

— ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 54.057

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-1-15-20>

Разработка подходов и синтез иминодиянтарной кислоты – прекурсора хелатных удобрений для применения в АПК

Людмила Александровна Климаева, Анастасия Вячеславовна Танкова, Александр Викторович Долганов, Александр Николаевич Никольский, Дмитрий Владимирович Бочкарёв

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Саранск, Россия

Аннотация. В статье представлен способ получения иминодиянтарной кислоты с высоким выходом из простых и доступных российских реагентов – аммиака и малеинового ангидрида. Кроме этого, был синтезирован хелатный комплекс цинка и иминодиянтарной кислоты, играющего одну из ключевых ролей в процессах обмена в организме, а так же необходимого для правильного роста и развития живых организмов. Результаты работы могут найти широкое применение для нужд региональных предприятий, в частности как импортозамещение используемых удобрений и добавок в АПК

Ключевые слова: иминодиянтарная кислота, комплексоны, малеиновый ангидрид, удобрения

Для цитирования: Климаева Л.А., Танкова А.В., Долганов А.В., Никольский Н.А., Бочкарёв Д.В. Разработка подходов и синтез иминодиянтарной кислоты – прекурсора хелатных удобрений для применения в АПК // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 1. С. 5–14. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-1-15-20>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-1-15-20>

Development of approaches and synthesis of iminodisuccinic acid – precursor of chelate fertilizers for application in agricultural industries

Ludmila A. Klimaeva, Anastasia V. Tankova, Alexandr V. Dolganov, Aleksandr N. Nikolsky, Dmitry V. Bochkarev
N. P. Ogarev's National Research Mordovia State University, Saransk, Russia

Abstract. The article presented a method for producing iminodisuccinic acid with high yield from simple and accessible Russian reagents - ammonia and maleic anhydride. In addition, a chelate complex of zinc and iminodisuccinic acid was synthesized, which plays a key role in metabolic processes in the body, as well as being necessary for the proper growth and development of living organisms. The results of the work can be widely used for the needs of regional enterprises, in particular as a substitute for imported fertilizers and additives used in the agricultural sector.

Keywords: iminodisuccinic acid, complexones, maleic anhydride, fertilizers

For citation: Klimaeva, L.A., Tankova, A.V., Dolganov, A.V., Nikolsky, A.N. and Bochkarev, D.V. (2024) "Development of approaches and synthesis of iminodisuccinic acid – precursor of chelate fertilizers for application in agricultural industries", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 1, pp. 5–14. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-1-15-20>.



В условиях введенных обоюдных санкций со стороны России и стран ЕС, важная роль отводится системе мероприятий, направленных на реализацию стратегии импортозамещения на российском агропродовольственном рынке. В условиях неординарно жестких экономических реалий возрастает роль агропромышленного комплекса России в обеспечении продовольственной безопасности страны. При этом важно отметить, что процесс импортозамещения требует от российских производителей восполнение привычных объемов импортного сырья и продовольствия, что в условиях низкого уровня материально-технического обеспечения сделать крайне тяжело. В связи с этим возрастает роль разработки подходов методов и методик по созданию отечественных аналогов в реализации политики импортозамещения.

Увеличение производства продукции животноводства и растениеводства невозможно без организации обеспечения всеми необходимыми элементами питания, в том числе и микроэлементами. Микроэлементы (цинк, медь, магний, железо, селен и т. д.) необходимы в небольших количествах, но должны поступать в оптимальных соотношениях и в наиболее усвояемых формах. На сегодняшний день, как показал анализ рынка, базовой платформой для получения легкоусвояемых форм являются хелатные комплексы. По состоянию на 2021 г. до 90 % компонентов используемых при производстве препаратов содержащих микроэлементы были импортными (Нидерланды, Германия, Польша). В связи с введением санкций недружественными странами возникла острая потребность в создании отечественных синтетических аналогов этих препаратов из имеющегося в РФ сырья. Созданию подобных аналогов

мешает отсутствие методологических платформ для синтеза этих препаратов и регламентов применения синтетических аналогов в сельском хозяйстве.

Хелатные соли металлов с иминодиянтарной кислотой относятся к области зеленых удобрений и кормовых добавок, используемых для введения микроэлементов в почвы, сельскохозяйственные культуры, в рацион крупного рогатого скота. Способность иминодиянтарной кислоты образовывать комплексы с ионами металлов аналогична такой же способности ЭДТА, однако хелаты иминодиянтарной кислоты полностью распадаются на безопасные органические составляющие, следовательно эффективность утилизации микроэлементов в таком случае существенно выше. Известно, что комплексы цинка с иминодиянтарной кислотой оказывают благотворное влияние на физиологическое состояние, рост и продуктивность и животных, и растений – эти комплексоны хорошо усваиваются, а в клетках разлагаются на аминокислоты, которые, совместно с ионами транспортируемых металлов вовлекаются в обмен и полностью метаболизируются в процессах энергообмена.

Таким образом, роль хелатов заключается в том, чтобы увеличить биологическую доступность минералов, необходимых для обогащения рациона животных, и улучшить процесс обмена веществ. Хелаты усваиваются организмом гораздо лучше, чем неорганические формы минералов, а это говорит о том, что органические микроэлементы в кормах для животных можно использовать в меньшей концентрации.

Подавляющее большинство нашедших практическое применение комплексонов в качестве кислотных заместителей при аминных атомах

азота содержат остатки лишь уксусной кислоты. При всех положительных качествах, присущих этим комплексонам, они имеют ряд недостатков: малая селективность действия в отношении отдельных катионов; относительно узкий интервал рН, в котором эти комплексоны являются достаточно эффективными; пониженная растворимость самих комплексонов в форме свободных кислот [1,2].

Комплексы иминодиянтарной кислоты (далее ИДЯК) остаются достаточно устойчивыми, но при этом способны усваиваться и перерабатываться природными объектами, не накапливаясь в окружающей среде.

На данный момент опубликованы два научных издания, в которых систематизированы вопросы получения комплексонов [3,4]. Большинство методов синтеза, описанных в этих книгах, являются универсальными и могут быть использованы для получения исследуемых комплексонов. Однако, часто применяемый способ для синтеза известных комплексонов и состоящий в конденсации галогензамещенных карбоновых кислот с аминами [3] неприменим для получения комплексонов, производных янтарной кислоты, так как в условиях синтеза (водный раствор, рН 9–11, температура 70–95°C) бром- и хлорьянтарные кислоты, используемые в качестве исходного вещества, подвергаются практически полному гидролизу. Специфика структуры рассматриваемых комплексонов в сочетании с оптимизацией условий синтеза и выделения целевого продукта предусматривают нетрадиционный подход к методам их получения.

Для получения ИДЯК могут быть использованы различные методы. Некоторые из них аналогичны тем, которые обычно применяют

для получения многих известных комплексонов, являющихся производными уксусной кислоты (конденсация аминокислот с галогензамещенными углеводородами). Другие методы имеют более специфический характер и впервые применяются для получения комплексонов смешанного типа (реакция нуклеофильного присоединения аминов по двойным связям непредельных дикарбоновых кислот) [5]. Кроме этого, в настоящее время весьма интенсивно разрабатываются методики синтеза и изучаются свойства металлокомплекс с органическими биоактивными веществами с целью выявления новых потенциальных возможностей металлокомплекс [6].

Целью данной работы является разработка методик синтеза солей иминодиянтарной кислоты, преимуществами которой является высокое содержание эффективных компонентов для применения в агропромышленном комплексе, способность разлагаться на биокомпоненты в почве, экологическая безопасность.

Экспериментальная часть

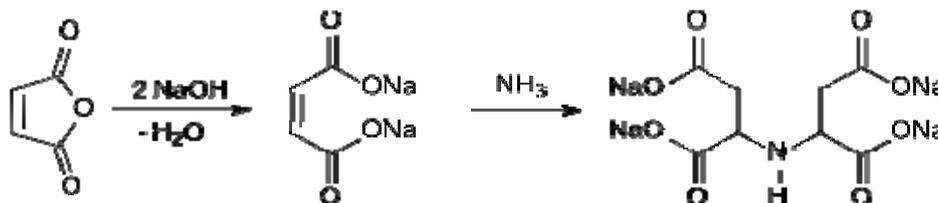
Все используемые в ходе эксперимента реактивы имели квалификацию «х.ч» и «ч.д.а». Растворы готовили на дистиллированной воде.

Иминодиянтарную кислоту получали по следующей методике: 13,9 г (0,12 моль) малеиновой кислоты и 13,4 (0,24 моль) г гидроксида калия растворяли в 50 мл воды, охлаждали до комнатной температуры, добавляли при перемешивании 3,5 мл (0,048 моль) 25%-ного раствора аммиака. Смесь помещали в ампулу, которую запаивали и нагревали при 110–130 °С в течение 8 ч. Затем ампулу вскрывали и к находящемуся в ней раствору, предварительно охлажденному до 5–8 °С, добавляли концентрированную HCl до рН 2–2,5, непрерывно пере-

мешивая раствор и продолжая его охлаждение. Выпавший через 1,5–2 ч белый кристаллический осадок иминодиянтарной кислоты отфильтровывали на воронке с пористым стеклянным фильтром, промывали на фильтре 2–3

раза ледяной водой (3–5 °С) и сушили на воздухе при 80–90 °С. Выход продукта составил 90 %.

Общую схему реакции можно представить следующим образом:



Для получения хелатного комплекса цинка выбрана следующая методика: водный раствор иминодиянтарной кислоты и аммиачный раствор карбоната цинка в мольном соотношении 1:1 смешивали и выдерживали в течение 3 ч при постоянном перемешивании и температуре 50°С. По завершении реакции, раствор упаривали до получения порошка белого цвета. Полученный продукт высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы. Выход продукта составил 82 %.

Заключение

Одной из важнейших задач, стоящих перед научным сообществом многие годы, является создание не только технологичных в производстве комплексонов, проявляющих специфические для разных отраслей свойства, но и безопасных в экологическом плане.

Экологическая безопасность комплексных соединений иминодиянтарной кислоты заключается в том, что в условиях живой природы эти комплексы легко разлагаются на составляющие легкоусвояемые живыми организмами

аминокислоты. В частности, как в животноводстве, так и в растениеводстве, комплексы цинка с ИДЯК оказывают благотворное влияние на физиологические параметры и рост растений. Помимо этого, комплексы легко усваиваются и разлагаются в клетках на аминокислоты, которые, совместно с ионами транспортируемого металла вовлекаются в обмен и полностью метаболизируются в процессах энергообмена. В процессе выполнения данной работы был разработан способ эффективного получения иминодиянтарной кислоты из доступных и широко распространенных российских реагентов – аммиака и малеинового ангидрида. Кроме того, был осуществлен синтез хелатного комплекса цинка с иминодиянтарной кислотой, который играет важную роль в биологических процессах обмена, необходимых для правильного роста и развития живых организмов. Полученные результаты работы имеют широкое практическое применение для региональных предприятий, в том числе для замены импортных удобрений и добавок в агропромышленном комплексе.

Список источников

1. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Издательство иностранной литературы, 1960.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.:Химия,1970.
3. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.
4. Gielen M., Tiekink E.R.T. Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine. John Wiley & Sons, 2005.
5. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М. Синтез комплексонов, производных янтарной кислоты // Журнал общей химии. 1979. Т. 49, № 3. С. 659–664.
6. Способ получения комплексонов – производных янтарной кислоты: авт. свид. СССР 455946 / Горелов И.П., Самсонов А.П.; заявл. 25.06.1973; опубл. 05.01.1975, бюл. № 1. 2 с.

Информация об авторах

Людмила Александровна Климаева, младший научный сотрудник, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), l_klimaeva@mail.ru.

Анастасия Вячеславовна Танкова, инженер-исследователь, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), anastasiant58@gmail.com.

Александр Викторович Долганов, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), dolganov_sasha@mail.ru.

Александр Николаевич Никольский, доцент кафедры агрономии и ландшафтной архитектуры, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), eakosta@mail.ru.

Дмитрий Владимирович Бочкарёв, профессор кафедры агрономии и ландшафтной архитектуры, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68), bochkarevkv@yandex.ru.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта проведения научных исследований № 123033000029-7 «Разработка подходов получения отечественных аналогов кормовых добавок и удобрений на основе микроэлементов и совершенствование технологии их применения в животноводстве и растениеводстве»

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 20 февраля 2024 г.; принята к публикации 11 марта 2024 г.

References

1. Prshibil, R. (1960) *Kompleksony v himicheskom analize* [Complexons in chemical analysis], Moscow.
2. Dyatlova, N.M., Temkina, V.Ya. and Kolpakova, I.D. (1970) *Kompleksony* [Complexons], Khimiya, Moscow.
3. Dyatlova, N.M., Temkina, V.Ya. and Popov, K.I. (1988) *Kompleksony i kompleksony metallov* [Complexones and metal complexonates], Khimiya, Moscow.
4. Gielen, M., Tiekink, E.R.T. (2005) *Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents: the use of metals in medicine*, John Wiley & Sons.
5. Gorelov, I.P., Samsonov, A.P. and Nikolsky, V.M. (1979) Synthesis of complexones, derivatives of succinic acid, *Journal of General Chemistry*, vol. 49, no. 3, pp. 659–664.
6. *Gorelov, I.P. and Samsonov, A.P.* (1975) Sposob polucheniya kompleksonov – proizvodnyh yantarnoj kisloty [Method for obtaining complexones – derivatives of succinic acid], USSR, pat. 455946.

Information about the authors

Ludmila A. Klimaeva, Junior research assistant, N.P. Ogarev National Research Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), l_klimaeva@mail.ru.

Anastasia V. Tankova, Engineer, N.P. Ogarev National Research Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), anastasiant58@gmail.com

Alexandr V. Dolganov, Head of Department of Inorganic and Analytical Chemistry, N.P. Ogarev National Research Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), dolganov_sasha@mail.ru

Alexandr N. Nikolsky, Associate Professor, Department of Agronomy and Landscape Architecture, N.P. Ogarev National Research Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), eakosta@mail.ru

Dmitry V. Bochkarev, Professor of the Department of Agronomy and Landscape Architecture, N.P. Ogarev National Research Mordovia State University (68, Bolshevistskaya st., Saransk, Russia, 430005), bochkarevdy@yandex.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 20 February 2024; accepted 11 March 2024