., Pedersen B., Silverton J.V., Hoard J.L. Stereochemistry of Ethylenediaminetetraacetate Complexes. I. The Structure of Crystalline  $Mn_3(HY)_2 \cdot 10H_2O$  and the Configuration of the Seven-Coordinate  $Mn(OH_2)Y^{-2}$  Ion. *Inorg. Chem.* 1964;3(1):27–33. DOI: 10.1021/ic50011a006.
2. Gan C.R.R., Liu Z., Bai S-Q., Ong K.S., Hor T.S.A. Carboxylate-rich Hybrid Ligands in Mn(II) Complexes as Precursors for Water Oxidation Reactions. *Dalton Trans.* 2014;43(4):1821–1828. DOI: 10.1039/C3DT51666K.
3. Polyakova I.N., Poznyak A.L., Sergienko V.S., Stopolyanskaya L.V. Crystal Structures of Acid Ethylenediaminetetraacetates. *Crystallogr. Rep.* 2001;46(1):40–45. DOI: 10.1134/1.1343124.
4. Sawyer D.T., Paulsen P. Properties and Infrared Spectra of Ethylenediaminetetraacetic Acid Complexes. II. Chelates of Divalent Ions. *J. Am. Chem. Soc.* 1959;81(4):816–820.
5. Anan'eva N.N., Polynova T.N., Poray-Koshits M.A. Crystal Structure of the Pentahydrate of the Lithium Salt of Manganese(II) Ethylenediaminetetraacetate. *J. Struct. Chem.* 1974;15(2):263–267. (In Russ.)
6. Wang X.F., Gao J., Wang J., Zhang Zh., Wang Y.F., Chen L.J., Sun W., Zhang X.D. *J. Struct. Chem.* 2008;49(4):724–731. DOI: 10.1007/s10947-008-0101-9.
7. Leontieva M.V., Dyatlova N.M. The Main Regularities of the Formation of Binuclear Ethylenediaminetetraacetates  $M_2Edta$  of a Number of Transition Metals. *Rus. J. Coord. Chem.* 1990;16(6):823–828. (In Russ.)
8. Nenitescu C.D. *Chimie generala*. Bucuresti. Editia a doua Editura tehnica, 1963.

Received 11 April 2022

## ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Семенов В.В. Превращения этилендиаминтетраацетатов марганца под действием кислот и оснований // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 102–108. DOI: 10.14529/chem220311

## FOR CITATION

Semenov V.V. Transformations of manganese ethylenediamine tetraacetates under action of acids and bases. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2022;14(3):102–108. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220311