

РЕАКЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА (УРОТРОПИНА) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТРИГИДРАТА ДИАММОНИЙ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**В.В. Семенов¹, Б.И. Петров¹✉, Т.С. Почекутова¹, Н.М. Лазарев¹,
Н.В. Золотарёва¹, Р.В. Румянцев¹, Е.Н. Разов²**

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

² Институт проблем машиностроения Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН», Нижний Новгород, Россия

✉ bip@iomc.ras.ru

Аннотация. Взаимодействие этилендиаминтетрауксусной кислоты (H_4L , ЭДТА) с гексаметилентетрамином $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (ГМТА) в водной среде приводит к образованию моногидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Диаммонийная соль получается в реакции 2 молей водного раствора аммиака, образующегося в результате диссоциации ГМТА в водно-метаноловой среде до формальдегида и аммиака и реакцией последнего с ЭДТА с выходом после перекристаллизации 32 %. Реакция в соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}$ в соотношении 4 : 1 не приводит к образованию чистых продуктов тетра- или триаммонийных солей $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4$). Смесь представляет собой триаммонийную соль с непрореагировавшей кислотой. Однако, перекристаллизация из водного метанола дает чистый образец диаммонийной соли $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Строение синтезированных комплексов исследовано методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Строение комплекса **2** доказано методом РСА. Анализ показал, что дианион этилендиаминтетраацетата в **2** представляет собой цвиттер-ион, в котором атомы водорода расположены на атомах азота, а все четыре карбоксильные группы депротонированны. Выявлены общие закономерности по взаимодействию четырёхосновных кислот ЭДТА и ОЭДФ с ГМТА и водным аммиаком и показана аналогия протекания этих реакций. Установлено, что диаммонийные соли могут быть синтезированы напрямую из кислот и водных растворов аммиака.

Ключевые слова: гексаметилентетрамин, этилендиаминтетрауксусная кислота и ее диаммонийная соль, молекулярная структура

Благодарности. Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № FFSE-2023-0005 «Органические, элементноорганические 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 Министерства образования и науки РФ «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием». 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 ИПФ РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2024–2026 гг. (FFUF-2024-0031, № НИОКТР 1023032800130-3-2.3.2).

Для цитирования: Реакции гексаметилентетрамина (уротропина) с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Молекулярная структура тригидрата диаммоний этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / В.В. Семенов, Б.И. Петров, Т.С. Почекутова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 81–94. DOI: 10.14529/chem250410

REACTIONS OF HEXAMETHYLENETETRAMINE (UROTROPINE) WITH ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID. MOLECULAR STRUCTURE OF DIAMMONIUM ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE TRIHYDRATE $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

V.V. Semenov¹, B.I. Petrov^{1✉}, T.S. Pochekutova¹, N.M. Lazarev¹,
N.V. Zolotareva¹, R.V. Rumyantsev¹, E.N. Razov²

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

✉ bip@iomc.ras.ru

Abstract. The interaction of ethylenediaminetetraacetic acid (H_4L , EDTA) with hexamethylenetetramine $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (HMTA) in aqueous medium leads to formation of hexamethylenetetraminium ethylenediaminetetraacetate monohydrate $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and diammonium ethylenediaminetetraacetate trihydrate $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). The diammonium salt is obtained by reaction of 2 moles of aqueous ammonia solution formed by dissociation of HMTA in aqueous methanol medium to formaldehyde and ammonia and reaction of the latter with EDTA, yielding 32% after recrystallization. The reaction with the ratio $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}$ equaling 4 : 1 does not lead to formation of pure products of tetra- or triammonium salts $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4$). The mixture is a triammonium salt with an unreacted acid. However, recrystallization from aqueous methanol gives a pure sample of the diammonium salt $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The structure of the synthesized complexes was investigated by IR spectroscopy and elemental analysis. The structure of complex **2** was proved by the X-ray method. The analysis has shown that the dianion of ethylenediaminetetraacetate in **2** is a zwitterion in which hydrogen atoms are located on nitrogen atoms and all four carboxyl groups are deprotonated. General regularities concerning the interaction of quadruplebutyric acids EDTA and OEDP with HMTA and aqueous ammonia have been revealed, and the analogy of the course of these reactions has been shown. It is established that the diammonium salts can be synthesized directly from acids and aqueous ammonia solutions.

Keywords: hexamethylenetetramine, ethylenediaminetetraacetic acid and its diammonium salt, molecular structure

Acknowledgments. The research was carried out under the state assignment (Theme No. FFSE-2023-0005 “Organic, Organoelement and Coordination Compounds – Components of Materials for Modern Science-Intensive Technologies”, reg. No. 123031000051-4) using the equipment of the collective use center “Analytical Center of the Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences” at the G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences with the support of the grant of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation “Ensuring the development of material and technical infrastructure of centers of collective use of scientific equipment”. The instruments of the UNN Center for Collective Use of the Scientific and Educational Center “Physics of Solid-State Nanostructures” were used in this work. Experiments using scanning electron microscopy were performed within the framework of the state assignment of IAP RAS for fundamental scientific research for 2024-2026 (FFUF-2024-0031, No. NIOCTR 1023032800130-3-2.3.2).

For citation: Semenov V.V., Petrov B.I., Pochekutova T.S., Lazarev N.M., Zolotareva N.V., Rumyantsev R.V., Razov E.N. Reactions of hexamethylenetetramine (urotropine) with ethylenediaminetetraacetic acid. Molecular structure of diammonium ethylenediaminetetraacetate trihydrate $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):81–94. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250410

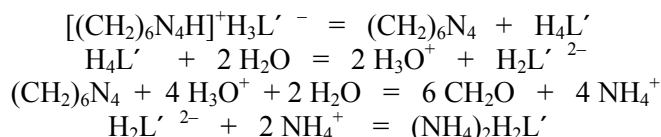
Введение

Известно, что этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – это органическое соединение, содержащая в своём составе как четыре карбоксильные, так и две аминогруппы. Являясь широко известным комплексом, способным образовывать хелатные соединения металлов, данная ки-

слота в первую очередь используется в промышленности для удаления металлов. К примеру, следует выделить следующие отрасли: текстильная [1], кожевенная [2–5], бумажная [6–8], лакокрасочная [9]. Кроме этого данную кислоту используют при производстве металлов [10], а также при нефтедобыче [11, 12], очистке почвы от тяжёлых металлов [13] и в газовой промышленности (ингибиторы и промоторы гидратообразования) [14–17].

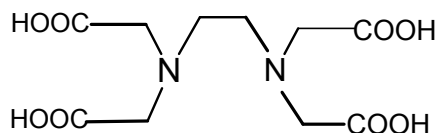
Другим направлением использования ЭДТА является медицина. Применение кислоты связано с лечением отравлений тяжёлыми металлами [18, 19]. ЭДТА имеет антимикробную [20] и антикоагулятивную активности [21]. ЭДТА также играет важную роль в стоматологии [22] и фармацевтике [23]. Этилендиаминтетрауксусная кислота используется в сельском хозяйстве. Кроме упомянутой выше фиторемедиации (очистки сточных вод, грунтов с использованием зелёных растений) ЭДТА является известным веществом для питания растений и повышения плодородия почв [24]. Существуют два основных способа подкормки растений: внесение в почву и внекорневая подкормка. Второй способ дополнительного питания растения является преимущественным, так как отсутствует риск вымывание питательных веществ из почвы, нет угнетения почвенной микрофлоры из-за побочной реакции ЭДТА или Трилона Б с находящимися в почве тяжёлыми металлами и, последнее, осуществляется более быстрый отклик растения на внесенное через листья удобрения. Как правило, в качестве подкормки чаще используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б), которая лучше растворяется в воде, чем исходная кислота. Данная соль реагирует с нерастворимыми солями металлов и переводит их в растворимую форму, необходимую для усвоения растениями [25]. Кроме этого, добавляют различные соединения (к примеру, органические амины), которые играют роль промоторов растворимости.

В работе [26] показана возможность применения гексаметилентетрамина (ГМТА, уротропина) в качестве промотора увеличения водорастворимости (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатов металлов $M(H_2L) \cdot 2H_2O$ (где M = марганец(II), кобальт(II) и цинк(II)). Растворимость комплексов биометаллов связана с использованием их в качестве микроудобрений, увеличивающих рост растений. ГМТА реагировал с ОЭДФ в среде метанола с образованием дигидрата гексаметилентетраминий (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната $[(CH_2)_6N_4H]^+ H_3L'^{2-} \cdot 2H_2O$. При нагревании в смеси метанола и воды соединение диссоциировало на кислоту и основание, а гексаметилентетрамин взаимодействовал с водой, давая аммиак и формальдегид, в результате кислота и аммиак генерировали диаммонийную соль (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты $(NH_4)_2H_2L'$:

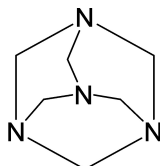


Кроме того, ранее нами были получены и охарактеризованы девять новых комплексов ЭДТА с аминами (моноэтаноламином, три(гидроксиметил)метанамином, диэтиламином, третбутиламином, триэтаноламином, гексаметилен-1,6-диамином, 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламином), триэтилендиамин(диазабицикло-2,2,2-октаном) и тетраметилэтилендиамином) [27].

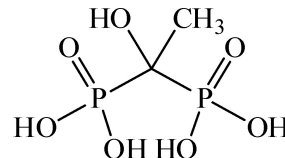
Целью настоящего исследования является изучение реакций $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (H_4L , ЭДТА), имеющей также как и ОЭДФ четыре кислотные группы:



Этилендиаминтетрауксусная
кислота H_4L (ЭДТА)



Гексаметилентетрамин
 $(CH_2)_6N_4$ (ГМТА)



(1-Гидроксиэтилиден)
дифосфоновая кислота
 H_4L' (ОЭДФ)

В результате такое взаимодействие может привести к образованию новых индивидуальных комплексов или полимерных соединений. Кроме того, взаимодействие с протонными кислотами наряду с образованием аминиевых солей может сопровождаться разложением до аммиака и формальдегида. В водном растворе аммиак будет конкурировать с ГМТА и давать аммонийные производные $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}$.

Экспериментальная часть

Реакция ЭДТА с ГМТА. К суспензии 3,00 г ($1,03 \cdot 10^{-2}$ моль) ЭДТА в 30 мл H_2O приливали раствор 1,45 г ($1,03 \cdot 10^{-2}$ моль) ГМТА в 20 мл H_2O , смесь нагревали до 50 °С. Через 20 мин суспензия ЭДТА растворилась. Прозрачный раствор упарили до объема 10 мл, добавили 15 мл метанола, нагрели до кипения. Из прозрачного водно-метанольного раствора при $-8 \dots -10$ °С выпал осадок. Смесь фильтровали, осадок промывали метанолом, сушили в вакууме. Получили 1,50 г ($3,94 \cdot 10^{-3}$ моль, 38%) кристаллов тригидрата диаммоний этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3187, 2153, 1840 пл, 1629, 1459, 1444, 1399, 1379, 1352, 1325, 1230, 1203, 1093, 1078, 1060, 976, 956, 914, 860, 801, 720, 684, 634, 571, 497. Найдено, %: С 31,17; Н 7,39; N 14,64. $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{11}$. Вычислено, %: С 31,58, Н 7,42, N 14,73. Фильтрат упарили, остаток в виде светло-желтой мягкой массы нагрели в вакууме до 110 °С. Получили 2,63 г ($5,84 \cdot 10^{-3}$ моль, 57 % гидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^-\text{H}_2\text{O}$ (**1**) в виде застывшей белой пены, легко размалывающейся до белого порошка. ИК-спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3175, 1918, 1665 пл, 1623, 1462, 1379, 1358, 1316, 1262, 1250, 1221, 1149, 1084, 1042, 1015, 991, 958, 905, 851, 824, 789, 717, 696, 649, 503. Найдено, %: С 42,63; Н 7,11; N 18,46. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_9$. Вычислено, %: С 42,65, Н 6,72, N 18,66.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в спектральном диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} ; число сканов 32. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле и помещали между окнами из бромистого калия.

Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0.

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

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнен на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO, скорость нагрева составляла 5 град. /мин, скорость подачи азота – 20 мл/мин.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**) проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku OD Xcalibur (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0,71073$ Å) при температуре 100(2) К. Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, а также учет поглощения проведены с использованием программного пакета CrysAlisPro [28]. Структура решена «dual-space» методом с использованием программы SHELXT [29]. Все неводородные атомы уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении с помощью программного пакета SHELXTL [30]. Атомы водорода, за исключением атомов водорода воды и аммонийных катионов, а также атомов Н(1) и Н(2), помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены с использованием модели наездника ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$). В свою очередь все остальные атомы водорода локализованы объективно из разностного Фурье-синтеза и уточнены в изотропном приближении. Две из трёх молекул воды разупорядочены по двум положениям с соотношением 0,82:0,18. Для уточнения разупорядоченных атомов кислорода использовалась инструкция EADP, Кроме того, геометрия атомов водорода на разупорядоченных молекулах воды фиксировалась с использованием инструкции DFIX. Соединение $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде бесцветных пластинок. Для PCA был выбран кристалл с размерами $0,33 \times 0,29 \times 0,09$ мм. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры **2** приведены в табл. 1. Структура задепонирована в КБСД (№ 2384278; <http://ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Таблица 1
Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры 2

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{10}H_{28}N_4O_{11}$
M	380,36
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
a , Å	8,3593(5)
b , Å	28,3782(15)
c , Å	7,8036(6)
β , град.	109,514(7)
V , Å ³	1744,9(2)
Z	4
d_{calc} , г·см ⁻³	1,448
μ , мм ⁻¹	0,130
θ , град.	$2,585 < \theta < 25,026$
Число рефлексов	
измеренных	18570
независимых	3071
$\sigma I > 2\sigma I$	2263
R_{int}	0,0540
Число уточняемых параметров	305
$S(F^2)$	1,042
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0,0424
wR_2 (по всем отражениям)	0,1113
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$), е·Å ⁻³	0,352/–0,292

Термическое разложение гидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(CH_2)_6N_4H]^+H_3L^- \cdot H_2O$ (1). Нагревали в вакууме в трубке Шленка 0,90 г соединения 4 до температуры 255 °С. Желтый порошок при 220 °С поменял окраску на коричневую, при 250 °С потемнел, при 255 °С расплавился. Получили 0,65 г темно-коричневого остатка, быстро растворяющегося без остатка в воде, потери массы составили 28 % от первоначального веса. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3700–2300 ш, 1718 пл, 1677, 1632, 1313, 1215, 1149, 1093, 973, 902, 720, 702, 634. В охлаждаемом жидким азотом отрезке скопилось 0,09 г прозрачной желтоватой жидкости, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3700–3000 ш, 2955, 2928, 2886, 2147, 1665, 1390, 1236, 1072, 1048, 1009, 812, 684, 613, 512; ГХ-МС: 11 летучих органических соединений, среди них идентифицированы N-метилформамид, 1,2,2-триэтилпиперидин, уротропин.

Обсуждение результатов

Реакция с ЭДТА протекала только в водной среде. ГМТА хорошо растворялся в хлороформе и в метаноле, в то время как ЭДТА плохо растворяется в воде и ещё хуже в MeOH. Попытки проведения реакции в среде MeOH и $CHCl_3$ показали, что взаимодействия в этих растворителях не происходило. При соотношении компонентов 1:1 из реакционной смеси были выделены моногидрат гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетат $[(CH_2)_6N_4H]^+(H_3L)^- \cdot H_2O$ (1) и тригидрат диаммонийэтилендиаминтетраацетат $(NH_4)_2H_2L \cdot 3H_2O$ (2). Соединение (1) умеренно растворялось в метаноле, плохо в ацетоне, ацетонитриле и хлороформе. При высыхании каплей растворов в этих растворителях на подложке формировались аналогичные сетчатые фигуры, составленные из микрокристаллов. На рис. 1а представлена микрофотография осадка, высаженного из раствора соединения 1 в ацетоне. Диаммонийная соль 2 кристаллизовалась из пересыщенного раствора в $H_2O/MeOH$ в виде тригидрата $(NH_4)_2H_2L \cdot 3H_2O$ и была получена с выходом 32 %. СЭМ-изображение диаммонийной соли (рис. 1б) показывает, что соединение выпадает из раствора в виде крупных (до 0,50 мм) объемных кристаллов, на поверхности которых кристаллизуются мелкие поликристаллические частицы.

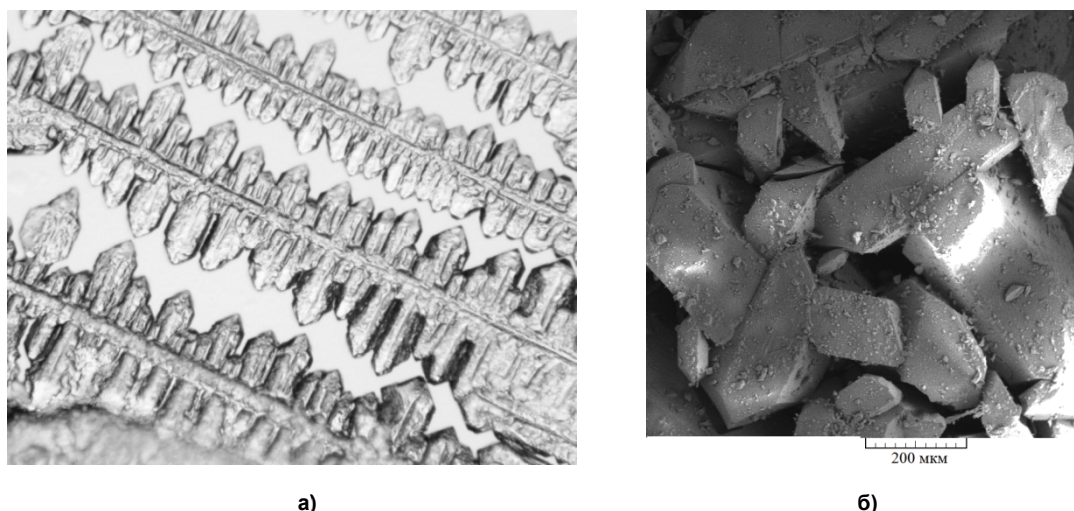


Рис. 1. Оптическое (а, увеличение $\times 100$) и СЭМ (б) изображение кристаллов моногидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (а) и тригидрата диаммоний этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (б)

Порошковые рентгенограммы (рис. 2) свидетельствуют о том, что соединения **1** и **2** существуют в различных кристаллографических формах. Небольшая примесь аморфной фазы возможно присутствует в **1**. Мелкие частицы на крупных кристаллах представляют собой микрокристаллы соединения **2**.

На рис. 3 представлена молекулярная структура тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Монокристалльный рентгеноструктурный анализ (SC-XRD) показал, что дианион этилендиаминтетраацетата в **2** представляет собой цвиттер-ион, в котором атомы водорода расположены на атомах азота, а все четыре карбоксильные группы депротонированы.

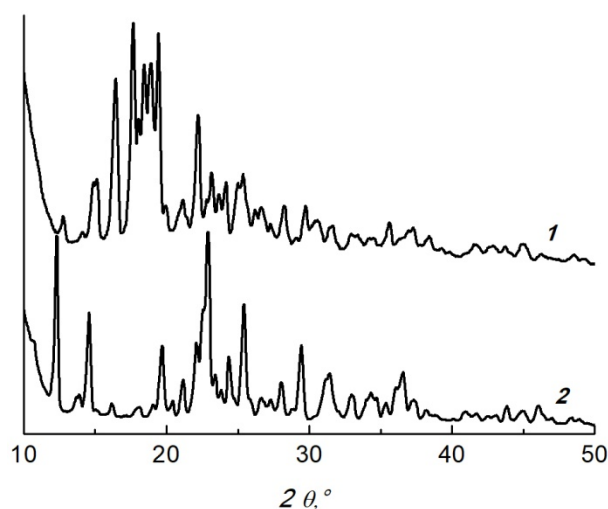


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы моногидрата гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и тригидрата диаммоний-этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

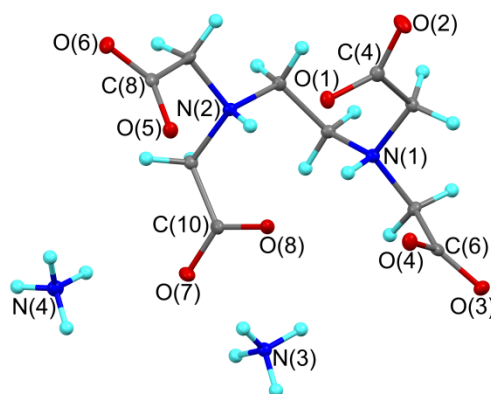


Рис. 3. Молекулярная структура тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Молекулы воды не приведены для наглядности

Все расстояния C–O во всех четырёх карбоксильных группах в значительной степени выровнены между собой и варьируются в диапазоне 1,244(3)–1,262(3) Å (табл. 2). Ранее подобная геометрия дианиона этилендиаминтетраацетата наблюдалась в комплексах с двухвалентными металлами [31–32].

Таблица 2

Длины связей (Å) и углы (град) в структуре 2

Связь	Длина, Å	Угол	ω, град
O(1)-C(4)	1,247(3)	O(1)-C(4)-O(2)	126,4(2)
O(2)-C(4)	1,258(3)	O(3)-C(6)-O(4)	127,2(2)
O(3)-C(6)	1,256(3)	O(5)-C(8)-O(6)	126,8(2)
O(4)-C(6)	1,244(3)	O(7)-C(10)-O(8)	127,2(2)
O(5)-C(8)	1,251(3)	$\Sigma \angle @N(1)$	657(2)
O(6)-C(8)	1,248(3)	$\Sigma \angle @N(2)$	656(2)
O(7)-C(10)	1,246(3)		
O(8)-C(10)	1,262(3)		

Катионы аммония образуют короткие водородные связи с атомами кислорода карбоксильных групп и, вместе с молекулами воды, формируют в кристалле 2 3D-сеть водородных O-H...O и N-H...O связей (табл. 3).

Таблица 3

Геометрические характеристики, соответствующие N-H...O и O-H...O водородным связям в кристалле 2

D-H...O	D-H, Å	H...O, Å	D...O, Å	$\angle DHO$, град
N(1)-H(1)...O(8)	0,90(2)	2,04(2)	2,799(2)	141(2)
N(2)-H(2)...O(1)	0,84(3)	2,11(3)	2,788(2)	137(2)
N(2)-H(2)...O(8)	0,84(3)	2,15(3)	2,641(2)	117(2)
N(3)-H(3)...O(4) \$1*	1,00(3)	1,79(3)	2,760(3)	163(2)
N(3)-H(4)...O(8) \$2	0,97(3)	1,81(3)	2,771(3)	174(2)
N(3)-H(5)...O(5) \$3	0,92(3)	2,04(3)	2,929(3)	161(2)
N(3)-H(5)...O(6) \$3	0,92(3)	2,47(3)	3,187(3)	134(2)
N(3)-H(6)...O(7)	0,86(3)	1,98(3)	2,836(3)	171(2)
N(4)-H(7)...O(1) \$1	0,91(3)	2,05(3)	2,814(3)	141(2)
N(4)-H(8)...O(5) \$1	0,88(3)	2,17(3)	2,951(3)	147(3)
N(4)-H(9)...O(3) \$2	0,91(3)	1,98(3)	2,878(3)	167(2)
N(4)-H(10)...O(3) \$4	0,95(3)	1,90(4)	2,850(3)	172(3)
O(1S)-H(1S1)...O(2) \$4	1,00(4)	1,68(4)	2,675(2)	173(3)
O(1S)-H(1S2)...O(6)	0,76(3)	2,11(4)	2,864(3)	169(4)
O(2S)-H(2S1)...O(3S) \$5	0,959(5)	2,10(3)	2,685(5)	118(2)
O(2S)-H(2S2)...O(2)	0,962(5)	1,767(10)	2,711(3)	166(3)
O(3S)-H(3S1)...O(1S) \$5	0,958(5)	1,791(9)	2,741(3)	171(3)
O(3S)-H(3S2)...O(2S)	0,961(5)	1,76(2)	2,644(4)	152(4)
O(2Q)-H(2Q1)...O(2)	0,958(5)	2,45(15)	2,941(13)	112(11)
O(3Q)-H(3Q1)...O(1S)	0,958(5)	2,49(10)	3,071(13)	119(8)

* – Операции симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов:

\$1	x,	y,	z-1;
\$2	-x+2,	-y,	-z+1;
\$3	x+1,	y,	z;
\$4	x-1,	y,	z-1;
\$5	x,	-y+1/2,	z+1/2.

Интересно отметить, что кристалл 2 имеет слоистую структуру. В нём последовательно чередуются слои дианионов, катионов, дианионов и нейтральных молекул растворителя (рис. 4). При этом все четыре карбоксильные группы этилендиаминтетраацетата принимают участие в водородных связях с катионным слоем.

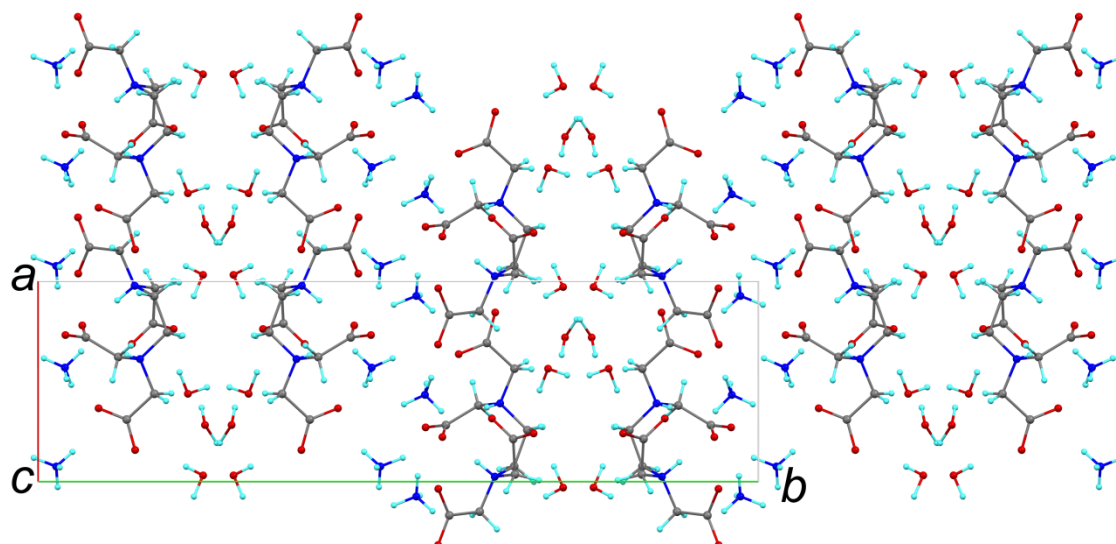


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

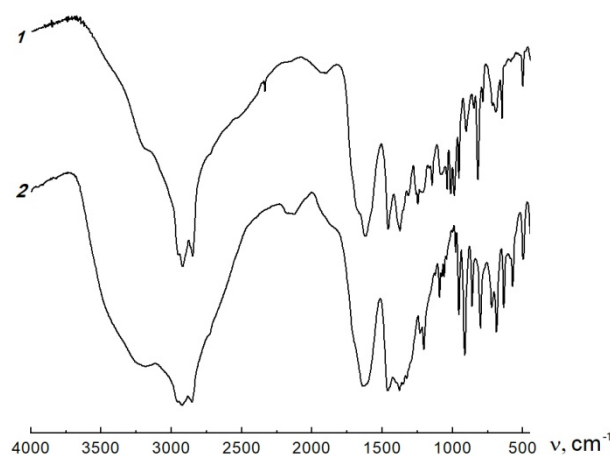


Рис. 5. ИК-спектры моногидрата гексаметиленetetраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) и тригидрата диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)

На рис. 5 представлены ИК-спектры соединений **1** и **2**. В характеристичной области спектра от 3700 до 1500 cm^{-1} следует отметить следующие различия:

- в спектре соединения **2** высокое содержание связей N-H (восемь) в четвертичных аммонийных группах и связей O-H (шесть) в молекулах кристаллизационной воды вызвало интенсивное поглощение в области 3700–2500 cm^{-1} ;
- деформационные колебания связей N-H и валентные колебания связей C=O представлены неразделенной очень интенсивной полосой с центром при 1629 cm^{-1} ;
- в соединении **1** только одна связь N-H в аминиевой группировке и две связи O-H в молекуле кристаллизационной воды обеспечили намного менее интенсивное поглощение в области 3700–2500 cm^{-1} ;
- деформационные колебания связей N-H и валентные колебания связей C=O представлены плохо разделенной интенсивной полосой с максимумом при 1623 cm^{-1} (C=O) и плечом при 1665 cm^{-1} (N-H).

Образование диаммонийной соли свидетельствовало о диссоциации ГМТА в водно-метанольной среде до формальдегида и аммиака. Последний взаимодействовал с ЭДТА с образованием $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Происходящие при этом реакции аналогичны представленным на схеме 1 (L' следует заменить на L).

При термической обработке в отсутствие H_2O генерирование одновременно двух газообразных продуктов (формальдегида и аммиака) не представляется возможным. Однако выделение NH_3 вполне может происходить. Изучение термических свойств соединения **1** методом ТГА (рис. 6) показало существенную разницу в его поведении при нагревании в инертной атмосфере по сравнению с аналогичным производным ГМТА с ОЭДФ [26]. Нагревание навески 1,5–2,0 мг комплекса на основе ОЭДФ $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 170–200 °С приводило к расширению объема во время этого процесса с выделением газа, тогда как термическое разложение **1** протекало спокойно. При нагревании производного ЭДТА в вакууме не наблюдалось расширение объема и образования пены, как это происходило в случае аналогичного производного ОЭДФ.

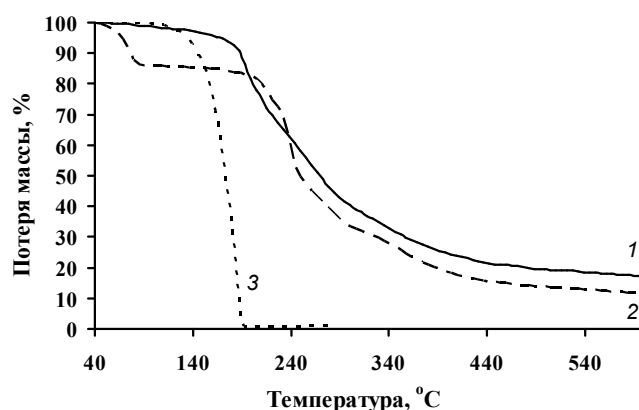


Рис. 6. Термогравиметрический анализ соединений **1** (1), **2** (2) и ГМТА (3)

Эксперимент по изучению термостабильности соединений **1** и **2** был проведён в температурном интервале 40–600 °С. На рис. 6 представлены соответствующие кривые потери массы при нагревании в инертной атмосфере, а также сведения о термическом поведении уротропина. Авторы статьи [33] предположили, что уротропин начинает сублимироваться при температуре 110 °С, что хорошо согласуется с нашими данными, полученными для уротропина в индивидуальном состоянии. Однако, если для соединения уротропина с п-нитрофенолом [33] при этой температуре наблюдается потеря массы (связанная с уротропином), то для изученного в этой работе комплекса **1** уменьшение массы не наблюдается до 180 °С, что связано с лучшей термической стабильностью. Соединение **1**, содержащее уротропин и ЭДТА начинает интенсивно терять свою массу при 180 °С. Оно практически полностью переходит в газовую фазу. Окончательная потеря массы при 600 °С составляет ~ 83 %. Согласно литературным данным [34] основными конечными летучими продуктами термораспада уротропина являются аммоний, формальдегид и углекислый газ. Кроме того, в работе [35] отмечено, что одним из продуктов разложения уротропина может быть гидразин. Аналогично конечными продуктами пиролиза ЭДТА могут являться метан, этан, этилен, пропилен и азот в виде аминов [36].

В отличие от **1**, характер экспериментальной кривой для соединения **2** говорит о том, что вещество теряет массу с частичным разложением. На первой стадии при 60–100 °С происходит потеря молекул воды. Безводная соль теряет молекулы аммиака в интервале температур 200–250 °С. Затем ЭДТА подвергается постепенному и полному разложению от 250 до 600 °С, поскольку, согласно работам [37, 38], свободная кислота термически стабильна до 240 °С. Авторами статьи [36] предположено, что при повышении температуры кислота теряет четыре –COOH группы. Затем при 260 °С образуются СО, формальдегид и ацетальдегид. При 600 °С вещество **2** теряет до 89 % своей массы. Конечные продукты разложения аналогичны **1** соединению. Подобный характер термического разложения вещества **2** опубликован в статье [39], где приводится анализ ТГА для амониевой соли циклогександиаминтетрауксусной кислоты.

Ожидалось, что образование и кристаллизация диаммонийной соли в смешанном растворителе вода-метанол даст возможность ее получения напрямую из аммиака и ЭДТА. Сведения о получении и свойствах солей лития, натрия и калия достаточно многочисленны. Динатриевая соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получена с целью исследования ее термических свойств в диапазоне темпера-

тур 80–645°C [40], в [41] представлены ИК-спектры тетранатриевой соли Na_4L . В [42] исследованы колебательные спектры полного ряда калиевых солей $\text{K}_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ ($n = 1-4$) в том числе дейтерозамещенных $\text{K}_n\text{D}_{4-n}\text{L}$ ($n = 1-4$). Рентгеноструктурные исследования выполнены для соединений лития [43], натрия [44], калия [45, 46] и рубидия [47]. Известно координационное соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NaL}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, в котором аммиак входит в состав катиона [48]. Отметим, что в данном комплексе молекула ЭДТА непосредственно связана с катионом натрия, который координирует шесть донорных атомов ЭДТА (четыре атома кислорода и два атома азота) и нейтральную молекулу воды. В свою очередь, катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ взаимодействует с ЭДТА только за счёт водородных связей. При проведении реакции ЭДТА с гидразингидратом в аммиачной среде был получен комплекс $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{H}_3\text{L} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, содержащий молекулу аммиака, не связанную с молекулой кислоты [39, 49]. В этих же работах сообщалось о синтезе и строении дигидрата аммоний циклогександиаминтетрауксусной кислоты $(\text{NH}_4)\text{H}_3\text{L}' \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В работе представлены люминесцентные свойства серии комплексов лития, натрия, калия и аммония $\text{Na}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_4L , Li_2L , K_2L , $(\text{NH}_4)_2\text{L}$ [50]. Их структурные данные не приведены.

Осложнения, которые могут встретиться в экспериментах по синтезу $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ из H_4L и NH_4OH , становятся понятными при сравнении свойств водных растворов NaOH , KOH с водными растворами аммиака. При синтезе $\text{Na}_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ и $\text{K}_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ точная стехиометрия реакции щелочи и кислоты может быть вполне задана и выдержана на всем протяжении процесса выделения целевого соединения в чистом виде. Кислота и щелочь не могут быть потеряны из-за их малой летучести. В отличие от этого в аналогичном процессе с аммиаком его концентрация может существенным образом измениться при упаривании водного раствора, вследствие чего будет получена смесь аммонийной соли с пониженным значением n в $(\text{NH}_4)_n\text{H}_{4-n}\text{L}$ и непрореагировавшей ЭДТА. Для выяснения возможности получения ди- и тетрааммонийных солей к водной суспензии ЭДТА были добавлены 2 и 4 моля аммиака, полученные прозрачные растворы упарены, твердые продукты высушены на воздухе и перекристаллизованы из H_2O - MeOH в условиях, аналогичных выделению $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}$ из реакционной смеси ГМТА с ЭДТА. Выделенные продукты были проанализированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии. Полученные результаты представлены в табл. 4 и на рис. 7.

Из результатов элементного анализа следовало, что продукт реакции, проведенной при соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 2 : 1$, сразу после синтеза и после перекристаллизации из H_2O - MeOH соответствовал формуле $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В отличие от этого продукт реакции, проведенной при соотношении реагентов $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 4 : 1$, заданной формуле $(\text{NH}_4)_4\text{L}$ не соответствовал. Наблюдалось пониженное содержание азота, 16,95 против 23,33 %, что явно указывало на потерю аммиака при синтезе. Несоответствие несколько сглаживалось, но не исчезало при расчете для формулы $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$. Добавление в расчетную формулу одной или нескольких молекул кристаллизационной воды не изменяло ситуацию. Наилучшее соответствие экспериментально определённого состава наблюдалось с расчетной формулой $(\text{NH}_4)_3\text{HL} \cdot \text{H}_4\text{L}$.

Таблица 4

Результаты элементного анализа (%) продуктов реакции аммиака с ЭДТА в молярных соотношениях 2:1 и 4:1 до перекристаллизации из H_2O - MeOH

Соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_4\text{L}$	С	Н	Н	Соотношение $\text{NH}_3:\text{H}_4\text{L}$	С	Н	Н
2:1, найдено	31,04	7,29	14,10	4:1, найдено	36,42	7,22	16,95
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, вычислено	31,58	7,42	14,73	$(\text{NH}_4)_4\text{L}$, вычислено	33,32	7,83	23,33
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2), най- дено	31,17	7,48	14,64	$(\text{NH}_4)_3\text{HL}$, вычислено	34,38	7,34	20,40
				$(\text{NH}_4)_3\text{HL} \cdot \text{H}_4\text{L}$, вычисле- но	37,80	6,52	15,43

Данные рентгенофазового анализа свидетельствовали о том, что полученная соль формировалась в одной и той же кристаллографической модификации вне зависимости от использованного растворителя. На рис. 7 представлены дифрактограммы продукта, выделенного непосредственно при синтезе из воды (кривая 1), а также после перекристаллизации его из смеси раствори-

телей H_2O - MeOH (кривая 2), Дифрактограмма продукта реакции, проведенной при соотношении реагентов $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 4 : 1$ и измеренная сразу после синтеза, кардинальным образом отличалась от дифрактограмм, представленных на рис. 7, кривые 1,2. Однако перекристаллизация этого продукта из смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ (соотношение 1:1), привела к тригидрату диаммонийэтилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, о чем свидетельствовала соответствующая дифрактограмма (см. рис. 7, кривая 3).

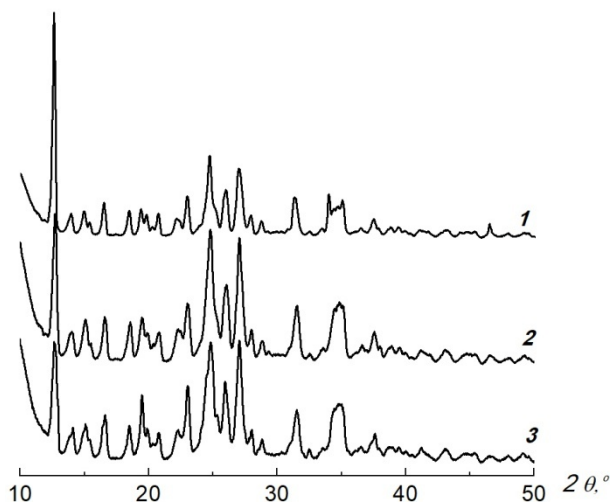
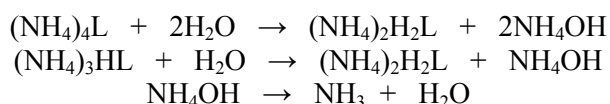


Рис. 7. РФА продуктов реакции аммиака с ЭДТА:
1 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 2 : 1$, сразу после синтеза, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
2 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 2 : 1$ после перекристаллизации из H_2O - MeOH , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
3 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L} = 4 : 1$ после перекристаллизации из H_2O - MeOH , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Отсутствие протекания реакции с образованием тетрааммонийной соли и неустойчивость продукта реакции с тремя эквивалентами аммония, вероятно, объясняется термодинамической устойчивостью структуры $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и летучестью аммиака. В присутствии воды вероятно протекание реакций с его потерей.



Ранее мы показали [26], что ГМТА взаимодействовал с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой в метиловом спирте с образованием дигидрата гексаметилентетраминий (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}'^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – продукта, аналогичного моногидрату гексаметилентетраминий этилендиаминтетраацетата $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1). Перекристаллизация из водного метанола привела к образованию диаммоний (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}'$ – продукту, аналогичному тригидрату диаммоний этилендиаминтетраацетата $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2). Кислотно-основные свойства четырехосновных кислот ЭДТА и ОЭДФ вполне соизмеримы: ЭДТА, $\text{pK}_a^{1-4} = 1,99, 2,67, 6,16, 10,26$; ОЭДФ, $\text{pK}_a^{1-4} = 1,70; 2,47; 7,28; 10,29$ [51]. Большое подобие протекающих реакций с данными кислотами побудило к попытке синтеза диаммонийной соли из аммиака и ОЭДФ. В качестве метода идентификации полученных продуктов использовался рентгеновский фазовый анализ. Были выделены продукты из реакций $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}' = 2 : 1$ и $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}' = 4 : 1$, которые затем были перекристаллизованы из водного метанола. На рис. 8 представлены соответствующие рентгенограммы, из которых следует, что продукты реакций аммиака с ОЭДФ, произведенные в соотношениях 2:1 и 4:1, кристаллизуются в разных кристаллографических модификациях. Однако перекристаллизация продукта реакции 1:4 из водного метанола приводит к соединению, идентичному продукту реакции, проведенной в соотношении 2:1, т. е. к $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}'$.

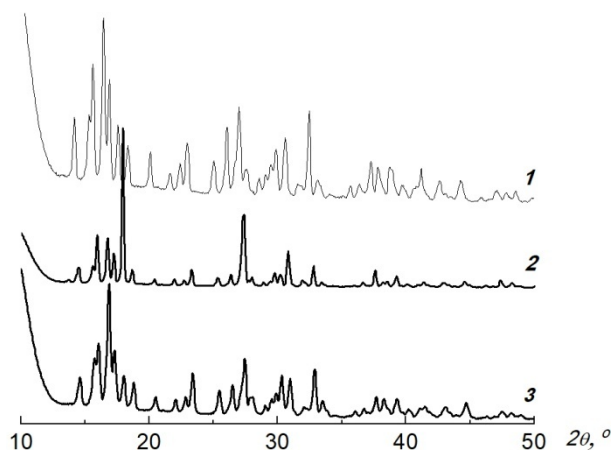


Рис. 8. РФА продуктов реакции аммиака с ОЭДФ:
1 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}' = 2 : 1$, сразу после синтеза, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}'$,
2 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}' = 4 : 1$ сразу после синтеза,
3 – $\text{NH}_3 : \text{H}_4\text{L}' = 4 : 1$ после перекристаллизации из H_2O -MeOH, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}'$

Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами аналогичных экспериментов, произведенных с ЭДТА и аммиаком.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных экспериментов по взаимодействию четырехосновных кислот ЭДТА и ОЭДФ с ГМТА и водным раствором аммиака показана высокая аналогия в протекании этих реакций. В реакциях с ГМТА и в том, и в другом случае наблюдается образование ожидаемых гексаметилентетрааминиевых солей $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+(\text{H}_3\text{L})\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]^+\text{H}_3\text{L}'\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наряду с этим получают диаммонийные соли $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{L}'$, что свидетельствует о генерировании в кислой среде аммиака из ГМТА. Диаммонийные соли могут быть синтезированы напрямую из кислот и водных растворов аммиака.

Список источников

1. Losonczy A., Csiszar E., Szakacz G. // Text. Res. J. 2005. V. 75, No. 5. P. 411. DOI: 10.1177/0040517505053812.
2. Chowdhury M.J., Uddin T., Razzaq A. et al. // JALCA. 2018. V. 113, No. 7. P. 212.
3. Yusuf M.A., Agustina L. // IOP Conference Series: EES. 2023. V. 1253. P. 012025. DOI: 10.1088/1755-1315/1253/1/012025.
4. Popiolski A.S., Demaman Oro C.E., Steffens J. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10, No. 1. P. 107081. DOI:10.1016/j.jece.2021.107081.
5. Davies R.T., Pendle T.D. // Rubber Chem. Technol. 1993. V. 66, No. 4. P. 578. DOI: 10.5254/1.3538330.
6. Warren Edmunds C., Hamilton C., Kim K. et al. // Biomass and Bioenergy. 2017. V. 96. P. 12. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.11.001.
7. Mohamad N.A.N., Jai J. // Heliyon. 2022. V. 8, No. 3. P. e09114. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e09114.
8. Bicu I., Mustata F. // Carbohydr. Polym. 2013. V. 98, No. 1. P. 341. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.06.009.
9. Liu L., Wang J. // Fer. 2023. V. 618, No. 9–10. P. 1693. DOI: 10.1080/00150193.2024.2320554.
10. Goel S., Pant K.K., Nigam K.D.P. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171, No. 1–3. P. 253. DOI: 10.1016/j.hazmat.2009.05.131.
11. Mahmoud M., Attia M., Al-Hashim H. // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 152. P. 275. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.03.019.
12. Mahmoud A.A., Al-Hashim H. // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 161. P. 625. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.11.046.

13. Башкин В.Н., Галиулин Р.Г., Галиулина Р.А. // Защита Окружающей Среды в Нефтегазовом комплексе. 2009. № 4. С. 17.
14. Badoga S., Dalai A.K., Adjaye J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53, No. 6. P. 2137. DOI: 10.1021/ie400695m.
15. Gainullin S.E., Farhadian A., Kazakova P.Y. et al. // Energy & Fuels. 2023. V. 37, No. 4. P. 3208. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03923.
16. Farhadian A., Varfolomeev M., Abdelhay Z. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58, No 19. P. 7752. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b00803.
17. Pavlyev R.S., Gainullin S.E., Semenov M.E. et al. // Energy & Fuels. 2022. V. 36, No 1. P. 290. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c03381.
18. Lamas G.S., Hussein S.J. // Complement. Ther. Clin. Pract. 2006. V. 12, No. 3. P. 213. DOI: 10.1016/j.ctcp.2006.04.002.
19. Ferrero M.E. // Biomed Res. Int. 2016. No. 11. P. 1. DOI: 10.1155/2016/8274504.
20. Finnegan S., Percival S.L. // Adv. Wound Care. 2015. V. 5, No. 7. P. 415. DOI: 10.1089/wound.2014.0577.
21. Banfi G., Salvagno G.L., Lippi G. // Clin. Chem. Lab. Med. 2007. V. 45, No. 5. P. 565. DOI: 10.1515/CCLM.2007.110.
22. De-Deus G., Paciornik S., Mauricio M.H.P. // Int. Endod. J. 2006. V. 39, No. 5. P. 401. DOI: 10.1111/j.1365-2591.2006.01094.x.
23. Song Y., Huang Z., Song Y. et al. // Int. J. Nanomed. 2014. V. 9. P. 3611. DOI: 10.2147/IJN.S64602.
24. Bloem E., Haneklaus S., Haensch R. et al. // Sci. Total. Environ. 2017. V. 577. P. 166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.153.
25. Автухович И.Е., Постников Д.А. // Агрохимический вестник. 2014. № 1. С. 23.
26. Семёнов В.В., Золотарёва Н.В., Петров Б.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2025. Т. 74, № 1. С. 125.
27. Семёнов В.В., Золотарёва Н.В., Новикова О.В. и др. // Кристаллография. 2023. Т. 68, № 2. С. 234. DOI: 10.31857/S0023476123020145.
28. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro software system, version 1,171,43,105a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland. 2024.
29. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Adv. 2015. V. 71, No. 3. P. 8. DOI: 10.1107/S2053273314026370.
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71, No. 3. P. 8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
31. Ma H., Niu D. // Xuzhou Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban. 2003. V. 21. P. 29.
32. O'Donnell Julian M., Day V.W., Hoard J.L. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. No. 8. P. 1754. DOI: 10.1021/ic50126a010.
33. Durgadevi R., Steephen A., Arumanayagam T. // J Mater Sci: Mater Electron. 2020. V. 31. P. 18683. DOI: 10.1007/s10854-020-04410-7.
34. Zalewicz M., Trzesowska A. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2004. V. 78, No. 2. P. 525. DOI: 10.1023/b:jtan.0000046116.43443.36.
35. Guo Y.C., Luan S.R., Chen Y.R. et al. // J. Therm. Anal. Cal. 2002. V. 68. P. 1025. DOI: 10.1023/a:1016163111068.
36. Gargallo Esteban M.F., Puerta Vizcaino M.C., Gonzalez-Vilchez F. // Thermochim. Acta. 1983. V. 62, No. 2. P. 257. DOI: 10.1016/0040-6031(83)85045-X.
37. Wendlandt W.W. // Anal. Chem. 1960. V. 32, No. 7. P. 848. DOI: 10.1021/ac60163a604.
38. Duval K. // Analytica Chimica Acta. 1957. V. 16. P. 454. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)89982-1.
39. Sonia C., Sivasankar B.N. // Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic and nano-metal chemistry. 2014. V. 44. P. 1119. DOI: 10.1080/15533174.2013.799195.
40. Дятлова Н.М., Бухман Б.И., Бельская Л.Б. // Теплоэнергетика. 1966. С. 56.
41. Chapman D. // J. Chem. Soc. 1955. 1786.
42. Спицин В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Изд. МГУ, 1979. 254 с.

43. Cheng P.C., Lin W.C., Tseng F.S. et al. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42, No. 8. P. 2765, DOI: 10.1039/c2dt32424e.
44. Font-Bardia M., Solans X., Font-Altaba M. // *Acta Cryst, Sect. C: Crystal Struct, Commun.* 1993. V. C49. P. 1452. DOI: 10.1107/S0108270193001350.
45. Cotrait M. // *C.R. Acad. Scii.* 1969. V. 268. P. 1848.
46. Krawczyk M.K., Lis T. // *Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Comm.* 2011. V. C67. P. m266. DOI: 10.1107/S010827011102244X.
47. Cotrait M. // *Acta Cryst.* 1970. V. B26. P. 1152. DOI: 10.1107/S05677408700003758.
48. Schlemper E.O. // *J. Cryst. Mol. Struct.* 1977. V. 7. P.81. DOI: 10.1007/BF01369834.
49. Sivasankar B.N., Sonia C. // *World J. Pharm. Res.* 2015. V. 5. P. 796.
50. Zheng H., Wang Y., Cao P. et al. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57, No. 29. P. 3575. DOI: 10.1039/D1CC00207D.
51. Мусин Д.Р., Рубанов А.В., Девятков Ф.В. // *Ученые записки Казанского университета.* 2011. Т. 153, № 3. С. 40.

Семёнов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия.

Петров Борис Иванович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: bip@iomc.ras.ru.

Почекутова Татьяна Семёновна – научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: tspoch@iomc.ras.ru.

Лазарев Николай Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: nikolai-lazarev@mail.ru.

Золотарёва Наталья Вадимовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: natkamel@yandex.ru.

Румянцев Роман Валерьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия. E-mail: romanrum@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.

*Статья поступила в редакцию 11 июня 2025 г.
The article was submitted 11 June 2025.*