

ДЕЙСТВИЕ МОРФОЛИНА НА КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.В. Семенов, Н.В. Золотарева

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

Суспензия труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната кобальта(II) CoH_2L взаимодействует с морфолином (М) в водной среде, давая растворимое соединение $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакция с избытком морфолина приводит к образованию безводного дифосфонатного $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M}$ и аминного CoM_n комплексов. Содержащаяся в морфолине микропримесь ацетамида морфолина $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3$ в условиях длительной аэробной реакции с CoH_2L окисляется до морфолинкарбаминовой кислоты $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{O})\text{OH}$, которая присоединяет молекулу морфолина, давая ионное соединение $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{O})\text{O}]^- [\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]^+$. (1-Гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота образует с морфолином комплекс состава $\text{H}_4\text{L} \cdot 3\text{M}$.

Ключевые слова: морфолин, кобальт, (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота.

Введение

В предыдущих сообщениях [1–3] мы показали, что обработка труднорастворимых в водной среде координационных соединений марганца и железа с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$ (H_4L) 2-аминоэтанолом $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диолом $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ приводила к существенному возрастанию их растворимости. Высокая растворимость в воде координационных соединений биометаллов и устойчивость водных растворов при длительном хранении в условиях знакопеременных температур необходимы для успешного использования их в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений. Полученные производные имели аморфное строение и показали повышенную агрохимическую эффективность. В настоящей работе исследовано действие морфолина в качестве промотора растворимости на комплекс кобальта состава CoH_2L (I) с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. Изучено также его взаимодействие с $\text{Co}(\text{H}_3\text{L})_2$ (II) и $\text{CoH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (III). Соединение (I) плохо растворяется в водной среде, в то время как соединения (II) и (III) растворяются хорошо.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами КВг регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Электронные спектры поглощения (ЭСП) водных растворов измеряли на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 25. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Данные РСИ для соединения (IX) были получены с помощью дифрактометра Smart APEX (графитовый монохроматор, Mo-K α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование, $T = 100 \text{ K}$). Элементный анализ осуществляли на анализаторе EURO EA. Определение микропримесей в морфолине осуществляли на хромато-масс-спектрометре Polaris Q / Trace GC Ultra. Использовали капиллярную хроматографическую колонку TR-5MS длиной 60 м и диаметром 0,25 мм. Скорость потока газаносителя (гелий марки М 60) составляла 1,2 мл/мин, температура колонки поднималась от 40 до 200 °C со скоростью 10 град/мин. Масс-хроматограммы регистрировали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 40–400. Для идентификации обнаруженных веществ использовалась библиотека NIST 2005.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту $\text{H}_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч» производства ОАО «Химпром», ТУ 2439-363-05783441-2002 использовали без дополнительной очистки. Морфолин перегоняли и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат кобальта(II) CoH_2L (I) получали из эквимольных количеств основного карбоната кобальта $\text{CoCO}_3 \cdot 4\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в водной среде с выходом 54 %. Бис(1-гидроксиэтилидендифосфонат) кобальта(II) $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2$ (II) получали из основного карбоната кобальта и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в водной среде при соотношении реагентов 1:2 с выходом 89 %. (1-Гидроксиэтилиден)-дифосфонат (2-гидроксиэтанаминый) кобальта(II) гексагидрат $\text{CoH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (III) получали из водной суспензии CoH_2L и 2-аминоэтанола. Соединения (I–III) представляли собой гигроскопичные порошки сиреневого цвета.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат-бис(морфолиний) кобальта(II) дигидрат (IV). Суспензию 0,43 г ($1,47 \cdot 10^{-3}$ моль) $\text{CoH}_2\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл дистиллированной воды перемешивали 30 мин при 25 °С, добавили 0,26 г ($2,94 \cdot 10^{-3}$ моль) морфолина. Реакционная смесь быстро изменила цвет от малинового до сиреневого. Нагревание 30 мин при 70–80 °С привело к полному растворению твердой фазы. После упаривания раствора и нагревания остатка при 100–110 °С получили 0,57 г ($1,21 \cdot 10^{-3}$ моль, 82 %) $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IV) в виде толстой пленки сиреневого цвета, легко измельчающейся до порошка. Соединение легко растворяется в воде, метаноле, медленно в морфолине, не растворяется в ДМФ, ДМСО, ТГФ, триметилфосфате, CH_3CN . ИК спектр, см^{-1} : 3217 ш, 2737, 2660, 2481, 2225, 1927, 1626, 1399, 1314, 1239, 1102, 1036, 992, 950 пл, 876, 825, 724, 664, 569, 488. ЭСП, λ , нм: 330, 530, 640, водный раствор $8,20 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. Найдено, %: С 24,95; Н 6,03; N 5,70, Со 12,33; Р 12,85. $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{CoO}_{11}\text{P}_2$. Вычислено, %: С 25,38; Н 5,96; N 5,92, Со 12,45; Р 13,09.

Реакция CoH_2L с избытком морфолина. 0,94 г ($3,56 \cdot 10^{-3}$ моль) соединения (I) в 70 мл морфолина нагревали в течение 20 ч при 70–80 °С и перемешивании. Осадок фильтровали, промывали морфолином, сушили при 100 °С. Получили 0,60 г ($1,38 \cdot 10^{-3}$ моль, 39%) безводного (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната бис(морфолиний) кобальта(II) (V) в виде сиреневой массы, легко измельчающейся до мелкодисперсного порошка, растворимого в воде, нерастворимого в морфолине, ацетоне, ацетонитриле, этаноле. ИК спектр, см^{-1} : 3387 ш, 3244 ш, 2743, 2663, 2487, 2362, 2228, 1632, 1397, 1365, 1316, 1239, 1108, 1048, 995, 953, 879, 825, 721, 667, 578, 485. ЭСП, λ , нм: 333, 537, 650, водный раствор $3,59 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$. Найдено, %: С 27,94; Н 5,64; Со 13,11; Р 13,98, $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{CoO}_9\text{P}_2$. Вычислено, %: С 27,47; Н 5,53; Со 13,48; Р 14,17. При хранении из фильтрата выделились крупные бесцветные пластинчатые кристаллы морфолиниевой соли морфолинкарбаминовой кислоты (IX), содержащие внутри включения сиреневого комплекса кобальта. Их отделяли и растворяли в хлороформе. При медленном испарении растворителя получили 0,009 г соединения (IX) в виде мелких бесцветных кристаллов кубической формы. ИК спектр, см^{-1} : 2723, 2654, 2421, 2234, 2157, 1963, 1924, 1632, 1540, 1415, 1307, 1263, 1108, 1069, 1048, 1027, 995, 881, 851, 819, 664, 613, 589, 565. Найдено, %: С 49,07; Н 8,05; N 13,06. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 49,53; Н 8,31; N 12,84. Из фильтрата удалили растворитель, смолообразный остаток нагревали в вакууме до 200 °С, получили 0,70 г пористой твердой массы черного цвета, легко измельчающейся до черного порошка. ИК спектр, см^{-1} : 326 ш, 2731, 2663, 2490, 2359, 2231, 1638, 1305, 1272, 1236, 1107, 1072, 1039, 991, 947, 875, 825, 724, 661, 571, 485.

Трис(морфолиний)(1-гидроксиэтилиден)дифосфонат (VII). К раствору 2,39 г ($1,07 \cdot 10^{-2}$ моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 20 мл метанола прибавили по каплям 20 мл раствора 3,72 г ($4,27 \cdot 10^{-2}$ моль) морфолина. Растворитель отогнали, остаток нагревали 10 мин при 150 °С. Получили 4,45 г ($0,95 \cdot 10^{-2}$ моль, 89 %) соединения $\text{H}_4\text{L} \cdot 3\text{M}$ (VII) в виде белого крупнозернистого порошка. Соединение хорошо растворяется в этиловом спирте, муравьиной, уксусной и пропионовой кислотах, плохо в этилацетате, ДМФ и этилцеллозольве, не растворяется в ацетоне, ТГФ, хлороформе, ацетонитриле, ДМСО, н-бутиловом и изопропиловом спиртах. Попытки сублимации и перекристаллизации из растворителей не привели к успеху. ИК спектр, см^{-1} : 3241, 2725, 2630, 2359, 2175, 2034, 1918, 1635, 1319, 1239, 1143, 1075, 1009, 958, 881, 825, 723, 649, 604, 535. Найдено, %: С 35,23; Н 7,38; N 9,03; Р 13,76, $\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{P}_2$. Вычислено, %: С 35,98; Н 7,55; N 8,99; Р 13,25.

Обсуждение результатов

Морфолин [4] является основанием средней силы. В реакциях он ведет себя как вторичный амин, хорошо растворяется в воде, служит комплексообразующим агентом, входит в составы [5]

для предотвращения отложения минеральных солей. Растворяющие и селективные свойства смешанных растворителей на основе морфолина изучены в работе [6], присоединение к фосфорновым кислотам – в работе [7].

Безводное соединение (**I**) существует в виде нитевидных микрокристаллов, прочно связанных аморфной составляющей в тонкие листы. Обработка водой и фтористым аммонием вызывает изменение структуры, однако она остается по-прежнему в основном кристаллической. Растворимость CoH_2L невелика и составляет 0,27 г в 100 мл H_2O . Соединение (**I**) взаимодействует с морфолином в водной среде, давая комплекс состава $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) (М – морфолин) сиреневого цвета, и сопровождается полной аморфизацией (рис. 1) и сильным возрастанием растворимости не только в воде, но также в метаноле и морфолине. В то же время соединение (**IV**) не растворяется в ацетонитриле, ДМФ, ДМСО, ТГФ и триметилфосфате.

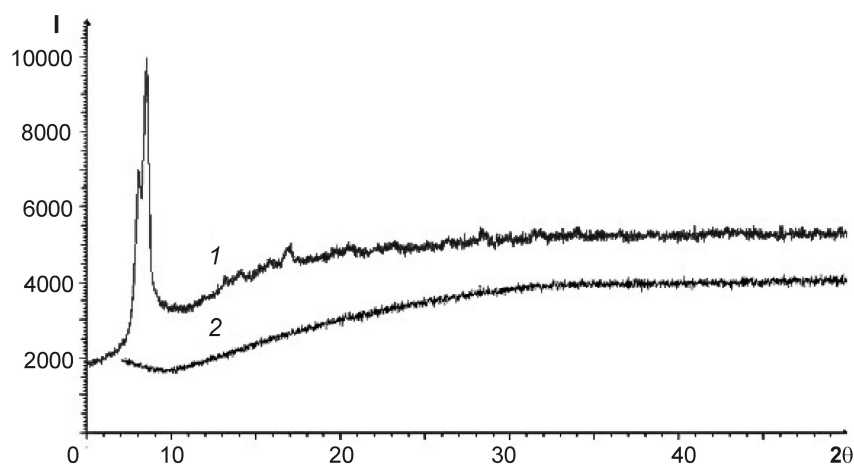


Рис. 1. Трансформация дифрактограммы соединения (**I**) в результате реакции с морфолином: 1 – (**I**), 2 – (**IV**)

ЭСП водного раствора соединения (**IV**) (рис. 2) содержит 4 полосы поглощения при 330, 530, 610 и 640 нм. В целом он идентичен спектру соединения (**III**), содержащему в качестве дополнительного лиганда 2-аминоэтанол. Это свидетельствует о том, что координационная сфера комплекса (**I**) подвергается аналогичной трансформации в результате присоединения как морфолина, так и 2-аминоэтанола.

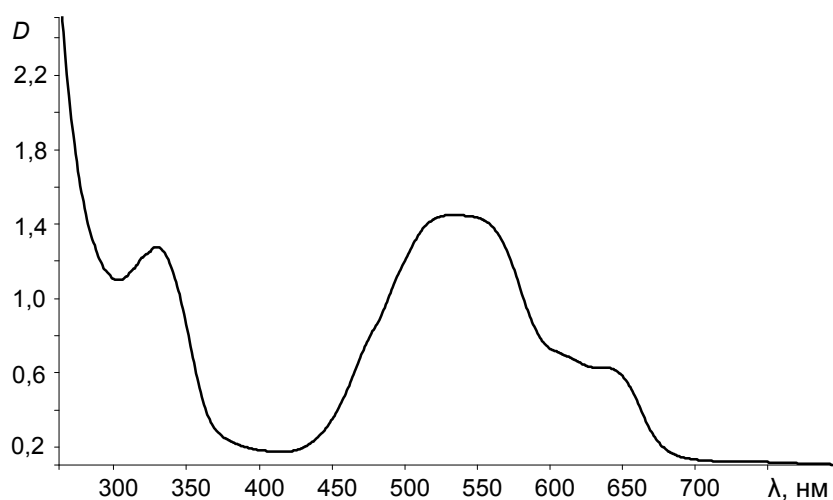
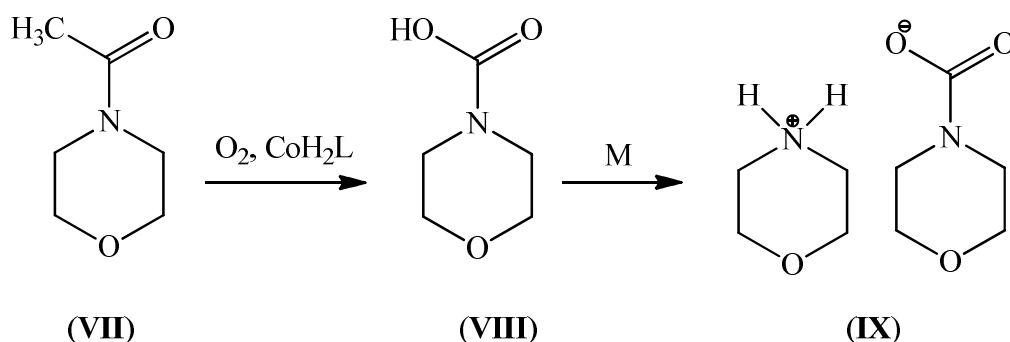


Рис. 2. ЭСП водного раствора $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**IV**), $C = 0,0082$ моль/л

Реакция с большим избытком морфолина протекает медленно и дает в качестве основного продукта нерастворимый комплекс $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M}$ (**V**), а также растворимое в морфолине соединение

CoM_n (VI). Соединение (V) было выделено в чистом виде, в то время как соединение (VI) только в виде раствора в морфолине. Длительное нагревание суспензии CoH₂L с морфолином сопровождалось протеканием побочных процессов – олигомеризацией морфолина, окислением содержащейся в нем микропримеси ацетамида морфолина (VII) до морфолинкарбаминовой кислоты (VIII) с последующим образованием морфолиниевой соли (IX). По данным хромато-масс-спектрометрического анализа, морфолин содержал 0,2 мас. % соединения (VII), которое не отделялось методом ректификации. В условиях длительного нагревания на воздухе в присутствии кобальтового катализатора ацетамид морфолина окислялся до кислоты, которая образовывала бесцветные кристаллы известной [8] морфолиниевой соли (IX).



Последняя была выделена и идентифицирована методом РСА. Способность соединений кобальта присоединять кислород и катализировать окислительные процессы органических соединений [9] хорошо известна.

Образующийся морфолиновый комплекс кобальта CoM_n не удалось высадить из раствора, используя органические растворители. Удаление морфолина приводило к образованию смолообразного остатка, который при нагревании в вакууме до 200 °С превращался в твердую пористую массу, растворимую в воде и легко измельчающуюся до порошка. Проведение реакции в инертной атмосфере предотвращало образование кристаллов морфолиниевой соли, но не останавливало процесс олигомеризации. Образующийся комплекс CoM_n, по-видимому, содержал в качестве лигандов не только индивидуальные молекулы морфолина, но также молекулы олигомера. Отнесение его к аминным координационным соединениям кобальта сделано на основании измерения электронных спектров поглощения [10] раствора в морфолине (рис. 3).

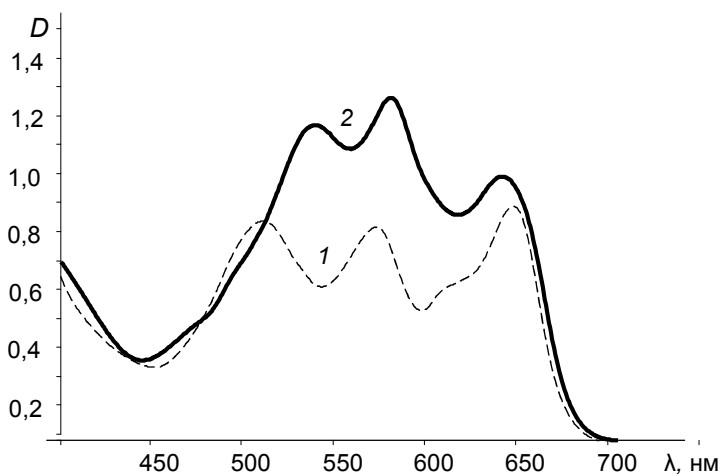
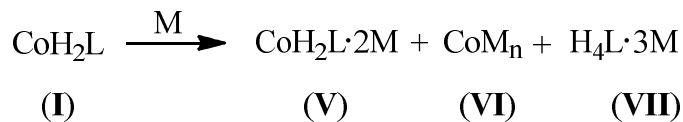


Рис. 3. ЭСП продукта реакции соединения (I) с морфолином CoM_n (VI) (раствор в морфолине, 1) и продукта реакции раствора соединения (II) в триметилфосфате с морфолином (раствор в смешанном растворителе триметилфосфат – морфолин, 2)

Электронные спектры поглощения водных растворов (IV) и (V) идентичны и существенно отличаются от спектра (VI) в морфолине (рис. 3). В органическом растворителе наблюдаются три полосы 512, 574, 649 нм и плечо 620 нм (соответственно 19530, 17420, 15410 и 16130 см⁻¹), характерные для тетрагональных комплексов кобальта(II) с аминными лигандами [10]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в реакции соединения (I) с избытком морфолина, наряду с присоединением двух дополнительных лигандов М, происходит замещение фосфоновой группы на аминную.



Являясь основанием Льюиса, морфолин может взаимодействовать с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. Проведенная реакция показала, что четырехосновная кислота связывает 3 молекулы амина, давая трис(морфолиний)(1-гидроксиэтилиден)дифосфонат $\text{H}_4\text{L} \cdot 3\text{M}$ (**VII**) в виде порошка белого цвета, хорошо растворяющегося в воде, метиловом и этиловом спиртах.

Испытание соединений (I)–(III) на растворимость (рис. 4) в высоко ионизирующих средах (ацетон, ацетонитрил, ТГФ, ДМФ, ДМСО, морфолин, триметилфосфат) показало следующие результаты.

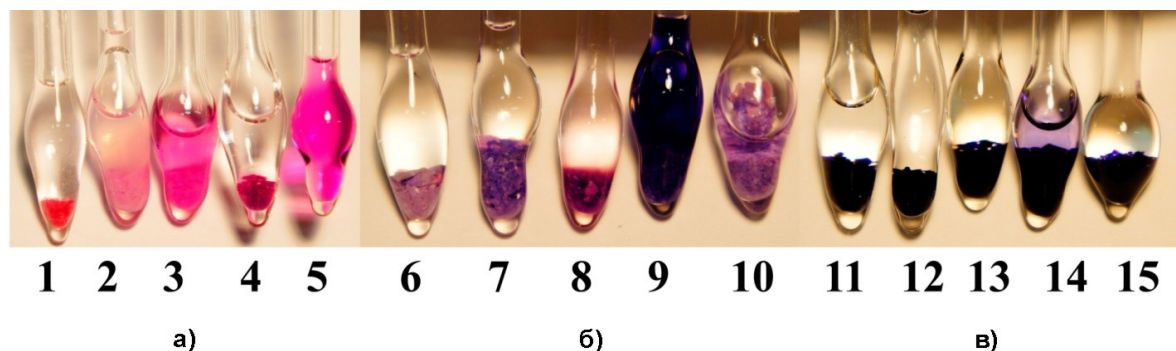


Рис. 4. Растворение комплексов $\text{Co}(\text{H}_3\text{L})_2$ (II) (а, 1–5), CoH_2L (I) (б, 6–10), $\text{CoH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (III) (в, 11–15) в органических растворителях: ацетонитрил – 1, 6, 11; ДМФ – 2, 7, 12; ДМСО – 3, 8, 13; морфолин – 4, 9, 14; триметилфосфат – 5, 10, 15

Соединение (I) медленно и частично растворяется только в морфолине. Соединение (III) не растворяется ни в одном из испытанных растворителей. Соединение (II) полностью растворяется в триметилфосфате, частично в ДМСО, набухает, но не растворяется в ДМФ. ЭСП раствора в триметилфосфате идентичен спектру поглощения комплекса (III) в воде. Добавление морфолина приводит к постепенному изменению окраски от малиновой к сиреневой. ЭСП в смешанном растворителе триметилфосфат – морфолин аналогичен спектру поглощения комплекса (VI) в морфолине (рис. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что морфолин взаимодействует с соединениями (I) и (II), давая идентичные аминные комплексы кобальта. Реакция с морфолином гетерофазно протекает напрямую с суспензией соединения (I) и гомогенно – с раствором соединения (II) в триметилфосфате. Соединение (II) переходит в раствор также при использовании системы трифенилфосфат – метанол. Окрашенный в малиновый цвет раствор имеет тот же самый спектр поглощения, что и раствор (III) в водной среде.

Анализы выполнены в Аналитическом центре Института металлоорганической химии Российской академии наук.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской Академии наук (программа «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе»).

Литература

1. Золотарева, Н.В. Получение водорастворимых хелатов железа и марганца на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты / Н.В. Золотарева, В.В. Семенов, Б.И. Петров // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, № 11. – С. 1985–1989.
2. Золотарева, Н.В. Водорастворимые двойные калиевые и аммониевые соли железа(III) и марганца(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой / Н.В. Золотарева, В.В. Семенов // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 4. – С. 637–641.
3. Аморфные водорастворимые комплексы биометаллов на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты, моноэтаноламина и трис(гидроксиметил)аминометана. Синтез и оценка агрономической эффективности в качестве новых микроудобрений / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 822–830.
4. Гайле, А.А. Морфолин и его производные: Получение, свойства и применение в качестве селективных растворителей / А.А. Гайле, В.Е. Сомов, Г.Д. Залищевский. – СПб.: Химиздат, 2007. – 332 с.
5. А. с. 967967 СССР. Состав для предотвращения отложения минеральных солей / В.И. Гусев, В.С. Цивунин, А.В. Солодов, Н.В. Бикчантаева, Т.Н. Колтышева, Е.П. Семкина, В.Г. Зарипова. – 1982.
6. Козин, В.Г. Растворяющие и селективные свойства смешанных растворителей на основе морфолина / В.Г. Козин, А.А. Мухамадиев // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 8. – С. 1252–1257.
7. Присоединение морфолина и пирролидина к изопропенилфосфоновой кислоте / А.Е. Бальцер, Д.А. Зайцев, Т.В. Иванова и др. // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 642–643.
8. Brown, C.J. Morpholinium Morpholinoformate / C.J. Brown, L.R. Gray // *Acta Cryst., Sect B.* – 1982. – В38. – Р. 2307 – 2308. doi: 10.1107/S0567740882008656.
9. Братушко, Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом / Ю.И. Братушко. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
10. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2 ч. / Э. Ливер. – М.: Мир, 1987. – Ч. 2. – 445 с.

Семенов Владимир Викторович – доктор химических наук, старший 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

Золотарева Наталья Вадимовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, г. Нижний Новгород, Бокс 445, ул. Тропинина, 49. E-mail: natkamel@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 мая 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170302

MORPHOLINE ACTION ON COBALT COMPLEXES OF 1-HYDROXYETHYLIDENE DIPHOSPHONIC ACID

V.V. Semenov, vvsemenov@iomc.ras.ru

N.V. Zolotareva, natkamel@yandex.ru

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

The suspension of poorly soluble cobalt(II) 1-hydroxyethylidene diphosphonate CoH_2L reacts with morpholine (M) in aqueous medium to give a soluble compound $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reaction with an excess of morpholine leads to formation of anhydrous

diphosphonate $\text{CoH}_2\text{L} \cdot 2\text{M}$ and amine CoM_n complexes. The microimpurity of the morpholine acetaminamide $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3$ in morpholine under conditions of prolonged aerobic reaction with CoH_2L is oxidized into morpholine carbamic acid $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{O})\text{OH}$, which joins the morpholine molecule giving an ionic compound $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{O})\text{O}]^- [\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]^+$. 1-Hydroxyethylidene diphosphonic acid with morpholine forms a complex of the $\text{H}_4\text{L} \cdot 3\text{M}$ composition.

Keywords: morpholine, cobalt, 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid.

References

1. Zolotareva N.V., Semenov V.V., Petrov B.I. Preparation of Water-Soluble Iron and Manganese Chelates with Oxyethylidenediphosphonic acid. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2013, vol. 83, no. 11, pp. 1781–1787. DOI: 10.1134/S1070363213110030.
2. Zolotareva N.V., Semenov V.V. Water-Soluble Double Potassium and Ammonium Salts of Iron(III) and Manganese(II) with (Hydroxyethylidene)diphosphonic acid. *Rus. J. Gen. Chem.* 2014, vol. 84, no. 4, pp. 715–719. DOI: 10.1134/S1070363214040197.
3. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Baranov E.V., Titova V.I., Varlamova L.D., Geiger E.Yu., Korolenko I.D., Dabakhova E.V. Preparation of Amorphous Water-Soluble Complexes of Biometals with (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid, 2-Aminoethanol, and 2-Amino-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 5, pp. 1116–1124. DOI: 10.1134/S1070363215050199.
4. Gayle A.A., Somov V.Ye., Zalishchevskiy G.D. *Morfolin i ego proizvodnye: Poluchenie, svoystva i primeneniye v kachestve selektivnykh rastvoriteley* [Morpholine and its Derivatives: Preparation, Properties and Use as Selective Solvents]. SPb.: Khimizdat, 2007, 332 p.
5. Gusev V.I., Tsivunin V.S., Solodov A.V., Bikchantaeva N.V., Koltysheva T.N., Semkina E.P., Zaripova V.G. An Antiscaling Agent. *Pat. 967967 USSR* (1982).
6. Kozin V.G., Mukhamadiev A.A. Dissolving and Selective Properties of Morpholine-based Mixed Solvents. *Rus. J. Appl. Chem.* 2001, vol. 74, no. 8, pp. 1289–1294.
7. Balzer A.E., Zaitsev D.A., Ivanova T.V., Babenko T.G., Barskova E.N. Addition of Morfoline and Pirrolidine to Isopropenylphosphonic acid. *Rus. J. Org. Chem.* 2013, vol. 49, no. 4, pp. 642–643.
8. Brown C.J., Gray L.R. Morpholinium Morpholinoformate. *Acta Cryst., Sect. B.* 1982. B38, pp. 2307–2308. DOI: 10.1107/S0567740882008656
9. Bratushko Yu.I. *Koordinatsionnye soedineniya 3d-perekhodnykh metallov s molekulyarnym kislorodom* [Coordination Compounds of 3d Transition Metals with Molecular Oxygen]. Kiev: Naukova Dumka, 1988. 192 p.
10. Liver A.B.P. *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedineniy* [Inorganic Electronic Spectroscopy]. Amsterdam: Elsevier, 1984, vol. 2.

Received 11 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Семенов, В.В. Действие морфолина на комплексы кобальта с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 12–18. DOI: 10.14529/chem170302

FOR CITATION

Semenov V.V., Zolotareva N.V. Morpholine Action on Cobalt Complexes of 1-Hydroxyethylidene Diphosphonic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2017, vol. 9, no. 3, pp. 12–18. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170302