

УДК 546.47:547.233.1:548.537:548.58:631.81.095.337:633.31/37

ПОЛУЧЕНИЕ (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНАТА ЦИНКА(II) И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ МИКРОУДОБРЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОЖАЙНОСТИ ЗЕРНОБОБОВЫХ КУЛЬТУР¹

© 2020 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, Б. И. Петров¹, Н. М. Лазарев¹,
Е. Н. Разов^{2,3}, А. О. Сябаева^{4,**}, Н. А. Кодочилова⁴

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950 Нижний Новгород, Бокс-445, ул. Тропинина, 49, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, Россия

³ Институт проблем машиностроения РАН – филиал Федерального исследовательского центра
“Институт прикладной физики РАН”
603024 Нижний Новгород, ул. Белинского, 85, Россия

⁴ Нижегородский научно-исследовательский институт сельского хозяйства –
филиал Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
607686 Нижегородская обл., Кстовский р-н, с.п. Селекционной станции, ул. Центральная, 38, Россия

*E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

**E-mail: anstsub@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2019 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 10.11.2019 г.

Представлены результаты исследования синтеза (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка, его физико-химических свойств, получение на его основе водных растворов и изучение их влияния на урожайность и химический состав зернобобовых культур. Установлены достоверные прибавки урожайности полевого гороха сорта Красивый от использования хелатной формы цинка: в качестве внекорневой подкормки – 0.44 т/га и при обработке семян – 0.53 т/га. При использовании хелатной формы цинка увеличилось содержание фосфора и калия в семенах гороха посевного сорта Стабил – до 0.64 и 1.29% соответственно, а также повысилось количество азота и калия в семенах люпина белого сорта Дега – до 6.74 и 1.36% соответственно.

Ключевые слова: (1-гидроксиэтилиден)дифосфонат цинка(II), микроудобрения, урожайность, зернобобовые культуры.

DOI: 10.31857/S000218812002012X

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наряду с общеизвестными видами и формами удобрений в распоряжение сельскохозяйственных производителей поступили новые комплексные удобрения, в состав которых входит набор жизненно необходимых микроэлементов в хелатной форме. Они являются биологически активными, способны легко транспортиро-

ваться и усваиваться растениями. Высокие результаты достигаются при использовании координационных соединений – комплексонов биометаллов, которые способны давать устойчивые водные растворы при различных температурных условиях окружающей среды. Они являются ценными микроудобрениями, эффективность действия которых может превышать действие обычных неорганических солей. Высокая растворимость в воде комплексонов металлов является важным фактором для успешного использования их в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений. Многие координационные соединения металлов обладают малой растворимостью в водной среде, что является препятствием к их использованию. Задача исследователей-хими-

¹ Работа выполнена в рамках Госзадания (тема № 45.8 “Химия функциональных материалов”, рег. № 0094-2016-0012), поддержана РАН, Программа № 35 Президиума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов”. При выполнении работы использовали приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра “Физика твердотельных наноструктур” и Аналитического центра Института металлоорганической химии РАН.

ков заключается в нахождении растворимых форм или в получении устойчивых коллоидных растворов. Ранее предложили [1–3] способ повышения растворимости (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатов металлов посредством присоединения к ним органических аминов, содержащих гидроксильные группы или олигоэтиленгликолевый фрагмент. В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка, его физико-химических свойств, получение на его основе водных растворов и испытаний их действия на урожайность зернобобовых культур (люпина белого, гороха), получены экспериментальные данные для разработки технологии применения хелатной формы микроэлемента в виде внекорневой подкормки растений и предпосевной обработки семян.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфовая кислота $(\text{CH}_3)(\text{HO})\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$ представляет собой недорогой и доступный комплексопат, на основе которого получены координационные соединения многих металлов [4]. Производные цинка с установленной методом рентген-структурного анализа (РСА) структурой получены гидротермальным синтезом из оксида или галогенидов цинка и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в присутствии органических аминов, таких как 4,4'-бипиридин [5], 1.10-фенантролин [6], 2,4,6-трис(4-пиридил)-1,3,5-триазин [7], диметиламин [8], алкилидендиамины $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2, 4, 5, 6$) [9–11]. Без дополнительных лигандов совершенные кристаллы получить не удастся. Второй способ заключается в синтезе кристаллических двойных солей [12], обычно калия или натрия. Соединения цинка с фосфоновыми кислотами использованы в составе сложных микроудобрений [13, 14], ингибиторов коррозии стали [15–21] и косметических препаратов [22].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и фторированном ($4000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследовали при увеличениях от $500\times$ до $50000\times$. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассе-

янных электронов (BSE). В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту $\text{H}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч” производства ПАО “Химпром”, г. Новочебоксарск, ТУ 2439-363-05783441-2002, 2-аминоэтанол квалификации “ч” производства ООО “Синтез ОКА”, г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010.

Полевой опыт по применению хелатной ($\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) и традиционной (ZnSO_4) форм микроудобрения для предпосевной обработки семян (ОС) и внекорневой подкормки (ПК) растений заложен в 2018 г. на опытном поле отдела земледелия и кормопроизводства Нижегородского НИИСХ – филиала ФАНЦ Северо-Востока. Объекты исследования: горох посевной сорта Стабил, горох полевой сорта Красивый, люпин белый сорта Дега. Почва опытного участка – светло-серая лесная среднесуглинистая с низким содержанием гумуса, высоким содержанием подвижного фосфора и средним – подвижного калия, с обменной кислотностью близкой к нейтральной. В качестве микроэлемента для исследования использовали растворы комплекса цинка $\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и сульфата цинка ZnSO_4 . Повторность опыта четырехкратная, общая площадь делянки – 63 м^2 , учетная – 28 м^2 . Минеральные удобрения вносили в почву общим фоном весной в виде диаммофоски в дозе N20P60K60. Содержание гумуса в почве устанавливали методом Тюринга (ГОСТ 26213-91), содержание подвижного фосфора и калия – по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО (ГОСТ Р 54650-2011), величину обменной кислотности – по ГОСТ 26483-85. Уборку и учет урожая культур проводили в фазе полной спелости семян, поделочно. Определение содержания элементов питания в семенах вели по следующим методикам: азота – по ГОСТ 13496.4-93, фосфора – по ГОСТ 26657-97 и калия – по ГОСТ 30504-97. Статистическую обработку данных проводили по методике [23] с использованием программного обеспечения Microsoft Excel 2007.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат цинка(II) дигидрат. К суспензии 10.0 г (1.23×10^{-1} моль) оксида цинка в 150 мл дистиллированной воды прилили при перемешивании 27.5 г (1.23×10^{-1} моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 150 мл дистиллированной воды. Через 15 мин реакционная смесь просветлела, еще через 30 мин помутнела, через 2 ч загустела. Через 2-е сут образовавшийся гель не созрел и не отделил водную фазу. После добавления 200 мл воды смесь размешали, отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли дистиллированной водой. Осадок сушили на

воздухе 2 сут при 25°C и затем в сушильном шкафу при 100–110°C. Получили 21.8 г (7.14×10^{-2} моль, 58%) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка(II) дигидрата $\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде крупных кусков слипшихся микрочастиц, после размола превращавшихся в белый порошок. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3372, 3262, 3187 пл, 2725, 1709, 1641, 1271 пл, 1194, 1152, 1093, 1069, 1033, 944, 920, 875, 819, 720, 646, 545, 494, 464. Найдено, %: С – 7.88, Н – 3.43, Р – 20.46, Zn – 21.61, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_9\text{P}_2\text{Zn}$. Вычислено, %: С – 7.86, Н – 3.30, Р – 20.28, Zn – 21.41.

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонат трис(2-гидроксиэтанаминий) цинка(II) дигидрат. К суспензии 5.00 г (6.14×10^{-2} моль) оксида цинка в 75 мл дистиллированной воды при перемешивании прилили раствор 13.70 г (6.12×10^{-2} моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 75 мл воды. К образовавшейся через 1 ч вязкой творожистой массе прибавили при перемешивании 11.24 г (1.84×10^{-1} моль, 11.0 мл) 2-аминоэтанола в 25 мл воды. Через 30 мин прозрачный бесцветный раствор вылили в большой кристаллизатор и оставили для испарения воды без нагревания. Через 10 сут на дне кристаллизатора образовалась толстая пленка прозрачной бесцветной смолы, которую переносили на фторопластовый поддон и сушили 7 ч при 100–110°C. Получили 21.90 г (4.48×10^{-2} моль, 73%) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната трис(2-гидроксиэтанаминий) цинка(II) дигидрата $\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде кусков прозрачных бесцветных стекол, измельчающихся до белого порошка. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2981 ш, 2725, 2129, 1617, 1528, 1078, 1045, 995, 956, 812, 670, 583, 470. Найдено, %: С – 19.81, Н – 6.63, Р – 12.89, Zn – 13.18, $\text{C}_8\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Zn}$. Вычислено, %: С – 19.66, Н – 6.39, Р – 12.68, Zn – 13.38.

Водный раствор комплекса цинка $\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. К суспензии 49.8 г (0.61 моль) оксида цинка в 750 мл дистиллированной воды прилили при интенсивном перемешивании раствор 137.1 г (0.61 моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 750 мл дистиллированной воды. Через 20 мин суспензия оксида цинка растворилась, еще через 30 мин реакционная смесь помутнела, через 1.5 ч загустела. При интенсивном перемешивании к смеси прилили раствор 112.2 г (1.84 моль) 2-аминоэтанола в 250 мл дистиллированной воды. Через 10 мин теплая смесь просветлела. Прозрачный бесцветный раствор комплекса цинка $\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ перелили в мерную колбу и разбавили до 2 л. Концентрация комплекса – 0.306 моль/л, содержание цинка – 2.00 мас. %, фосфора – 1.9 мас. %, азота – 1.28 мас. %.

Определение растворимости дигидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка. Суспензию 0.55 г мелко растертого порошка $\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл H_2O перемешивали 1 ч, через 20 ч фильтровали, фильтрат упаривали. Осадок на фильтре и остаток из фильтрата сушили при 100–110°C. Масса осадка составила 0.25 г, остатка из фильтрата – 0.30 г. Растворимость при 25°C – 0.60 г в 100 мл, 6.00 г в 1 л дистиллированной воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее рациональным способом синтеза (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка следует признать реакцию (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты с оксидом цинка, поскольку каких-либо побочных продуктов при этом не образуется.

Взаимодействие компонентов, взятых в эквимолярных количествах, протекает в водной среде в 2 визуально наблюдаемых стадии. Первоначально происходит достаточно быстрое (15–20 мин) растворение суспензии оксида цинка и образование прозрачного бесцветного раствора. Вслед за тем через 30–45 мин реакционная смесь мутнеет, появляются белые хлопья мелкодисперсной твердой фазы, увеличивается вязкость, через 2 ч теряет текучесть, через 20 ч расслоения на твердый осадок и жидкость не наблюдается. Смесь может быть размешана только после дополнительного добавления дистиллированной воды. Фильтрование размешанного геля, промывка дистиллированной водой и сушка при 100–110°C приводят к образованию дигидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка(II) $\text{ZnH}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поведение его при синтезе и сушке аналогично таковому для коллоидных систем. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1) подтвердили мелкодисперсный состав соединения, которое представляет собой смесь нитевидных образований микронных размеров.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) (рис. 2) свидетельствовал о кристаллической форме, т.е. из первоначально образовавшегося раствора (1-гидроксиэтилиден)дифосфонат цинка выпадает в виде нитевидных кристаллов (вискеров). Их размеры сильно варьируют. Длина достигает 100, ширина – 5, толщина – 2 мкм. Минимальные размеры составляют соответственно 3, 0.5, 0.5 мкм. Самые тонкие могут иметь небольшой изгиб, толстые не изогнуты. Короткие нити представляют собой обломки длинных. Микронные размеры структурных элементов обеспечивают коллоидное поведение синтезированного соединения.

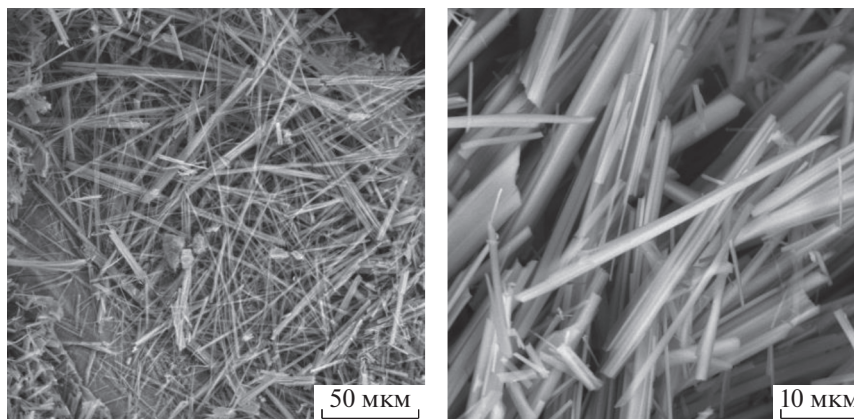


Рис. 1. СЭМ-изображение дигидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка.

В представленной дифрактограмме (рис. 2, кривая 1) множество отражений от граней кристалла (острые пики) выходят на фоне аморфного гало (подъема нулевой линии). Данные СЭМ подтвердили наличие аморфной примеси. Среди массы нитей встречаются небольшие бесформенные образования, которые, по-видимому, представляют собой не закристаллизовавшийся дифосфонат цинка. На снимках можно обнаружить также участки, содержащие вис커сы, склеенные аморфной фазой.

Растворимость их в воде составляет только 0,60 г в 100 мл. Столь малая растворимость представляется неудобной для использования полученного соединения в качестве одного из компонентов микроудобрений, товарный вид которых обычно представляет собой близкий к насыщен-

ному раствор неорганических солей и координационных соединений металлов. Перед использованием крепкий раствор разбавляют водой в 10 и более раз. При хранении в условиях знакопеременных температур раствор не должен выделять осадков, поскольку они представляют собой кристаллические соединения, которые трудно растворяются при разбавлении перед использованием. Для получения водорастворимой формы (1-гидроксиэтилиден)дифосфонат цинка был обработан 2-аминоэтанолом. Водная суспензия высушенного и размолотого порошка растворяется после добавления 3 молей органического амина на 1 моль комплекса цинка. Для получения водного раствора нет необходимости фильтровать и высушивать соединение. Более рациональным представляется вариант с добавлением 2-аминоэтанола в реакционную смесь, содержащую трудно перемешиваемый творожистый осадок. Проведенные эксперименты показали, что растворение наступает быстро (10–15 мин). Полученный раствор устойчив и не выделяет осадка при хранении в течение 1-го года.

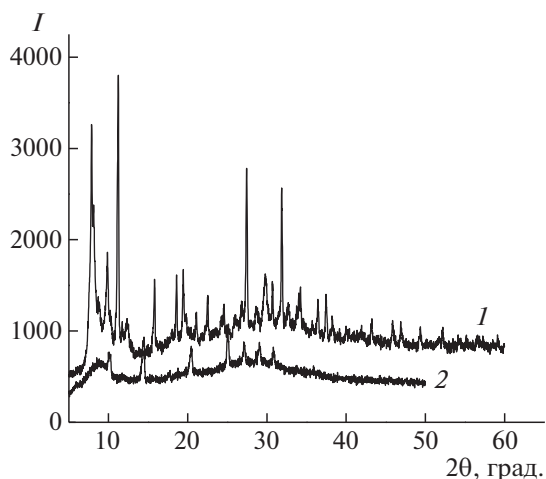


Рис. 2. Дифрактограмма дигидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка (1) и дигидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната трис(2-гидроксиэтанамин) цинка (2).

Из представленной на рис. 2 (кривая 2) дифрактограммы следует, что обработка дигидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка 2-аминоэтанолом привела к сильной аморфизации. Выступающие на фоне аморфного гало малоинтенсивные рефлексы соответствуют не исходному соединению, а получившемуся новому производному, имеющему незначительную склонность к кристаллизации. Полученный результат отражает отмеченную в работах [2, 3] общую закономерность, заключающуюся в большей растворимости структурно родственных аморфных соединений по сравнению с кристаллическими.

В синтезе с выделением и идентификацией (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната трис(2-гидрок-

Таблица 1. Урожайность зернобобовых культур, т/га

Вариант	Горох посевной		Горох полевой		Люпин белый	
	1	2	1	2	1	2
1. Контроль (фон NPK)	1.04	—	0.66	—	0.79	—
2. ПК*, ZnSO ₄	0.81	−0.23	0.91	+0.25	0.48	−0.31
3. ПК, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	0.81	−0.23	1.10	+0.44	0.67	−0.12
4. ОС**, ZnSO ₄	0.98	−0.06	1.05	+0.39	0.46	−0.33
5. ОС, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	0.61	−0.43	1.19	+0.53	0.84	+0.05
HCP ₀₅ частных	0.18		0.41		0.14	
фактор А (вид обработки культур)	0.10		0.24		0.08	
фактор В (форма микроэлемента)	0.13		0.29		0.10	

Примечание. В графе 1 — средние величины показателя, в графе 2 — отклонение средних от контроля. То же в табл. 2.

*ПК — внекорневая подкормка. **ОС — обработка семян. То же в табл. 2.

сиэтанаминый) цинка(II) дигидрата была использована стадия концентрирования (медленного испарения воды) длительным выдерживанием водного раствора при комнатной температуре в широкой чаше. Быстрое концентрирование упариванием при 70–80°C привело к помутнению и последующему разделению продукта реакции на твердую фазу и окрашенную в янтарный цвет вязкую смолу. Ранее аналогичный процесс наблюдали в работе [3] на примере бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната трис(1-гидроксиэтанаминый) марганца(II) $Mn(H_2L)_2 \cdot 3H_2NCH_2CH_2OH \cdot 4H_2O$, который диспропорционировал до малорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната 2-гидроксиэтанаминый марганца(II) $MnH_2L \cdot H_2NCH_2CH_2OH$. Использованный прием позволил исключить реакцию диспропорционирования, выделить и идентифицировать (1-гидроксиэтилиден)дифосфонат трис(2-гидроксиэтанаминый) цинк(II) дигидрат.

Представлены данные полевого опыта, полученные в результате испытаний растворов цинка (хелатных и традиционных) на 3-х зернобобовых культурах (табл. 1). Показано, что применение микроудобрения влияло на урожайность культур как положительно, так и отрицательно.

Внекорневая подкормка культур цинком в традиционной и хелатной форме привела к существенному снижению величины урожая семян гороха посевного (на 22%) и люпина белого (на 15–40%) относительно контроля. Однако полевой горох сорта Красивый положительно отозвался на использование данного микроэлемента, особенно в виде хелатного комплекса для внекорневой подкормки — урожайность составила 1.10 т/га, что в 1.7 раза больше контроля (0.66 т/га). Обработка семян гороха посевного сорта Стабил и люпина

белого сорта Дега перед посевом цинком также либо не привела к получению значительной прибавки урожая, либо способствовала его снижению. Однако для гороха полевого по-прежнему эффективность использования данного микроэлемента подтвердилась получением достоверных прибавок, которые составили 0.39 и 0.53 т/га для традиционной и хелатной формы элемента соответственно.

Применение цинка на зернобобовых культурах в качестве внекорневой подкормки и обработки семян положительно сказалось на динамике химического состава семян (табл. 2).

Содержание азота в семенах гороха посевного сорта Стабил было максимальным при использовании элемента в традиционной форме для обработки семян — 3.61% (на 0.26% больше контроля). Внекорневая подкормка растений цинком оказалась менее эффективной, вне зависимости от формы использованного элемента. Достоверная прибавка содержания фосфора в семенах культуры отмечена в варианте с использованием хелатной формы цинка для обработки растений в период вегетации — 0.64%. Однако в случае использования этой же формы элемента для обработки семян гороха перед посевом данный показатель снижался до 0.57%.

Количество калия в семенах культуры при использовании цинка для внекорневой подкормки было максимальным и составило 1.29% (на 0.15% больше контроля), при этом различий между формами использованного элемента в данных вариантах опыта не наблюдали.

Содержание общего азота в семенах гороха полевого сорта Красивый при использовании цинка варьировало в пределах 3.53–3.97%. Максимум его содержания отмечен в варианте с обработкой

Таблица 2. Химический состав семян зернобобовых культур, % на сухое вещество

Вариант	Азот общий		Фосфор		Калий	
	%					
	1	2	1	2	1	2
Горох посевной						
1. Контроль (фон NPK)	3.35	—	0.62	—	1.14	—
2. ПК*, ZnSO ₄	3.31	−0.04	0.62	0.00	1.29	+0.15
3. ПК, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	3.25	−0.10	0.64	+0.02	1.29	+0.15
4. ОС**, ZnSO ₄	3.61	+0.26	0.61	−0.01	1.18	+0.04
5. ОС, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	3.41	+0.06	0.57	−0.05	1.20	+0.06
НСР ₀₅ частных	0.08		0.02		0.04	
фактор А (вид обработки культур)	0.05		0.01		0.02	
фактор В (форма микроэлемента)	0.06		0.02		0.03	
Горох полевой						
1. Контроль (фон NPK)	3.84	—	0.61	—	1.08	—
2. ПК, ZnSO ₄	3.80	−0.04	0.62	+0.01	1.19	+0.11
3. ПК, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	3.53	−0.31	0.61	0.00	1.09	+0.01
4. ОС, ZnSO ₄	3.97	+0.13	0.60	−0.01	1.11	+0.03
5. ОС, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	3.90	+0.06	0.62	+0.01	1.07	−0.01
НСР ₀₅ частных	0.18		0.02		0.06	
фактор А (вид обработки культур)	0.10		0.01		0.03	
фактор В (форма микроэлемента)	0.13		0.01		0.04	
Люпин белый						
1. Контроль (фон NPK)	5.71	—	0.37	—	1.14	—
2. ПК, ZnSO ₄	6.46	+0.75	0.49	+0.12	1.34	+0.20
3. ПК, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	6.47	+0.76	0.49	+0.12	1.36	+0.22
4. ОС, ZnSO ₄	6.34	+0.63	0.48	+0.11	1.28	+0.14
5. ОС, ZnH ₂ L · 3H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	6.74	+1.03	0.46	+0.09	1.36	+0.22
НСР ₀₅ частных	0.36		0.07		0.04	
фактор А (вид обработки культур)	0.21		0.04		0.03	
фактор В (форма микроэлемента)	0.26		0.05		0.03	

семян традиционной формой элемента (прибавка на 0.13% больше контроля). Количество фосфора в семенах культуры в вариантах опыта практически не изменялось, находясь на уровне 0.60–0.62%. Схожая динамика отмечена и для содержания калия в семенах гороха, которое находилось на уровне контроля (1.07–1.11%). Исключение составлял лишь вариант с подкормкой растений традиционной формой цинка, где содержание калия было максимальным – 1.19% (на 0.11% больше контроля).

Внекорневая подкормка люпина белого микроэлементом привела к росту содержания общего азота в семенах до 6.46–6.47% (существенной разницы между формами использованного микро-

элемента не отмечено). Однако большим показателем отличался вариант с обработкой семян люпина хелатной формой элемента – 6.74%, что в 1.2 раза превышало контроль. Содержание фосфора в семенах культуры варьировало в пределах 0.46–0.49% (на 0.09–0.12% больше контроля). Стоит отметить отсутствие существенной разницы в вариантах опыта, как между способами обработки культуры, так и между формами цинка. Содержание калия в семенах люпина при использовании цинка достигало 1.36% (в 1.2 раза больше контроля). При этом наиболее результативным оказалось использование хелатной формы элемента, как для обработки семян, так и для внекорневой подкормки растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан удобный безотходный способ получения (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка из доступных реагентов — оксида цинка и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты. Соединение получено в виде труднорастворимых в водной среде нитевидных кристаллов, которые легко переводятся в растворимую форму посредством добавления 2-аминоэтанола. Испытания водных растворов в качестве микроудобрения на зернобобовых культурах показали следующие положительные результаты:

— урожайность полевого гороха сорта Красивый при внекорневой подкормке в виде хелатного комплекса увеличилась в 1.7 раза относительно контрольного варианта;

— в результате обработки семян гороха полевого сорта Красивый получены прибавки урожая 0.39 и 0.53 т/га для традиционной и хелатной формы элемента соответственно;

— содержание фосфора и калия в семенах гороха посевного сорта Стабил в варианте с внекорневой подкормкой растений хелатной формой цинка составило 0.64 и 1.29% (достоверно больше контроля на 0.02 и 0.15% соответственно);

— показано достоверное увеличение содержания общего азота в семенах люпина белого сорта Дега при обработке семян культуры хелатной формой цинка (на 1.03% больше контроля), а также содержания калия (на 0.22% больше контроля) как при обработке семян, так и при внекорневой подкормке растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. Способ получения порошкообразных водорастворимых координационных соединений железа(III) и марганца(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой: Пат. 2015110362, РФ // Б.И. 2015.
2. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И., Баранов Е.В., Титова В.И., Варламова Л.Д., Гейгер Е.Ю., Короленко И.Д., Дабахова Е.В. Получение аморфных водорастворимых комплексов биометаллов на основе (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты, 2-аминоэтанола и 2-амино-2-(гидроксиметил) пропан-1,3-диола // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 5. С. 822–830. (Rus. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 5. P. 1116–1124. DOI: 10.1134/S1070363215050199).
3. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И., Новикова О.В., Куликова Т.И., Разов Е.Н., Круглов А.В., Котомина В.Е., Гейгер Е.Ю., Варламова Л.Д., Титова В.И., Корченкина Н.А., Саков А.П. Термически инициированное диспропорционирование тетрагидрата бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната марганца(II). Образование и свойства лепидоидной структуры из нитевидных кристаллов (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната-2-гидроксиэтаноламиний марганца(II). Агрономическая эффективность комплекса марганца(II) с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 336–344. (Rus. Chem. Bul. Int. Ed. 2018. V. 67. № 2. P. 336–344).
4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Ma Y.J., Han S.D., Mu Y., Pan J., Li J.H., Wang G.M. Bipyridine-triggered modulation of structure and properties of zinc-diphosphonates: coordination role vs. template rule // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 5. P. 1650–1656.
6. Wang W.N., Sun Z.G., Zhu Y.Y., Dong D.P., Li J., Tong F., Huang C.Y., Chen K., Li C., Jiao C.Q. Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. № 20. P. 6099–6106.
7. Wang G., Li J., Han S., Bao Z. Organic zinc phosphate photochromic material and preparation method // Fam. Zhuanli Shenqing. 2017. CN 106281301 A 20170104.
8. Tong F., Zhu Y., Sun Z., Wang W., Zhao Y., Xu L., Gong J. Mixed-solvothermal syntheses, structures and luminescence properties of two new Zn(II) phosphonates with layered and 3D framework structures // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 368. № 1. P. 200–206.
9. Paul A.K., Kanagaraj R., Pant N., Naveen K. Rare examples of amine-templated organophosphonate open-framework compounds: combined role of metal and amine for structure building // Crystal Growth Design. 2017. V. 17. № 11. P. 5620–5624.
10. Chen H., Sun Z., Dong D., Meng L., Zheng X., Zhu Y., Zhao Y., Zhang J. Hydrothermal syntheses, crystal structures and thermal stability of two divalent metal phosphonates with a layered and a three-dimensional structure // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 8. P. 1316–1324.
11. Song H.H., Zheng L.M., Wang Z., Yan C.H., Xin X.Q. Zinc diphosphonates templated by organic amines: Syntheses and characterizations of $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]\text{Zn}(\text{hedpH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]\text{Zn}_2(\text{hedpH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 5, 6$) ($\text{hedp} = 1\text{-Hydroxyethylidenediphosphonate}$) // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 19. P. 5024–5029.
12. Трунова О.К., Шовкова Г.В., Бон В.В., Гудима А.О. Исследование комплексобразования в системе Zn(II) — 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота // Укр. хим. журн. 2009. Т. 75. № 11–12. С. 71–77.
13. Лембиков В.М., Левин Б.В., Токмакова Т.В., Буркова М.Н., Гритсенко Л.С., Киселева О.В., Волкова В.В., Афанасьева Л.Г. Способ получения жидкого микроудобрения: Пат. 2580962, РФ // Б.И. 2016.
14. Ершов М.А. Агент для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур: Пат. 2419272, РФ // Б.И. 2011.
15. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов И.А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее

- растворами некоторых ингибиторов // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 12. С. 1243–1250.
16. Appa R.B.V., Srinivasa R.S. Synergistic inhibition of corrosion of carbon steel by the ternary formulations containing phosphonate, Zn (II) and ascorbic acid // Res. J. Recent Sci. 2012. V. 1. P. 93–98.
 17. Shabanova I.N., Chausov F.F., Naimushina E.A., Kazantseva I.S. Application of X-ray photoelectron spectroscopy for studying the molecular structure of corrosion inhibitor – Zinc complex of 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid // J. Struct. Chem. 2011. V. 52 (Suppl. 1). P. 109–114.
 18. Gogoi P.K., Barhai B. Corrosion inhibition of carbon steel in open recirculating cooling water system of petroleum refinery by a multi-component blend containing zinc (II) diethyldithiocarbamate // Ind. J. Chem. Technol. 2010. V. 17. № 4. P. 291–295.
 19. Цирульников Н.В., Фетисова Т.С. Способ приготовления водного раствора цинкового комплекса динатриевой или дикалиевой соли гидроксиэтилдендифосфоновой кислоты: Пат. РФ 2391348, РФ // Б.И. 2010.
 20. Reznik LY., Sathler L., Cardoso M.J.B., Albuquerque M.G. Experimental and theoretical structural analysis of Zn(II)-1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid corrosion inhibitor films in chloride ions solution // Mater. Corrosion. 2008. V. 59. № 8. P. 685–690.
 21. Awad H.S. The effect of zinc-to-HEDP molar ratio on the effectiveness of zinc-1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid in inhibiting corrosion of carbon steel in neutral solutions // Anti-Corros. Method. Material. 2005. V. 52. № 1. P. 22–28.
 22. Matsubara A. Cosmetics containing zinc oxide and hydroxyethanediphosphonic acid: Pat. 2001010920 A, Jpn. // CAPLUS. 2001.
 23. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М.: Агропромиздат, 2011. 251 с.

Preparation of Zinc(II) (1-hydroxyethylidene)diphosphonate and Its Use as a Microfertilizer to Increase the Yield of Leguminous Crops

V. V. Semenov^{a, #}, N. V. Zolotareva^a, B. I. Petrov^a, N. M. Lazarev^a,
E. N. Razov^{b, c}, A. O. Syubaeva^{d, ##}, and N. A. Kodochilova^d

^a G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences
ul. Tropinina 49, Nizhny Novgorod, Box-445 603950, Russia

^b National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
prosp. Gagarina 23, Nizhny Novgorod 603950, Russia

^c Mechanical Engineering Research Institute – Branch of Federal Research Center Institute of Applied Physics of the RAS
ul. Belinskogo 85, Nizhny Novgorod 603024, Russia

^d Nizhny Novgorod Research Agricultural Institute – Branch of Federal Agricultural Research Center
of the North-East named N.V. Rudnitskiy
ul. Central'naya 38, Nizhny Novgorod region, Kstovo district, s.p. Breeding station 607686, Russia

[#]E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

^{##}E-mail: anstsub@mail.ru

The article presents the results of the study of synthesis zinc(II) (1-hydroxyethylidene)diphosphonate, its physical and chemical properties, the preparation of aqueous solutions based on it and the study of their effect on the yield and chemical composition of leguminous crops. Significant increases in yield on the field pea variety Krasivyy were obtained from the use of zinc chelate form: as a foliar treatment – 0.44 t/ha and as a seed treatment – 0.53 t/ha. When using the zinc chelate form, the phosphorus and potassium content in the seeds of Stabil seedlings increased to 0.64 and 1.29%, respectively, and the amount of nitrogen and potassium in the seeds of white lupine Dega increased to 6.74 and 1.36%, respectively.

Key words: (1-hydroxyethylidene)diphosphonic zinc(II), micronutrient fertilizers, yield, leguminous crops.