

Научная статья

УДК 546.776; 547.1-32; 547.233.1; 633:631.81.095.337:631.816

DOI: 10.14529/chem240307

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА(VI)
С НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И МОНОЭТАНОЛАМИНОМ.
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДРАТА
ТРИАММОНИЙ[ТРИОКСО(НИТРИЛОТРИАЦЕТАТО)МОЛИБДАТА]
(NH₄)₃[MoO₃L]·H₂O. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО РАСТВОРА
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ КЛЕВЕРА ЛУГОВОГО**

**В.В. Семенов^{1✉}, Б.И. Петров¹, Н.М. Лазарев¹,
Е.Н. Разов², В.В. Шарутин³, Н.А. Кодочилова⁴**

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

² Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН», г. Нижний Новгород, Россия

³ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

⁴ Нижегородский НИИСХ – филиал ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока,
Нижегородская обл., Кстовский р-н, с. п. Селекционной станции, Россия

✉ vvsemenov@iomc.ras.ru

Аннотация. Варьированием соотношений гептамолибдата аммония (ГМА), нитрилотриуксусной кислоты и 2-аминоэтанола получен концентрированный раствор комплекса молибдена, устойчивый при длительном хранении и не выделяющий твердого осадка. В водном растворе 2-аминоэтанол замещает аммонийные группы в гептамолибдате аммония, давая смешанные аммоний-аминиевые производные (NH₄)_n(NH₃CH₂CH₂OH)_{6-n}[Mo₇O₂₄], которые являются причиной неустойчивости раствора и выпадения осадка. Аммонийные катионы в молекуле ГМА могут быть полностью замещены на катионы 2-аминийэтанола при проведении реакции в водной среде с шестикратным молярным избытком 2-аминоэтанола с получением гексааминного производного (NH₃CH₂CH₂OH)₆[Mo₇O₂₄]. В тройной системе гептамолибдат аммония – нитрилотриуксусная кислота – 2-аминоэтанол происходит образование хорошо растворимого гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH₄)₃[MoO₃L]·H₂O, кристаллическая структура которого изучена методом рентгеноструктурного анализа. На примере клевера лугового показано, что полученный раствор агрономически более эффективен в сравнении с раствором комплекса молибдена с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют катионы аммония, молекулы гидратной воды и анионы триоксо(нитрилотриацетато)молибдата, в котором атомы молибдена имеют координацию искаженной квадратной бипирамиды с двумя атомами кислорода O=Mo групп и двумя атомами кислорода карбоксилатных лигандов в экваториальных положениях (2,024(5), 1,710(4) и 2,316(5), 2,436(5) Å). Аксиальный угол O(2)Mo(1)N(2) составляет 147,6(2)°. Аксиальные положения занимают атомы кислорода и азота (расстояния O(2)=Mo(1) и N(2)=Mo(1) равны 1,762(5) и 2,185(4) Å соответственно). Данные РСА: (**1**) [C₆H₂₀MoN₄O₁₀, M = 404,20; моноклинная сингония, пр. гр. P2₁/c; параметры ячейки: a = 8,002(12) Å, b = 19,82(2) Å, c = 9,931(12) Å; β = 109,48(5)°, V = 1485(3) Å³, Z = 4; ρ(выч.) = 1,808 г/см³; μ = 0,939 мм⁻¹; F(000) = 824,0; обл. сбора по 2θ: 5,98–56,98°; –10 ≤ h ≤ 10, –25 ≤ k ≤ 25, –10 ≤ l ≤ 10; всего отражений 30512; независимых отражений 2958 (R_{int} = 0,0567); GOOF = 1,118; R-фактор 0,0493].

Ключевые слова: молибден, нитрилотриуксусная кислота, 2-аминоэтанол, водорастворимый комплекс, молекулярная структура

Благодарности. Исследования выполнены в рамках госзадания (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). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур». Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021–2023 гг. по теме № 0030-2021-0025.

Для цитирования: Получение водорастворимого комплекса молибдена(VI) с нитрилотриуксусной кислотой и моноэтаноламин. Молекулярная структура гидрата триаммоний[триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Использование его раствора для повышения урожайности клевера лугового / В.В. Семенов, Б.И. Петров, Н.М. Лазарев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 125–134. DOI: 10.14529/chem240307

Original article
DOI: 10.14529/chem240307

PREPARATION OF A WATER-SOLUBLE COMPLEX OF MOLYBDENUM(VI) WITH NITRILOTRIACETIC ACID AND MONOETHANOLAMINE. MOLECULAR STRUCTURE OF TRIAMMONIUM [TRIOXO(NITRILOTRIACETATO)MOLYBDATE] MONOHYDRATE $(\text{NH}_4)_3[\text{MOO}_3\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. APPLICATION OF ITS SOLUTION TO INCREASE THE PRODUCTIVITY OF RED CLOVER

V.V. Semenov^{1✉}, B.I. Petrov¹, N.M. Lazarev¹,
E.N. Razov², V.V. Sharutin³, N.A. Kodochilova⁴

¹ G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS, Nizhny Novgorod, Russia

² Institute of Mechanical Engineering Problems of the Russian Academy of Sciences – branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution “Federal Research Center Institute of Applied Physics RAS”, Nizhny Novgorod, Russia

³ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

⁴ Nizhny Novgorod Research Agricultural Institute – Branch of “Federal Agricultural Research Center of the North-East named N.V. Rudnitskogo”, Nizhny Novgorod region, Kstovo district, s.p. Breeding station, Russia

✉ vvsemenov@iomc.ras.ru

Abstract. Varying the ratios of ammonium heptamolybdate, nitrilotriacetic acid and 2-aminoethanol has made it possible to obtain a concentrated solution of the molybdenum complex, which remains stable during long-term storage and does not release solid sediment. In an aqueous solution, 2-aminoethanol replaces ammonium groups in ammonium heptamolybdate, producing mixed ammonium-amine derivatives $(\text{NH}_4)_n(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{6-n}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$, which cause solution instability and precipitation. Ammonium cations in the HMA molecule can be completely replaced by 2-aminoethanol cations in the course of the reaction in aqueous medium with a sixfold molar excess of 2-aminoethanol to obtain the hexamine derivative $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$. In the ternary system ammonium heptamolybdate – nitrilotriacetic acid – 2-aminoethanol, the formation of highly soluble triammonium [trioxo(nitrilotriacetato)molybdate] monohydrate $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) is formed, the crystal structure of which has been studied by X-ray diffraction analysis. Using red clover as an example, it has been shown that the resulting solution is agronomically more effective in comparison with a solution of a molybdenum complex with (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid. According to the RSA data, ammonium cations, hydrate water molecules and trioxo(nitrilotriacetato) anions are present in crystal **1** molybdenum, in which molybdenum atoms have the coordination of a distorted square bipyramide with two oxygen atoms of O=Mo groups and two oxygen atoms of carboxylate ligands in equatorial positions (2,024(5), 1,710(4) and 2,316(5), 2,436(5) Å). The axial angle O(2)Mo(1)N(2) is 147.6(2)°. The axial positions are occupied by oxygen and nitrogen

atoms (the distances O(2)=Mo(1) and N(2)=Mo(1) are 1,762(5) and 2,185(4) Å accordingly). RSA data: (1) [C₆H₂₀MoN₄O₁₀, M = 404.20; monoclinic syngony, etc. gr. P21/s; cell parameters: a = 8,002(12) Å, b = 19.82(2) Å, c = 9.931(12) Å; β = 109.48(5)°, V = 1485(3) Å³, Z = 4; ρ(h) = 1,808 g/cm³; μ = 0.939 mm⁻¹; F(000) = 824.0; 2θ collection area: 5.98–56.98°; -10 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 25, -10 ≤ l ≤ 10; total reflections are 30512; independent reflections are 2958 (Rint = 0.0567); GOOF = 1.118; R-factor 0.0493].

Keywords: molybdenum, nitrilotriacetic acid, 2-aminoethanol, water-soluble complex, molecular structure

Acknowledgments. The research was carried out within the framework of the state assignment (Topic No. FFSE-2023-0005 “Organic, organoelement and coordination compounds – components of materials for modern high-tech technologies”, registration No. 123031000051-4) using the equipment of the collective use center “Analytical Center of the IOMC RAS” at the G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS with the support of the grant “Ensuring the development of material and technical infrastructure of centers for the collective use of scientific equipment” (Unique identifier RF-2296.61321X0017, Agreement Number 075-15-2021-670). When carrying out the work, the equipment of the Center for Collective Use of the UNN Scientific and Educational Center “Physics of Solid-State Nanostructures” was used. Experiments using scanning electron microscopy were carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences to conduct fundamental scientific research for 2021-2023 on topic No. 0030-2021-0025.

For citation: Semenov V.V., Petrov B.I., Lazarev N.M., Razov E.N., Sharutin V.V., Kodochilova N.A. Preparation of a water-soluble molybdenum(VI) complex with nitrilotriacetic acid and monoethanolamine. Molecular structure of triammonium [trioxo(nitrilotriacetato)molybdate] monohydrate (NH₄)₃[MoO₃L]·H₂O. Application of its solution to increase the productivity of red clover. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):125–134. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240307

Введение

Молибден относится к жизненно важным микроэлементам и необходим для питания растений. Из многих его производных наиболее доступным является гептамолибдат аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (ГМА). Высокая растворимость в водной среде делает возможным его применение в сельскохозяйственных мероприятиях как в виде внекорневой подкормки (опрыскивание листьев растений) (П), так и в виде обработки семян (ОС). Известно [1], что на урожайность и качество продукции большое влияние оказывают не только метод внесения микроудобрений (П или ОС), но также форма самого соединения. В некоторых случаях использование координационных соединений оказывается более эффективным. Большое многообразие комплексов молибдена обеспечивается не столько его четырьмя возможными валентными состояниями [2], сколько большим числом известных комплексонов [3]. Однако для использования в сельском хозяйстве рациональным представляется синтез и тестирование на агрономическую эффективность только самых коммерчески доступных соединений. Среди комплексонов по дешевизне и доступности выделяется нитрилтриуксусная кислота (Н₃L, НТА), называемая также комплексоном-1. Существенное препятствие к применению координационных соединений в качестве микроудобрений составляет часто встречающаяся плохая или почти полная нерастворимость в водной среде, вызываемая их полимерным строением. Ранее мы предложили [4] использовать для ее увеличения так называемые промоторы растворимости. Среди них наиболее удобным и весьма эффективным оказался крупнотоннажный продукт – 2-аминоэтанол (моноэтаноламин, МЭА). Возрастание растворимости [5] обеспечивается не только высокой гидрофильностью присоединенного к молекуле комплекса промотора, но также уменьшением молекулярной массы координационного полимера. В [6] было показано, что соединение, получающееся в реакции ГМА с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой (ОЭДФ), обладает высокой растворимостью и не требует использования промоторов для испытаний на агрономическую эффективность.

Известно достаточно много работ [7–13], посвященных получению различных соединений молибдена(VI) с НТА и другими комплексонами. Синтезы и кристаллизация комплексов производились как в H₂O, так и в среде органических растворителей. Сведений о их растворимости в водной среде не приводилось. Молибдат лития Li₂MoO₄ взаимодействует с НТА [7] и с последующим добавлением хлоридов щелочных металлов и LiOH дает гетеротриметаллические комплексы [Li{K(H₂O)₂}MoO₃L]_n, [Li{Rb(H₂O)₂}MoO₃L]_n, [Cs{Li(H₂O)₂}MoO₃L]_n. Реакция ГМА

с НТА, нитрилотриацетатом кобальта и этилендиамином (enH_4) привела к образованию кобальт-молибденового комплекса $\text{NH}_4(\text{enH}_2)[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [8]. ГМА и НТА в присутствии избытка хлористоводородного гидразина (восстановителя) образуют [9] комплексы пяти- и четырехвалентного молибдена $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_3\text{O}(\text{OH})_3(\text{LH})_3]\cdot\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В метаноле НТА взаимодействует с димолибдатом тетраакис(н-бутил)аммония $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$, давая $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2\text{O}_5\{\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [10]. Серия соединений, в том числе производных НТА, была получена из оксида MoO_3 [11–13]. Комплексы $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HL})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}]$ синтезировали в водной фазе, в то время как производные жидких моно- и диэтанолламинов $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$, $[\text{MoO}_2\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\}_2]$ получали нагреванием MoO_3 с органическими аминами без растворителя [12]. Сделаны измерения констант устойчивости комплексов молибдена(VI) и вольфрама(VI) с НТА в средах с различной ионной силой [14–19], определено влияние сольватации на комплексобразование [20, 21] молибдена(VI) с НТА в смешанных растворителях вода – метанол, вода – изопропиловый спирт, исследован фотолиз комплексов молибдена(VI) с НТА [22].

В настоящей работе сообщается о результатах изучения реакций ГМА с НТА и МЭА в водной среде. Цель выполненной работы состояла в нахождении такого соотношения исходных реагентов, которые обеспечивали получение концентрированного водного раствора, не выделяющего осадка при длительном хранении, и испытание его на агрономическую эффективность.

Экспериментальная часть

В работе использовали тетрагидрат гекса(аммоний)гептамолибдат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нитрилотриуксусную кислоту квалификации «ч», ЛАБХИМ (С.-Петербург), ТУ 10329-74; 2-аминоэтанол квалификации «ч» производства ООО «Синтез ОКА», г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010.

Реакция тетрагидрата гекса(аммоний)гептамолибдата $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с нитрилотриуксусной кислотой в молярном соотношении 1:2. Смешивали и растирали 94,80 г ($7,67\cdot 10^{-2}$ моль) ГМА и 29,32 г ($1,53\cdot 10^{-1}$ моль) НТА. Полученный белый мелкий порошок присыпали при перемешивании к 500 мл дистиллированной воды. Через 30 мин суспензия растворилась. Через 20 сут. из светло-синего раствора выпал белый осадок. Смесь размешали и фильтровали на воронке Бюхнера. Осадок высушили на воздухе, фильтрат упарили, остаток высушили при 110 °С. Осадок с фильтра 77,00 г ($5,76\cdot 10^{-2}$ моль, 75 %), $(\text{NH}_4)_5\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot \text{H}_2\text{L}$, ИК-спектр, cm^{-1} : 3482, 3199, 1629, 1593, 1563, 1328, 1298, 1227, 1116, 991, 932, 890, 854, 801, 786, 720, 702, 616, 524, 491. Найдено, %: С 5,67; Н 2,30; N 6,28; Мо 50,36. $\text{C}_6\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_{30}\text{Mo}_7$. Вычислено, %: С 5,40; Н 2,19; N 6,29; Мо 50,23. Растворимость 7,41 г в 100 мл H_2O . Остаток из фильтрата 34,50 г, ИК-спектр, cm^{-1} : 3485, 3196, 1630, 1590, 1561, 1329, 1299, 1230, 1118, 990, 930, 892, 853, 800, 784, 720, 701, 614, 521, 490.

Реакция тетрагидрата гекса(аммоний)гептамолибдата $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с нитрилотриуксусной кислотой и 2-аминоэтанолом в молярном соотношении 1:4,6:8,7. Смешивали и растирали 9,48 г ($7,67\cdot 10^{-3}$ моль) ГМА и 6,48 г ($3,58\cdot 10^{-2}$ моль) НТА. Полученную смесь присыпали при перемешивании к 50 мл дистиллированной воды. Через 30 мин суспензия растворилась. Через 2 дня из раствора выпал плотный белый осадок. Смесь размешивали и приливали 4,09 г ($6,70\cdot 10^{-2}$ моль) 2-аминоэтанола в 6 мл H_2O . Осадок быстро растворился. Смесь фильтровали, получили 57 мл прозрачного синего раствора, из которого через 30 дней выпал плотный белый осадок. Смесь фильтровали, осадок сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 110 °С. Получили 5,0 г ($3,73\cdot 10^{-3}$ моль, 49 %) гептамолибдата тетраакис(2-аминийэтанол)диаммония $(\text{NH}_4)_2(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ в виде светло-коричневого порошка. Найдено, %: С 7,60; Н 2,71; N 5,75; Мо 49,54. $\text{C}_8\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Mo}_7$. Вычислено, %: С 7,17; Н 3,00; N 6,27; Мо 50,12. ИК-спектр, cm^{-1} : 3425, 3157, 3062, 1635, 1605, 1307, 1265, 1134, 1066, 1003, 917, 884, 720, 649, 503. Растворимость 2,50 г в 100 мл H_2O . Фильтрат упарили, из вязкого раствора крупные бесцветные кристаллы отделяли фильтрованием через крупнопористый фильтр Шотта, промывали метанолом и затем ацетоном. Получили 2,3 г ($5,69\cdot 10^{-3}$ моль, 11 %) гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\cdot\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Найдено, %: С 18,27; Н 5,03; N 13,93; Мо 23,31. $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Mo}$. Вычислено, %: С 17,83; Н 4,99; N 13,86; Мо 23,73. ИК-спектр, cm^{-1} : 3387, 3205, 3044, 2106, 1855, 1677, 1617, 1590, 1408, 1385, 1295, 1221, 1101, 1000, 956, 935, 881, 833, 786, 729, 708, 610, 556, 535, 494. Масс-спектр, m/e: 79, 95, 135,

147, 161, 185, 213, 247, 255, 260, 285, 313, 326, 353, 368 (100 %), 395, 423, 452, 509, 523, 551. Растворимость >90 г в 100 мл H₂O.

Реакция тетрагидрата гекса(аммоний)гептамолибдата (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O с 2-аминоэтанолом в молярном соотношении 1:6. К раствору 3,70 г (2,99·10⁻³ моль) ГМА в 50 мл H₂O прибавили 1,10 г (1,80·10⁻² моль) 2-аминоэтанола в 5 мл H₂O. Смесь нагрели 7 ч при 70–80 °С, прозрачный раствор упаривали, остаток высушивали при 110 °С. Получили 4,05 г (2,82·10⁻³ моль, 94 %) гекса(2-аминийэтанол)гептамолибдата (NH₃CH₂CH₂OH)₆[Mo₇O₂₄] в виде вязкой синей массы, застывающей при охлаждении и легко размалывающейся до светло-коричневого порошка. Найдено, %: С 10,84; Н 2,92; N 6,07. C₁₂H₄₂N₆O₃₀Mo₇. Вычислено, %: С 10,03; Н 2,95; N 5,85. ИК-спектр, см⁻¹: 3431, 3351, 3196, 3095, 2728, 1665, 1596, 1510, 1310, 1271, 1149, 1054, 1021, 961, 929, 884, 795, 759, 669, 613, 500. Растворимость 0,70 г в 100 мл H₂O.

Получение растворов для испытаний на агрономическую эффективность. Смешивали и растирали в ступке 156,6 г ГМА и 57,5 г НТА. Полученный белый порошок присыпали при перемешивании к 800 мл H₂O, колбу подогревали, через 1 ч приливали 35,97 г (35,2 мл) 2-аминоэтанола в 115 мл H₂O. Смесь фильтровали, получили 970 мл прозрачного раствора голубого цвета с плотностью 1,142 г·мл⁻¹, содержание молибдена(VI) 87,7 г·л⁻¹, 0,91 г·ат·л⁻¹. Раствор комплекса молибдена с ОЭДФ (H₄L') MoO₂L'₂·NH₃·4H₂O (1,7 л; 1,107 г·мл⁻¹) получали из ГМА и ОЭДФ согласно [6]. Раствор ГМА получали растворением 162,5 г (1,31·10⁻¹ моль) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O в 1 л H₂O. Для стабилизации добавляли 250 мл раствора 19%-ного аммиака, плотность 1,085 г·мл⁻¹, содержание молибдена(VI) 72,0 г·л⁻¹, 0,75 г·ат·л⁻¹.

В почвенных образцах были определены следующие показатели: обменная кислотность – потенциметрически (ГОСТ 26483-85) сумма поглощенных оснований по Каппену – Гильковицу (ГОСТ 27821-88); степень насыщенности почвы основаниями – расчетным методом; содержание гумуса по методу Тюрина в модификации Никитина (ГОСТ 26213-91); содержание подвижных соединений фосфора и калия – по Кирсанову в модификации ЦИНАО с последующим определением фосфора колориметрически на КФК-2, калия – на пламенном фотометре FLAPHO-4 (ГОСТ 26207-91).

При анализе растений использовали следующие методы: содержания азота, фосфора и калия определяли из одной навески после мокрого озоления (H₂O₂ и смесью H₂SO₄ с селеном) при последующем определении азота с помощью трилона Б, фосфора по методу Мерфи – Райли колориметрически на КФК-2, а калия – на пламенном фотометре FLAPHO-4. Сухое вещество в растениях клевера определяли в соответствии с ГОСТ 31640-2012; сырую золу – ГОСТ 13496.14-87; жир – ГОСТ 13496.15-85; клетчатку – ГОСТ 13496.2-84; протеин – расчетным методом в соответствии с ГОСТ Р ИСО 16634-1-2011; нитраты – ионометрическим экспресс-методом, расчет обменной энергии и кормовых единиц – по ГОСТ 27978-88. Корма зеленые.

Математическую обработку результатов исследований проводили методом дисперсионного анализа по Доспехову с использованием компьютерной программы Microsoft Office Excel.

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами 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. Содержание С, Н, Мо определяли пиролитическим разложением с гравиметрическим окончанием.

Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от 500х до 50000х. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов гидрата триаммоний[триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH₄)₃[MoO₃·L]·H₂O (I) проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo K_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены с помощью программ SHELXL/PC и OLEX2 [23–25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение

атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экр}}(\text{C})$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2331685 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения в структуре **1**

Параметр	1
Стехиометрическая формула	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{MoN}_4\text{O}_{10}$
M	404,20
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	8,002(12),
$b, \text{Å}$	19,82(2),
$c, \text{Å}$	9,931(12)
$\alpha, \text{град.}$	90,00
$\beta, \text{град.}$	109,48(5),
$\gamma, \text{град.}$	90,00
$V, \text{Å}^3$	1485(3)
Z	4
$\rho_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	1,808
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,939
$F(000)$	824,0
Размер кристалла, мм	$0,31 \times 0,11 \times 0,06$
Диапазон сбора данных по 2θ , град.	5,98–56,98
Диапазон индексов	$-10 \leq h \leq 10, -25 \leq k \leq 25, -10 \leq l \leq 10$
Число измеренных рефлексов	30512
Чисто независимых рефлексов	2958
R_{int}	0,0567
GOOF	1,118
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число параметров	247
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0493, wR_2 = 0,1474$
R -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0592, wR_2 = 0,1543$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	1,06/–1,10

Таблица 2
Длины связей и валентные углы в структуре **1**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Mo1–O1	2,024(5)	O1–Mo1–O4	160,04(15)
Mo1–O4	2,436(5)	O1–Mo1–O5	98,25(19)
Mo1–O5	1,316(5)	O1–Mo1–N2	73,79(17)
Mo1–O3	1,710(4)	O5–Mo1–O4	66,13(16)
Mo1–O2	1,762(5)	O3–Mo1–O1	88,5(2)
Mo1–N2	2,185(4)	O3–Mo1–O4	103,6(2)
O4–C1	1,098(7)	O3–Mo1–O5	163,63(16)
O6–C1	1,373(8)	O3–Mo1–O2	105,5(2)
O5–C4	1,318(8)	O3–Mo1–N2	99,4(2)
O7–C4	1,204(7)	O2–Mo1–O1	126,6(2)
O9–C6	1,301(8)	O2–Mo1–O4	65,9(2)
O8–C6	1,272(8)	O2–Mo1–O5	82,5(2)
N2–C2	1,617(8)	O2–Mo1–N2	147,6(2)
N2–C3	1,446(7)	N2–Mo1–O4	88,42(17)
N2–C5	1,715(8)	C1–O4–Mo1	114,5(5)

Обсуждение результатов

НТА представляет собой [3] трехосновную кислоту $N(CH_2COOH)_3$ (H_3L) с постепенно убывающей кислотностью: $pK_1 = 1,80$; $pK_2 = 2,48$; $pK_3 = 9,71$. Низкий показатель кислотности третьей стадии обусловлен ее цвиттер-ионным строением и отвечает диссоциации протона, локализованного на атоме азота. Взаимодействие ГМА с НТА в молярном соотношении 1:2 привело к образованию растворимого соединения. В результате упаривания раствора и сушки при $110\text{ }^\circ\text{C}$ образовалась твердая фаза, полностью растворимая в воде. Полученный раствор при хранении оказался неустойчив, и через 20 дней из него выпал белый осадок. Часть соединения осталась в растворе. Данные элементного анализа соответствовали комплексу $(NH_4)_5H_2Mo_7O_{24} \cdot H_2L$. По данным ИК-спектроскопии, выпавший осадок и растворенное соединение имели идентичный химический состав. Соединение оказалось умеренно растворимым в водной фазе: 7,4 г в 100 мл воды.

Выпадение осадка не удалось предотвратить добавлением 2 моль МЭА к прозрачному раствору, полученному растворением порошкообразной смеси ГМА : НТА = 1:2. Однако 4 моль МЭА предотвратили образование осадка при длительном (6 мес.) хранении раствора. Раствор с молярным соотношением ГМА:НТА:МЭА = 1:2:4 использовали для испытаний на агрономическую эффективность. Ранее нами был получен комплекс молибдена с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой H_4L' , который оказался хорошо растворимым в водной среде и не требовал применения промотора для увеличения растворимости [6]. Испытание этих двух растворов на одной сельскохозяйственной культуре позволило сравнить их эффективность относительно гептамолибдата аммония в повышении урожайности.

Для выяснения причины выпадения осадков из трехкомпонентных растворов оказалась полезной реакция ГМА с НТА и МЭА, проведенная в молярном соотношении 1:4,6:8,7 и вызвавшая образование осадка. Выпавший осадок представлял собой гептамолибдат *тетракус*(2-аминийэтанол)диаммония $(NH_4)_2(NH_3CH_2CH_2OH)_4[Mo_7O_{24}]$. Из реакционной смеси он выделялся в виде пучков коротких (100–150 мкм) нитевидных кристаллов, толщиной 2–4 мкм (рис. 1).



Рис. 1. СЭМ изображение нитевидных кристаллов гептамолибдата *тетракус*(2-аминийэтанол)диаммония $(NH_4)_2(NH_3CH_2CH_2OH)_4[Mo_7O_{24}]$

Из фильтрата были выделены кристаллы гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] $(NH_4)_3[MoO_3L] \cdot H_2O$ (1) (рис. 2).

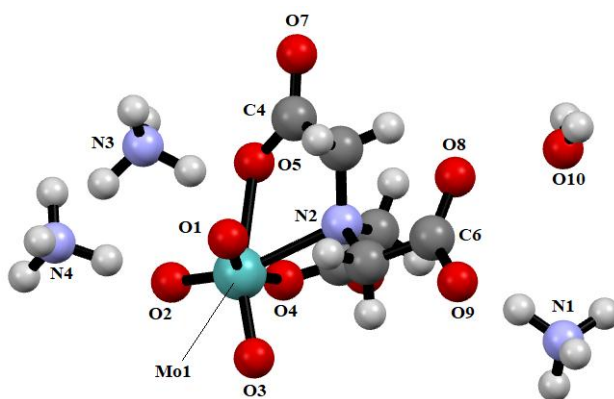


Рис. 2. Общий вид комплекса 1

По данным РСА, в кристалле **1** присутствуют катионы аммония, молекулы гидратной воды и анионы триоксо(нитрилотриацетато)молибдата, в котором атомы молибдена имеют координацию искаженной квадратной бипирамиды с двумя атомами кислорода O=Mo групп и двумя атомами кислорода карбоксилатных лигандов в экваториальных положениях (2,024(5), 1,710(4) и 2,316(5), 2,436(5) Å). Аксиальный угол O(2)Mo(1)N(2) составляет 147,6(2)°. Аксиальные положения занимают атомы кислорода и азота (расстояния O(2)=Mo(1) и N(2)=Mo(1) равны 1,762(5) и 2,185(4) Å соответственно).

Аммонийные катионы в молекуле ГМА могут быть полностью замещены на катионы 2-аминийэтанола при проведении реакции в водной среде с шестикратным молярным избытком 2-аминоэтанола. Упаривание раствора привело к удалению летучего аммиака, и в твердом остатке получалось гексааминное производное (NH₃CH₂CH₂OH)₆[Mo₇O₂₄]. Причина неустойчивости растворов, содержащих ГМА, НТА и МЭА (выпадение осадка), заключалась в образовании плохо растворимых смешанных аммоний-аминиевых производных (NH₄)_m(NH₃CH₂CH₂OH)_n[Mo₇O₂₄]. В слабо щелочной среде при смешивании ГМА с МЭА осадок не выпадал, однако при наличии в растворе кислоты (НТА) происходило его образование. Гептамолибдат *гексакис*(2-аминийэтанола) (NH₃CH₂CH₂OH)₆[Mo₇O₂₄] после выделения его из раствора и сушки существенно потерял растворимость (0,75 г в 100 мл H₂O). Водный раствор ГМА также при хранении является неустойчивым, мутнеет и выделяет небольшое количество осадка. Для стабилизации добавляют аммиак. Определенное экспериментально соотношение ГМА:НТА:МЭА = 1:2:4 обеспечило получение стабильного при длительном хранении водного раствора и предоставило возможность использования его в агрохимических мероприятиях.

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что в растворе присутствовали катионы аммония NH₄⁺, аминия [NH₃CH₂CH₂OH]⁺, анионы [Mo₇O₂₄]⁶⁻ и [MoO₃L]³⁻. Выделение и идентификация кристаллического гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH₄)₃[MoO₃·L]·H₂O свидетельствовали о преобразовании шестизарядного комплексного аниона по реакции:



Гидрат триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] (NH₄)₃[MoO₃L]·H₂O изоструктурен известным комплексам K₃[MoO₃L]·H₂O и [Li{M(H₂O)₂}MoO₃L]_n (M = K, Rb, Cs) с анионом [MoO₃L]³⁻, полученным из MoO₃ и НТА при добавлении КОН [11] или из Li₂MoO₄ и НТА при добавлении KCl, RbCl, CsCl [7].

Учитывая, что использование микроэлементосодержащих препаратов является важнейшим агротехническим приемом, позволяющим улучшить биометрические параметры развития растений, в Нижегородском НИИСХ – филиале ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока был заложен полевой опыт для оценки влияния растворов комплексов молибдена с НТА-МЭА и ОЭДФ на показатели урожайности и питательной ценности клевера лугового. Полученные результаты отображены в таблице. Контроль (фон) предусматривал внесение в почву сложного комплексного удобрения – диаммофоски, содержащего в своем составе азот, фосфор и калий.

Таблица 1
Урожайность зеленой и сухой массы клевера лугового в зависимости от экспериментальных растворов

Варианты	Высота растений, см	Зеленая масса, т/га	Отклонение от контроля		Сухая масса, т/га	Отклонение от контроля		Масса головок клевера
			т/га	%		т/га	%	
1. Контроль (фон)	61,2	12,1	–	–	1,5	–	–	1,96
2. Фон + ГМА	76,6	20,8	8,7	71,9	2,4	0,9	60,0	2,73
3. Фон + ГМА – ОЭДФ	79,4	20,9	8,8	72,7	2,2	0,7	46,7	2,85
4. Фон + ГМА – НТА – МЭА	85,2	21,5	9,4	77,7	2,5	1,0	66,6	2,90
НСР ₀₅			1,3			0,1		

Внесение молибдена в традиционной форме увеличило зеленую массу клевера на 8,7 т/га (71,9 %) относительно фона. Использование раствора комплекса ГМА с ОЭДФ практически не обеспечило преимущества, однако комплекс ГМА с НТА еще более повысил выход зеленой мас-

сы: до 9,4 т/га (77,7 %). Повышение урожайности произошло прежде всего за счет увеличения высоты растений и массы головок клевера. Сухая масса растений практически не увеличилась и осталась на уровне внесения молибдена в традиционной форме.

Гептамолибдат аммония практически не увеличил содержание азота в зеленой массе клевера по отношению к контролю, в то время как комплексы ГМА с ОЭДФ и НТА привели к увеличению на 0,14 и 0,11 % соответственно. Содержание фосфора и калия незначительно уменьшилось как в случае употребления традиционной формы, так и координационных соединений молибдена.

Растворы молибдена в традиционной и хелатированной формах в целом увеличили питательную ценность надземной фитомассы клевера. Эффективность хелатных форм оказалась выше. Содержание сырой клетчатки увеличилось незначительно, сырого протеина возросло максимум с 16,06 до 16,88 %, сырого жира с 3,88 до 4,11 % относительно традиционной формы.

Сравнение двух использованных препаратов показало, что комплекс ГМА-НТА-МЭА более эффективен по сравнению с ГМА-ОЭДФ. Особенно наглядно это проявилось на показателе высоты растений. Возможная причина повышенной агрономической эффективности раствора ГМА-НТА-МЭА заключалась в благотворном действии моноэтаноламина. В работах [26-29] на примере растворов борной кислоты в органических растворителях было показано, что глицерин и моноэтаноламин оказывают стимулирующее действие на урожайность и химический состав зерна озимой и яровой пшеницы, а также белой горчицы.

Выводы

Варьированием соотношений гептамолибдата аммония, нитрилотриуксусной кислоты и 2-аминоэтанола получен концентрированный раствор комплекса молибдена, устойчивый при длительном хранении и не выделяющий твердого осадка. В тройной системе гептамолибдат аммония – нитрилотриуксусная кислота – 2-аминоэтанол происходит образование хорошо растворимого гидрата триаммоний [триоксо(нитрилотриацетато)молибдата] $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_3\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, кристаллическая структура которого изучена методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что синтезированные в работе комплексные соединения молибдена обладают повышенной агрономической эффективностью, увеличивая содержание азота в зеленой массе клевера.

Список источников

1. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия. М.: Колос, 2002. 584 с.
2. Неницеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968. С. 654.
3. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
4. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. Способ получения порошкообразных водорастворимых координационных соединений железа(III) и марганца(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой: Пат. 2015110362, РФ // (Б.И. 2015).
5. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I. et al. // Rus. J. Gen. Chem. 2015. V. 85, No. 5. P. 1116. DOI: 10.1134/S1070363215050199
6. Петров Б.И., Семенов В.В., Почкутова Т.С. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44, № 6. С. 354. DOI: 10.1134/S0132344X18060075
7. Deb D., Duley S., Radenkovic S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14, No. 44. P. 15579. DOI: 10.1039/C2CP42105D
8. Leonova K.A., Klimov O.V., Kochubey D.I. et al. // Polyhedron. 2012. V. 47, No. 1. P. 65. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.025
9. Zhou Z.H., Xu Q., Lin J. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10, No. 12. P. 1461. DOI: 10.1016/j.inoche.2007.09.006
10. Liu S., Ma L., McGowty D. et al. // Polyhedron. 1990. V. 3, No. 13. P. 1541. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)86572-9
11. Butcher R.J., Penfold B.R. // J. Cryst. Mol. Struct. 1976. V. 6, No. 1. P. 13. DOI: 10.1007/BF01841229
12. Knobler C., Penfold B.R., Robinson W.T. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. No. 2. P. 248. DOI: 10.1039/DT9800000248

13. *Knobler C.B., Robinson W.T., Wilkins C.J., Wilson A.J.* // *Acta Cryst.* 1983. C39. P. 443. DOI: 10.1107/S0108270183005053.
14. *Majlesi K.* // *Rev. Inorg. Chem.* 2006. V. 26, No. 5. P. 507. DOI: 10.1515/REVIC.2006.26.5.507
15. *Majlesi K., Zare K.* // *Phys. Chem. Liquids.* 2006. V. 44, No. 3. P. 257. DOI: 10.1080/00319100500509645
16. *Majlesi K., Zare K.* // *J. Mol. Liquids.* 2006. V. 125, No. 1. P. 66. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.11.018
17. *Majlesi K., Zare K.* // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 50, No. 10. P. 1733.
18. *Majlesi K., Zare K., Teimouri F.* // *J. Chem. Engineer. Data.* 2003. V. 48, No. 3. P. 680. DOI: 10.1021/je025642b
19. *Collin J.P., Lagrange P.* // *Bul. Soc. Chim. Franc.* 1976. V. 9–10. Pt. 1. P. 1304.
20. *Gharib F., Zare K., Mohammadi B.* // *J. Mol. Liq.* 2006. V. 124, No. 1–3. P. 63. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.09.001
21. *Mohammadi B., Mohammadi J.* // *Chin. J. Chem.* 2007. V. 25, No. 3. P. 284. DOI: 10.1002/cjoc.200790056
22. *Poznyak A.L., Stopolyanskaya L.V.* // *Rus. J. Coord. Chem.* 1991. V. 17, No. 12. P. 1640.
23. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
24. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998.
25. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
26. *Кодочилова Н.А., Сюбаева А.О., Гейгер Е.Ю. и др.* // *Международный сельскохозяйственный журнал.* 2020. № 1 (373). С. 72. DOI: 10.24411/2587-6740-2020-11017
27. *Кодочилова Н.А., Иваненкова А.О., Бузынина Т.С. и др.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2021. Т. 13, № 2. С. 49. DOI: 10.14529/chem210205
28. *Кодочилова Н.А., Бузынина Т.С., Семенов В.В. и др.* // *Агрехимический вестник.* 2021. № 6. С. 78. DOI: 10.24412/1029-2551-2021-6-016
29. *Кодочилова Н.А., Иваненкова А.О., Бузынина Т.С. и др.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия Химия.* 2022. Т. 14, № 4. С. 88. DOI: 10.14529/chem220409

Семенов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Петров Борис Иванович – доктор технических наук, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия. E-mail: bip@iomc.ras.ru

Лазарев Николай Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия. E-mail: bip@iomc.ras.ru

Разов Евгений Николаевич – старший научный сотрудник, Институт проблем машиностроения РАН – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН», Нижний Новгород, Россия. E-mail: razov_e@mail.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Кодочилова Наталья Александровна – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Нижегородский НИИСХ – филиал ФГБНУ ФАНЦ Северо-Востока, Нижегородская обл., Кстовский р-н, с. п. Селекционной станции, Россия. E-mail: nnov-niish@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 21 февраля 2024 г.
The article was submitted 21 February 2024.*