

УДК 541.123.3 + 66.096.4 + 539.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ  
С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ**

**RESEARCH OF MALONIC ACID AND MONOETHANOLAMINE INTERACTION**

**А. Ю. Цыпленкова, О. В. Кольцова, Ю. Ю. Пыльчикова, В. Г. Скворцов**

**A. Y. Tsyplenkova, O. V. Koltsova, Y. Y. Pylchikova, V. G. Skvortsov**

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический  
университет им. И. Я. Яковлева», г. Чебоксары*

**Аннотация.** Методами физико-химического анализа изучено взаимодействие малоновой кислоты (МК) с моноэтаноломином (МЭА). Получен гидромалонат моноэтаноламмония, имеющий состав:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Исследованы его структура и биогенные свойства. Установлено, что он обладает ростостимулирующим действием.

**Abstract.** The malonic acid (MA) and monoethanolamine (MEA) interaction has been researched with the help of methods of physical and chemical analysis. There has been obtained monoethanolammonium malonate of the following composition:  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ . The structure and biogenetic properties have been also researched. It has been established that it increases the germination power of plants.

**Ключевые слова:** *малоновая кислота, моноэтаноламин, гидромалонат моноэтаноламмония, изотермическая растворимость, ростостимулирующее действие.*

**Keywords:** *malonic acid, monoethanolamine, monoethanolammonium malonate, isothermal solubility, growth-stimulating effect.*

**Актуальность исследуемой проблемы.** Известно [2], что малоновая кислота обладает биологической активностью, входит в состав комплексных удобрений, пищевых добавок к кормам животных, участвует в синтезе витаминов В<sub>1</sub> и В<sub>6</sub>, аминокислот, является стимулятором роста растений.

Моноэтаноламин используется для синтеза лекарственных препаратов, ПАВ, ингибиторов коррозии железа и его сплавов, стимуляторов роста растений, гербицидов, инсектицидов против колорадского жука [6]. Поэтому соединения, полученные на их основе, также должны обладать полезными свойствами [4], [5].

**Материал и методика исследований.** С целью получения комплексных соединений на основе малоновой кислоты и моноэтанолamina, а также поиска новых биологически активных препаратов нами изучена тройная система малоновая кислота – моноэтаноламин – вода при 25 °С. Исследование проводили методами изотермической растворимости, молярных отношений, изомолярных серий, а также денсито-, рефракто- и рН-метрии [1].

Для опытов брали предварительно очищенные малоновую кислоту  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  квалификации «х.ч.» и моноэтаноламин  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$  марки «ч».

Изотермическую среду создавали в водном термостате 1ТЖ-0-03 с точностью  $\pm 0,1$  °С. Равновесие в системе при постоянном энергичном перемешивании устанавливалось через 8–10 ч. Взятие проб жидких и твердых фаз производили фильтруя насыщенные равновесные растворы через стеклянный фильтр Шотта № 4. Плотность растворов измеряли пикнометрически, показатель преломления – на рефрактометре ИРФ-454Б, рН – милливольтметром рН-121.

Химический анализ жидких и твердых фаз на малоновую кислоту проводили потенциометрическим титрованием, азот моноэтаноламина определяли по Кьельдалю. Составы кристаллизующихся твердых фаз устанавливали по методу «остатков» Скрейнемакерса.

Экспериментальные данные по растворимости и свойствам жидких фаз системы  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 - \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при 25 °С представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Новое соединение, образующееся в системе, идентифицировали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

ИК-спектры записывали на спектрофотометрах SPECORD-75IR и UR-20 в вазелиновом масле и в таблетках с бромидом калия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

**Результаты исследований и их обсуждение.** Гетерогенные равновесия в тройной системе  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 - \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  начали изучать со стороны малоновой кислоты. Из данных табл. 1 и рис. 1 видно, что при постепенном добавлении аминокспирта (1–2 мл) к насыщенному раствору малоновой кислоты ее растворимость повышается и при дальнейшем добавлении небольшой порции моноэтаноламина твердая фаза исчезает, а система становится гомогенной и вязкой. При изотермическом испарении из этого раствора выпадают бесцветные кристаллы, содержащие 63,03 мас. % малоновой кислоты и 36,97 мас. % моноэтаноламина. Этот состав соответствует молекулярной формуле  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ .

Для исследования системы со стороны аминокспирта мы использовали его 75%-й раствор, к которому постепенно добавляли малоновую кислоту массой 1–2 г. Формирование твердой фазы при этом не наблюдалось, а раствор загустевал. При изотермическом испарении из этого раствора также выпали кристаллы. Химический анализ показал, что их состав идентичен приведенному выше.

Параллельно с растворимостью определяли плотность ( $d$ ), показатель преломления ( $n$ ), рН, сумму молей солей на 1000 молей воды ( $\Sigma$ ) насыщенных равновесных растворов и строили их изотермы (рис. 2). Они изменяются в соответствии с характером диаграммы растворимости, подтверждая ее вид. Каждой фазе, возникающей в системе, соответствует своя ветвь на изотермах свойств.

Взаимодействие МК с МЭА параллельно исследовали методами изомолярных серий и молярных отношений. Для изомолярных растворов измеряли плотность, показатель преломления и рН среды. По полученным результатам строили изотермы свойств изомолярных серий, откладывая на оси ординат свойства (плотность, показатель преломления, рН), а на оси абсцисс – составы растворов. По излому изотерм находили состав соединения опуская перпендикуляр на ось абсцисс. Установлено, что в изомолярных растворах также образуется соединение с молярным соотношением МК:МЭА, равным 1:1.

Метод молярных отношений указывает на образование нового вещества  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ .

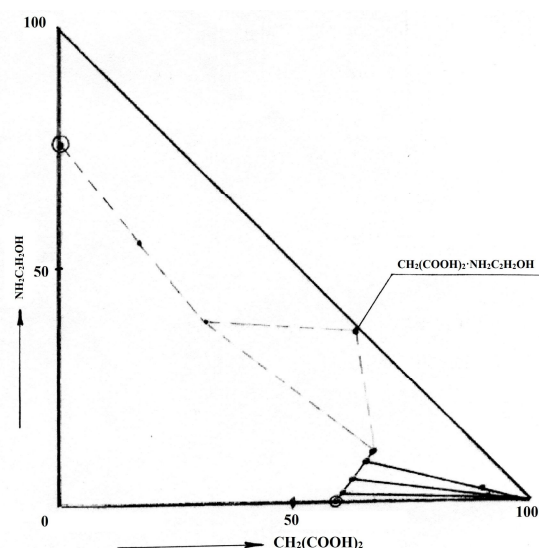


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы  $CH_2(COOH)_2 - NH_2C_2H_4OH - H_2O$  при  $25^\circ C$

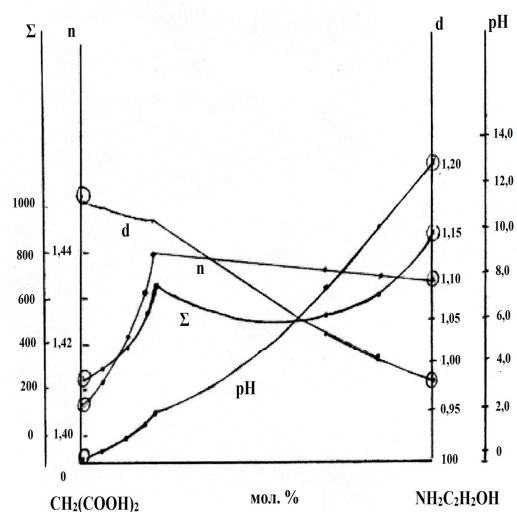


Рис. 2. Изотермы свойств насыщенных растворов системы  $CH_2(COOH)_2 - NH_2C_2H_4OH - H_2O$  при  $25^\circ C$

Таблица 1

Растворимость и свойства жидких фаз системы  $CH_2(COOH)_2 - H_2NC_2H_4OH - H_2O$  при  $25^\circ C$

№ точки	Жидкая фаза, мас. %		Σ	n	d	pH	Твердый остаток, мас. %		Твердая фаза
	МК	МЭА					МК	МЭА	
1	59,82	-	257,64	1,407	1,191	<0,1	100,00	-	$CH_2(COOH)_2$
2	60,34	2,40	299,20	1,412	1,175	0,2	95,85	0,96	То же
3	62,13	5,44	381,10	1,422	1,165	0,9	92,30	1,15	То же
4	65,51	8,62	536,60	1,432	1,162	1,4	89,41	3,23	То же
5	67,05	10,24	641,60	1,441	1,160	2,0	-	-	Нет
6	30,04	38,45	525,04	1,436	1,004	7,3	-	-	То же
7	16,41	53,28	612,36	1,435	1,002	9,9	-	-	То же
8	-	75,00	885,23	1,434	0,980	12,8	-	-	То же

В целях идентификации вновь полученного соединения изучены рентгенометрические характеристики и ИК-спектры.

Данные РФА свидетельствуют о том, что кристаллы нового соединения по положению и интенсивности пиков резко отличаются от таковых исходного вещества – малоновой кислоты.

Наблюдаемые частоты поглощения в ИК-спектрах указывают на образование соли Аррениуса в результате перехода протона от карбоксильной группы кислоты к атому азота аминогруппы, т. е. гидромалоната моноэтаноламмония.

Изучено физиологическое действие растворов соединения  $CH_2(COOH)_2 \cdot NH_2C_2H_4OH$  в лабораторных условиях на семена яровой пшеницы сорта «Московская 35». Опыты проводили согласно требованиям ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести» [3].

Выявлено, что обработка 0,001 %-м раствором комплекса  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$  значительно повышает энергию прорастания (ЭП) и лабораторную всхожесть (ЛВ) семян пшеницы сорта «Московская 35» III класса кондиционности (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты предпосевной обработки семян яровой пшеницы сорта «Московская 35» растворами малоновой кислоты, моноэтаноламина и малоната моноэтаноламмония**

Вещество	ЭП, %	ЛВ, %
$\text{H}_2\text{O}$	48	72
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	58	81
$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$	60	82
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$	64	88

**Резюме.** В результате исследования тройной системы  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 - \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  получено новое соединение – гидромалонат моноэтаноламмония. Установлено, что оно обладает ростостимулирующим действием.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аносов, В. Я.* Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. – М. : Наука, 1978. – 504 с.
2. *Пейве, Я. В.* Микроэлементы – регуляторы жизнедеятельности и продуктивности растений / Я. В. Пейве. – Рига : Зинатне, 1971. – 249 с.
3. *Радцева, Г. Е.* Физиологические аспекты действия химических регуляторов роста на растения / Г. Е. Радцева, В. С. Радцев. – М. : Наука, 1982. – 147 с.
4. *Скворцов, В. Г.* Тройная система щавелевая кислота – моноэтаноламин – вода при 25 °С / В. Г. Скворцов, О. В. Кольцова и др. // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева. – 2009. – № 2 (62). – С. 101–104.
5. *Цыпленкова, А. Ю.* Исследование взаимодействия янтарной кислоты с моноэтаноламином / А. Ю. Цыпленкова, В. Г. Скворцов и др. // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И. Я. Яковлева. – 2012. – № 2 (74). – С. 179–182.
6. *Школьник, М. Я.* Микроэлементы в жизни растений / М. Я. Школьник. – Л. : Наука, 1974. – 324 с.