

УДК 546.776:547.491.8'853.7

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАОКСОМОЛИБДАТА(VI)  
С НЕКОТОРЫМИ АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ***Н.Л. Кузьмина, З.А. Насирова, В.В. Неклюдов, Г.А. Боос,  
С.Г. Фаттахов, Ю.И. Сальников***Аннотация**

Методами рН-метрического титрования и математического моделирования равновесий (программа SPESSP) исследовано взаимодействие меламина и 2,4,6-триаминопиримидина с молибдат(VI)-ионами в водном растворе. Установлено, что тетраоксомолибдат(VI)-ионы образуют в кислой и слабокислой средах с азотистыми основаниями и их протонированными формами ассоциаты – катионные, нейтральные и анионные. Процессы ассоциации количественно охарактеризованы. Две из выявленных форм (анионная и нейтральная) в каждой системе представляют собой моно- и двузамещенные соли молибденовой кислоты. Прочная двузамещенная меламинариевая соль, существующая в растворе, выпадает в осадок, не изменяя состава. Для бинарных систем тетраоксомолибдат(VI)-ионы – мелафен (пиррафен) получены качественные данные о взаимодействии между компонентами.

**Ключевые слова:** молибдат натрия, меламина, 2,4,6-триаминопиримидин, азотистые основания, мелафен, пиррафен, ассоциаты, методы рН-метрии и математического моделирования равновесий в растворах.

**Введение**

Молибден, как известно [1], является жизненно необходимым микроэлементом. Молибден играет важную роль в катализируемых ферментами реакциях азотного обмена растений и микроорганизмов. Металл характеризуется переменной валентностью и в окислительно-восстановительных ферментативных реакциях является посредником при переносе электронов и водорода к молекулярному азоту и нитратам [2]. Роль молибдена и меди в таких процессах в общем одинакова – это связывание и восстановление азота, нитратов до аммиака. В отличие от других металлов-участников азотного обмена (меди, железа и др.) молибден в степени окисления (+6) существует в виде различных оксоионов, в основном оксоанионов.

Одно из важных практических применений азотистого основания меламина (Q) также связано с его ролью в питании растений [3]. Меламина наряду с бис-(оксиметил)фосфиновой кислотой (НА) входит в состав мелафена  $Q \cdot НА \cdot 2H_2O$  [4] – относительно недавно синтезированного и нашедшего применение в сельском хозяйстве препарата, регулирующего рост и развитие растений. Еще один препарат – пиррафен – был получен [5] в качестве пиримидинового аналога мелафена – синтетического регулятора роста нового поколения.

Сведения о состоянии в водном растворе форм молибдена(VI), меламина и 2,4,6-триаминопиримидина имеются в литературе [6–8]. В то же время бинарные системы, содержащие эти неорганические и органические компоненты, не рассматривались, хотя они представляют определенный интерес для бионеорганической химии.

Настоящая работа поставлена с целью выявления возможного взаимодействия молибдена(VI) с азотистыми основаниями (меламином, 2,4,6-триаминопиримидином) и препаратами на их основе (мелафеном, пирафеном).

### Экспериментальная часть

Исследование выполнено методом рН-метрического титрования. Значения рН растворов измеряли на рН-метре-иономере «Эксперт-001».

Мелафен синтезировали согласно методике [4], пирафен – по методике [5]. Меламин, молибдат натрия имели квалификацию «х.ч.». Растворы меламина, 2,4,6-триаминопиримидина (фирма Lancaster, США), мелафена, пирафена и молибдата натрия приготовлены по точной навеске. Ионную силу растворов создавали за счет их компонентов, поскольку введение фонового электролита понижает растворимость соединений и может влиять на процессы ассоциации в растворе. Рабочие растворы бескарбонатного гидроксида натрия, хлороводородной кислоты приготовлены из реактивов марки «х.ч.». Концентрацию растворов устанавливали методами объемного титрования.

Растворы молибдата натрия титровали рН-метрически растворами кислоты и щелочи в отсутствие и в присутствии меламина, 2,4,6-триаминопиримидина, мелафена либо пирафена с непрерывным вводом титранта в термостатируемой стеклянной ячейке (298 К). Титруемые растворы перемешивали на магнитной мешалке. Воспроизводимые равновесные значения потенциалов стеклянного электрода устанавливались в течение 5 мин. Обработка экспериментальных рН-метрических данных выполнена с использованием версии программы CPRESSP [9], учитывающей образование осадковых форм. При математическом моделировании протолитических равновесий или реакций комплексообразования в качестве моделируемого отклика было значение функции образования Бьеррума  $\tilde{n}$  [10]. Оценка достоверности решения проводилась по критерию Фишера [11] и его аналога *R*-фактора.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные для системы молибдат(VI) – меламин в качестве примера представлены на рис. 1.

Ход кривых титрования определяется концентрацией молибдат-ионов. Незначительное расхождение кривых 1 и 3 в области рН 4.3–5.0, вероятно всего, связано с формированием и выпадением осадка при соотношении концентраций молибден(VI) : меламин, равном 1 : 2, и появлением лишь незначительной мути при соотношении 1 : 1 – при этих соотношениях осадок практически не формируется из-за недостатка меламина.

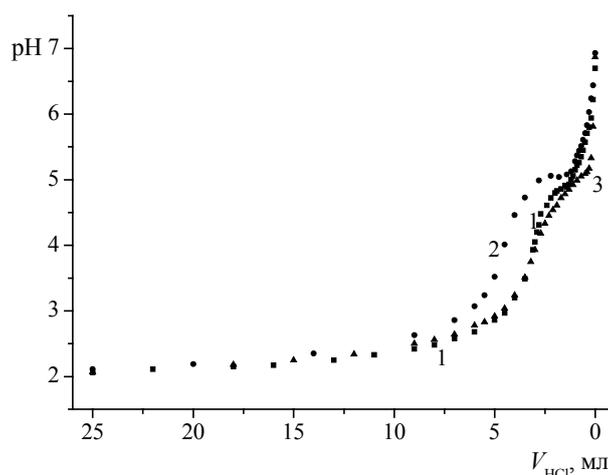


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования системы тетраоксомолибдат(VI) – мела-мин (Q). Концентрации, моль/л:  $C_{\text{HCl}} 2 \cdot 10^{-2}$ ;  $C(\text{MoO}_4^{2-})$ : 1 –  $1.032 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $2.064 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $1.032 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_Q$ : 1 –  $1.99 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $1.998 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $0.99 \cdot 10^{-3}$

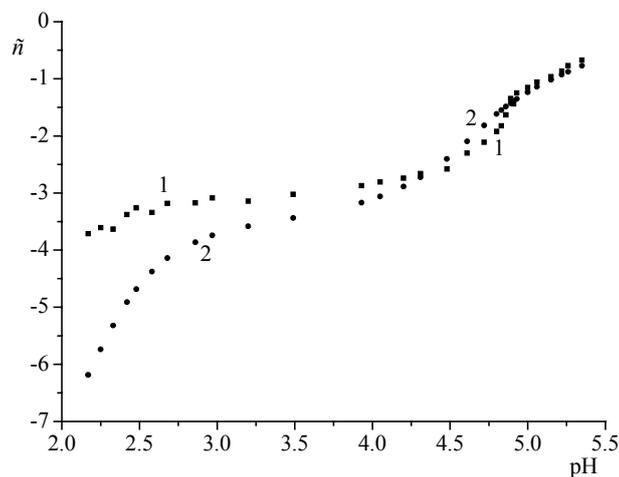


Рис. 2. Зависимость функции образования  $\tilde{n}$  от pH при совместном присутствии молибдена(VI) и меламина: 1 – экспериментальная зависимость, 2 – расчетная зависимость, полученная без учета перекрестных взаимодействий между молибденом(VI) и меламином

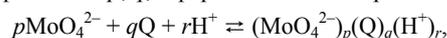
Зависимость функции образования  $\tilde{n}$  от pH иллюстрирует рис. 2.

Отклонение  $\tilde{n}_{\text{эксп}}$  от  $\tilde{n}_{\text{теор}}$  наблюдается практически во всей титруемой области pH (5–2). Расчётная зависимость  $\tilde{n}_{\text{теор}}$  от pH (кривая 2) не учитывает взаимодействия между молибдат-ионами и меламином, а построена в предположении существования смеси изополианионов молибдена(VI) и меламина. Расхождение кривых  $\tilde{n}$  – pH [экспериментальной (кривая 1) и расчётной (кривая 2)] качественно свидетельствует о формировании в растворе соединений, содержащих и молибден(VI), и меламина (так называемых «перекрестных» форм).

Табл. 1

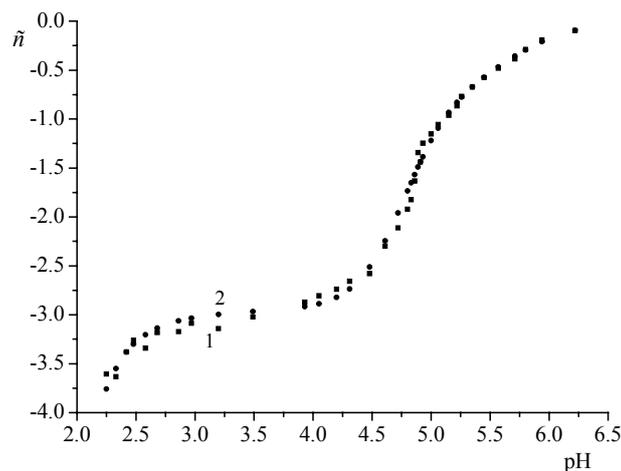
«Переопределенная» матрица равновесий для системы молибдат(VI) – меламина

№	Стехиометрическая матрица			$\alpha_{\max}$
	Базисные частицы*			
	$\text{MoO}_4^{2-}$ (p)	Q (q)	$\text{H}^+$ (r)	
1	1	1	4	0.36
2.	1	2	3	0.98
3.	1	4	2	0.24
III.	1	4	2	0.34
4.	1	1	1	0.06
5.	1	3	0	0.06
6.	1	1	0	0.62
7.	1	3	1	$2.27 \cdot 10^{-7}$
8.	1	1	5	$2 \cdot 10^{-7}$
9.	2	1	4	$2.6 \cdot 10^{-7}$
10.	7	5	11	$4 \cdot 10^{-11}$

\* Стехиометрические коэффициенты  $p, q, r$  формализованного равновесия

константа которого определяется как

$$K = [(\text{MoO}_4^{2-})_p(\text{Q})_q(\text{H}^+)_r] / [\text{MoO}_4^{2-}]^p \cdot [\text{Q}]^q \cdot [\text{H}^+]^r.$$

Здесь и далее  $\alpha_{\max}$  – максимальная доля накопления образующейся формы кислоты при  $\text{pH}_{\max}$ .Рис. 3. Зависимость функции образования  $\tilde{n}$  от pH – экспериментальные и расчетные кривые (совместное присутствие молибдена(VI) и меламина) при введении в модель «перекрестных» форм

Моделирование равновесий образования «перекрестных» форм по результатам pH-метрического эксперимента проведено по расчётной «переопределённой» матрице (табл. 1). При введении в матрицу равновесий образования «перекрестных» форм – (молибден-меламиновых ассоциатов) экспериментальная и расчетная зависимости  $\tilde{n}$  от pH хорошо совмещаются (рис. 3).

Из рабочей матрицы перекрестных взаимодействий были исключены те формы, доля накопления которых мала (меньше 5%). В табл. 2 и 3 представлены конечная матрица равновесий и конечное решение для молибдат-меламиновой системы.

Табл. 2

Конечная матрица равновесий для системы молибдат(VI) – меламина

№	Стехиометрическая матрица			pH <sub>max</sub>	α <sub>max</sub> , %	lg K
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Q	H <sup>+</sup>			
1.	1	1	4	2.17	36.0	23.80 ± 0.25
2.	1	2	3	3.49	98.0	29.86 ± 0.03
3.	1	4	2	4.80	24.0	37.93 ± 0.39
III.	1	4	2	5.35	34.0	-41.90 ± 0.12
4.	1	1	1	4.89	6.0	12.63 ± 0.48
5.	1	3	0	5.35	6.0	20.28 ± 0.04
6.	1	1	0	5.45	62.0	8.53 ± 0.05

Табл. 3

Равновесия в системе молибдат(VI)-ионы – меламина. R 4.04%

Равновесие	lg K	α <sub>max</sub>	pH <sub>max</sub>
1. MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Q + 4H <sup>+</sup> ⇌ {HMoO <sub>4</sub> (QH <sub>3</sub> )} <sup>2+</sup>	23.80 ± 0.25	0.36	2.17
2. MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2Q + 3H <sup>+</sup> ⇌ {HMoO <sub>4</sub> (QH) <sub>2</sub> } <sup>+</sup>	29.86 ± 0.03	0.98	3.49
3. MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4Q + 2H <sup>+</sup> ⇌ {MoO <sub>4</sub> (Q <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )} <sub>↓</sub>	37.93 ± 0.39	0.24	4.80
III. MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4Q + 2H <sup>+</sup> ⇌ {MoO <sub>4</sub> (Q <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )} <sub>↓</sub>	-41.90 ± 0.12	0.34	5.35
4. MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Q + H <sup>+</sup> ⇌ {MoO <sub>4</sub> (QH)} <sup>-</sup>	12.63 ± 0.45	0.06	4.89
5. MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 3Q ⇌ {MoO <sub>4</sub> (Q) <sub>3</sub> } <sup>2-</sup>	20.28 ± 0.38	0.06	5.35
6. MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Q ⇌ {MoO <sub>4</sub> (Q)} <sup>2-</sup>	8.53 ± 0.05	0.62	5.35

На рис. 4 приведено долевое распределение молибдат-меламиновых ассоциатов в зависимости от pH. Как видно, в исследованной области pH (кислой и слабощелочной) в растворе выявлено шесть частиц – ассоциатов молибдат(VI)-ионов с меламином (как с нейтральной молекулой азотистого основания, так и с его протонированными формами): две катионные, одна незаряженная и три анионные. Нейтральная ассоциированная частица [ $\{\text{MoO}_4(\text{Q}_4\text{H}_2)\}$ , равновесие III] выпадает в осадок. Состав осадка идентичен составу существующей в растворе нейтральной формы. Максимальные доли накопления двух анионных форм  $\{\text{MoO}_4(\text{QH})\}^-$  и  $\{\text{MoO}_4(\text{Q})_3\}^{2-}$  составляют всего лишь 0.06. В наибольшей мере представлена катионная частица  $\{\text{HMoO}_4(\text{QH})_2\}^+$  (α<sub>max</sub> 0.98, pH<sub>max</sub> 3.49).

Известно, что меламина крайне неохотно выступает в роли внутрисферного лиганда. В то же время катионы меламина в ряде случаев формируют внешнюю координационную сферу комплексов. С учетом этого обстоятельства трудно ожидать возникновения непосредственной связи Mo(VI) ← меламина. Скорее всего, такая связь опосредована. Все четыре атома кислорода сохраняют свои позиции в тетраоксомолибдат(VI)-ионе, выступая в роли мостиков при образовании ассоциатов с меламином. Можно полагать, что процессы ассоциации не сопровождаются выделением воды.

Преобразуем приведенные в табл. 3 равновесия (1)–(4), принимая во внимание реально существующие в растворе протонированные формы молибдат-иона и меламина. Преобразованные равновесия (1)–(4) и соответствующие им константы сведены в табл. 4.

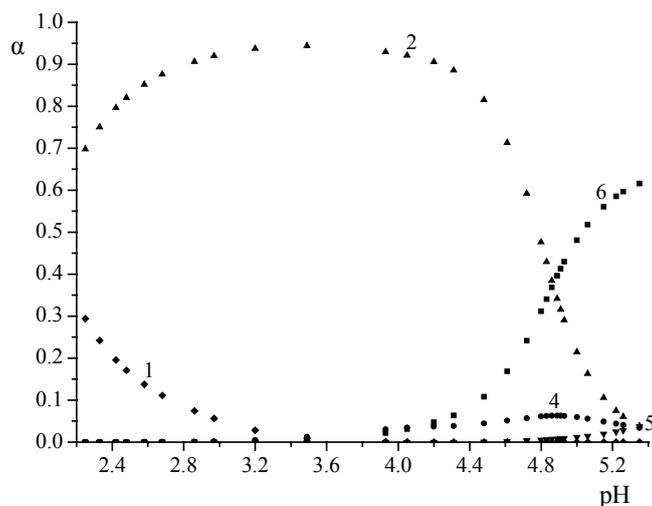


Рис. 4. Долевое распределение «перекрестных» форм в системе молибдат – меламина: 1 –  $\{\text{HMoO}_4(\text{QH}_3)\}^{2+}$ , 2  $\{\text{HMoO}_4(\text{QH})_2\}^+$ , 4 –  $\{\text{MoO}_4(\text{QH})\}^-$ , 5 –  $\{\text{MoO}_4(\text{Q})_3\}^{2-}$ , 6 –  $\{\text{MoO}_4(\text{Q})\}^{2-}$

Табл. 4

Преобразованные равновесия (1)–(4) для молибдат-меламиновой системы

Равновесие	$\lg K$	$\alpha_{\max}$	$\text{pH}_{\max}$
1а. $\text{HMoO}_4^- + (\text{QH}_3)^{3+} \rightleftharpoons \{\text{HMoO}_4(\text{QH}_3)\}^{2+}$	10.35	0.36	2.17
2а. $\text{HMoO}_4^- + 2(\text{QH})^+ \rightleftharpoons \{\text{HMoO}_4(\text{QH})_2\}^+$	15.46	0.98	3.49
3а. $\text{MoO}_4^{2-} + 2(\text{Q}_2\text{H})^+ \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Q}_2\text{H})_2\}$ , или $(\text{QH})_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{Q}$	24.09	0.24	4.80
3б. $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{Q} + 2(\text{QH})^+ \rightleftharpoons (\text{QH})_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{Q}$	27.71		
IIIа. $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{Q} + 2(\text{QH})^+ \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Q}_4\text{H}_2)\} \downarrow$ , или $(\text{QH})_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{Q} \downarrow$	-52.12	0.34	5.35
4а. $\text{MoO}_4^{2-} + (\text{QH})^+ \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{QH})\}^-$ , или $(\text{QH})[\text{MoO}_4]^-$	7.52	0.06	4.89
5. $\text{MoO}_4^{2-} + 3\text{Q} \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Q})_3\}^{2-}$	$20.28 \pm 0.38$	0.06	5.35
6. $\text{MoO}_4^{2-} + \text{Q} \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Q})\}^{2-}$	$8.53 \pm 0.05$	0.62	5.35

Здесь  $\lg K_{1a} = \lg K_1 - \lg K_{\text{HMoO}_4^-} - \lg K_{(\text{QH}_3)^{3+}}$ ,  $\lg K_{\text{HMoO}_4^-} = 4.18$  [6];  $\lg K_{(\text{QH}_3)^{3+}} = 9.27$  [7];  $\lg K_{2a} = \lg K_2 - 2 \lg K_{(\text{QH})^+} - \lg K_{\text{HMoO}_4^-}$ ;  $\lg K_{(\text{QH})^+} = 5.11$  [7];  $\lg K_{3a} = \lg K_3 - 2 \lg K_{(\text{Q}_2\text{H})^+}$ ;  $\lg K_{(\text{Q}_2\text{H})^+} = 6.92$  [7];  $\lg K_{3b} = \lg K_3 - 2 \lg K_{(\text{QH})^+}$ ;  $\lg K_{\text{IIIa}} = \lg K_{\text{III}} - 2 \lg K_{(\text{QH})^+}$ ;  $\lg K_{4a} = \lg K_4 - \lg K_{(\text{QH})^+}$ .

Ассоциат  $\{\text{MoO}_4(\text{QH})\}^-$ , образующийся согласно равновесию 4а, может быть представлен как однозамещенная соль молибденовой кислоты  $(\text{QH})[\text{MoO}_4]^-$ . Нейтральный ассоциат  $\{\text{MoO}_4(\text{Q}_4\text{H}_2)\}$  (равновесие 3а) рассматривается как двузамещенная соль молибденовой кислоты, содержащая еще дополнительно две молекулы основания  $(\text{QH})_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{Q}$ . Эта соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислотой, так прочна, что выпадает в осадок. Данное обстоятельство является причиной того, что максимальная доля накопления монозамещенной соли весьма мала и составляет всего лишь 0.06.

Интересен факт образования молибдат-анионом ассоциатов с нейтральной формой меламина (равновесия 5 и 6 в табл. 3 и 4), свидетельствующий о том, что вклад внутримолекулярных водородных связей (наряду с электростатическими взаимодействиями), по-видимому, существенен в формировании ассоциатов.

Отметим также, что прослеживается некоторая аналогия в поведении молибдат(VI)-ионов и дианиона пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты в присутствии меламина. Выявлены в водном растворе две частицы с соотношениями анион кислоты : меламина : протон, равными  $1 : 2 : 3$  и  $1 : 1 : 1$ , которые реализуются как в системе с молибдат(VI)-ионами (равновесия 2 и 4 в табл. 3), так и в случае с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой [12]. Условия образования частиц по кислотности среды близки (рН 3.49 и 3.3, 4.89 и 5.2 соответственно). Максимальные доли накопления частиц состава  $1 : 1 : 1$  (то есть кислых солей) в обеих системах одинаково малы, составляя  $\approx 0.06$ . Для частиц состава  $1 : 2 : 3$  максимальная доля накопления 0.98 с участием молибдена(VI) и только 0.15 с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой. Прочность однотипных ассоциатов, судя по величинам общих констант их образования, гораздо выше для молибденовой системы (29.86 и 20.11 для первого, 12.63 и 7.82 для второго).

Выделенное в твердом виде соединение дианиона пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты ( $X^{2-}$ ) с монопротонированной формой меламина  $[(QH^+)_2X^{2-}]$  – меламиниевая соль пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты – отличается по составу от осадка в системе с молибдат(VI)-ионами  $(QH)_2[MoO_4] \cdot 2Q$  тем лишь, что не содержит двух дополнительных (внешнесферных) молекул основания. Аналог ассоциата  $[(QH_2)^{2+}X^{2-}]$  в молибдат(VI)-меламиновой системе не обнаружен.

В системе молибдат(VI) – 2,4,6-триаминопиримидин проведено рН-метрическое титрование трех серий растворов, совместно содержащих оба компонента (рис. 5). В первой серии осадки не выпадали во всем диапазоне рН при титровании. В двух других сериях осадки в виде мути появляются при рН 4.8–2.4 для второй серии и при рН 7.3 для третьей серии. Выявленные в результате обработки экспериментальных данных равновесия сведены в табл. 5. Нумерация однотипных форм, образуемых 2,4,6-триаминопиримидином и меламином, одинакова в табл. 3 и 5, 4 и 6 соответственно.

Можно видеть, что в целом 2,4,6-триаминопиримидин образует меньшее, чем меламина, число ассоциатов с тетраоксомолибдат(VI)-ионами. Равновесия 3 и 4 приведены к виду, представленному в табл. 6.

Сопоставление данных, полученных для обоих азотистых оснований, позволяет выявить как общие черты, так и отличия в их взаимодействии с молибдат-ионами. Как и в системе с меламином, образуются кислая и средняя триаминопиримидиниевые соли молибденовой кислоты (равновесия 3б и 4а в табл. 6). Нейтральные формы оснований сами участвуют в процессах ассоциации – равновесия 5 и 6, причем ассоциаты, образованные более слабым основанием – меламином, прочнее.

В табл. 7 обобщены данные для одно- и двузамещенных солей меламина и 2,4,6-триаминопиримидиния молибденовой кислоты.

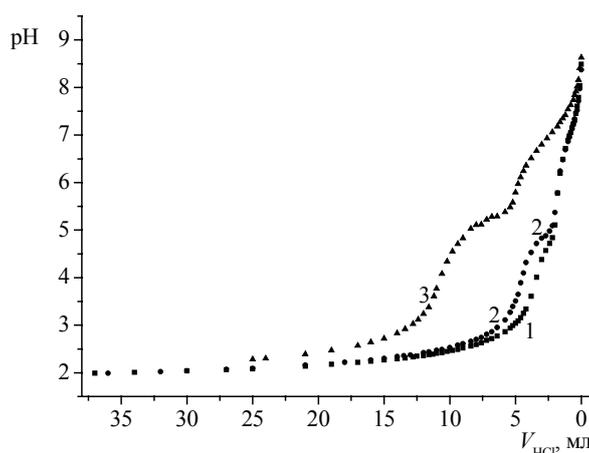


Рис. 5. Кривые pH-метрического титрования системы молибдат(VI) – 2,4,6-триаминопиримидин (Y). Концентрации, моль/л:  $C_{\text{HCl}} \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ ;  $C(\text{MoO}_4^{2-})$ : 1 –  $1.032 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $2.064 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $5.15 \cdot 10^{-3}$ ;  $C_Y$ : 1 –  $2.012 \cdot 10^{-3}$ , 2 –  $2.012 \cdot 10^{-3}$ , 3 –  $5.016 \cdot 10^{-3}$

Табл. 5

Равновесия в системе молибдат(VI)-ионы – 2,4,6-триаминопиримидин. R 2.63

Равновесие	$\lg K$	$\alpha_{\max}$	$\text{pH}_{\max}$
3. $\text{MoO}_4^{2-} + 4Y + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{Y}_4)\}$	$25.85 \pm 0.59$	0.17	6.72
4. $\text{MoO}_4^{2-} + Y + \text{H}^+ \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{HY})\}^-$	$9.14 \pm 0.60$	0.17	5.11
5. $\text{MoO}_4^{2-} + 3Y \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Y})_3\}^{2-}$	$8.56 \pm 0.20$	0.34	8.04
6. $\text{MoO}_4^{2-} + Y \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Y})\}^{2-}$	$2.48 \pm 0.58$	0.18	8.04

Табл. 6

Преобразованные равновесия для молибдат-триаминопиримидиновой системы

Равновесие	$\lg K$	$\alpha_{\max}$	$\text{pH}_{\max}$
3б. $\text{MoO}_4^{2-} + 2Y + 2(\text{YH})^+ \rightleftharpoons (\text{YH})_2[\text{MoO}_4] \cdot 2Y$	9.93	0.17	6.72
4а. $\text{MoO}_4^{2-} + (\text{YH})^+ \rightleftharpoons (\text{YH})[\text{MoO}_4]^-$	2.18	0.17	5.11
5. $\text{MoO}_4^{2-} + 3Y \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Y})_3\}^{2-}$	$8.56 \pm 0.20$	0.34	8.04
6. $\text{MoO}_4^{2-} + Y \rightleftharpoons \{\text{MoO}_4(\text{Y})\}^{2-}$	$2.48 \pm 0.58$	0.18	8.04

Можно видеть, что соли, образованные катионом более слабого основания (меламином), прочнее настолько, что выпадают в осадок. Структурные особенности, вероятнее всего, обуславливают высокую прочность меламиниевой соли молибденовой кислоты, как и других солей меламиния. По данным метода РСА структуры препаративно выделенных солей меламиния, таких как фосфат, ацетат, хлорид, DL-малат, 4-гидроксибензолсульфонат, глутарат, фталат, малеат, имеют общие черты, а именно: меламиниевые остатки объединяются четырьмя (двумя парами) Н-связями N–H…N в цепочки в форме стопок. Содержащие внутримолекулярные Н-связи O–H…O анионы взаимодействуют с молекулами

Табл. 7

Количественные характеристики реакций образования молибдатов меламина и 2,4,6-триаминопиримидиния

Равновесие	$\lg K$	$\alpha_{\max}$	$\text{pH}_{\max}$
4а. $\text{MoO}_4^{2-} + (\text{YH})^+ \rightleftharpoons (\text{YH})[\text{MoO}_4]^-$	2.18	0.17	5.11
3б. $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{Y} + 2(\text{YH})^+ \rightleftharpoons (\text{YH})_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{Y}$	11.93	0.17	6.72
4а. $\text{MoO}_4^{2-} + (\text{QH})^+ \rightleftharpoons (\text{QH})[\text{MoO}_4]^-$	7.52	0.06	4.89
3б. $\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{Q} + 2(\text{QH})^+ \rightleftharpoons (\text{QH})_2[\text{MoO}_4] \cdot 2\text{Q}$	27.71	0.24	4.80

воды в случае гидратов посредством связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Катионы и анионы объединяются в трехмерную сеть совокупностью электростатических и Н-взаимодействий (Н-связями  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  между противоположно заряженными фрагментами) [13, 14].

В случае молибдат-мелафеновой системы выпадение осадков уже в исходных приготовленных для титрования растворах во всех трех сериях (с соотношением концентраций молибдат(VI) : пирафен – 1)  $1.10^{-3} : 2.10^{-3}$ ; 2)  $1.10^{-3} : 1.10^{-3}$ ; 3)  $3.2 \cdot 10^{-3} : 2.10^{-3}$ ) качественно указывает на имеющее место взаимодействие между компонентами. Осадки, состав которых не анализировали, сохраняются во всей области рН при титровании кислотой.

В системе пирафен – молибдат ни в одной из трех серий (с соотношением концентраций молибдат(VI) : пирафен – 1)  $1.032 \cdot 10^{-3} : 9.95 \cdot 10^{-4}$ , 2)  $1.032 \cdot 10^{-3} : 1.99 \cdot 10^{-3}$ ; 3)  $2.064 \cdot 10^{-3} : 1.99 \cdot 10^{-3}$ ) осадки не выпадали как в исходных растворах, так и во всем диапазоне рН титрования (2–6). Несовпадение теоретических и экспериментальных значений функций образования Бьеррума во всей титруемой области свидетельствует о взаимодействии между компонентами системы.

В заключение обратим внимание на имеющие место окислительно-восстановительные взаимодействия в исследованных системах. Так, кислые ( $\text{pH} \approx 2$ ) молибдат-меламиновые растворы при хранении в открытом сосуде примерно через 2 недели приобретали синюю окраску, интенсивность которой нарастает во времени. Причиной тому, вероятнее всего, является восстановление молибдена(VI) и образование молибденовой сини. Подобным образом ведут себя кислые растворы, содержащие молибдат(VI) и 2,4,6-триаминопиримидин одновременно. При этом 2,4,6-триаминопиримидин проявляет большую активность, чем меламин.

### Summary

*N.L. Kuzmina, Z.A. Nasirova, V.V. Neklyudov, G.A. Boos, S.G. Fattakhov, Yu.I. Salnikov.*  
Interaction of Tetraoxomolybdate(VI) with Some Nitrogenous Bases.

Interaction of melamine and 2,4,6-triaminopyrimidine with molybdate(VI)-ions in water solution has been investigated by pH titration and mathematical modeling of equilibria (CPESP program). It has been established that tetraoxomolybdate(VI)-ions with nitrogenous bases and their protonated analogs form cationic, neutral and anionic associates in acidic and weakly acidic media. The association processes have been quantitatively characterized. Two of the revealed forms (anionic and neutral) in each system represent mono- and disubstituted salts of molybdic acid. A strong disubstituted melamine salt existing in solution settles down without changing composition. For binary systems containing tetraoxomolybdate(VI)-ions

and melafen (pirafen), qualitative data on the interaction between the components have been obtained.

**Key words:** sodium molybdate, melamine, 2,4,6-triaminopyrimidine, nitrogenous bases, melafen, pirafen, associates, pH measurements, mathematical modeling of equilibria in solutions.

### Литература

1. *Насон А.* Роль ванадия и молибдена в обмене веществ у растений и животных // Микроэлементы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – С. 350–385.
2. *МакОлифф К.А.* Методы и достижения бионеорганической химии. – М.: Мир, 1978. – 416 с.
3. *Scholl W., Davis R.O.E., Brown B.E., Reid F.R.* Melamine of possible plant food value // *Ind. Eng. Chem.* – 1937. – V. 2, No 2. – P. 202–205.
4. Пат. 2158735 Российская Федерация. Меламиновая соль бис(оксиметил)фосфиновой кислоты (Мелафен) в качестве регулятора роста и развития растений и способ ее получения / С.Г. Фаттахов, Н.Л. Лосева, В.С. Резник, А.И. Коновалов, А.Ю. Алябьев, Л.Х. Гордон, Л.П. Зарипова. – № 99115552/04, заявл. 13.07.99, опубл. 10.11.2000.
5. *Фаттахов С.Г., Резник В.С., Коновалов А.И.* Соли бис(оксиметил)фосфиновой кислоты с азотистыми основаниями как путь к созданию биологически активных веществ // Тез. докл. науч.-практ. семинара «Биологически активные вещества в сверхмалых дозах. Препараты двойного назначения». – М.: ВВЦ, 2007. – С. 18–30.
6. *Сальников Ю.И., Заббарова Р.С., Свинтенок С.В.* Равновесия в растворах изополимолибдатов // Физико-химические методы исследования координационной и аналитической химии: Материалы Поволжской регион. конф. – Казань: Казан. гос. ун-т, 1999. – С. 139–142.
7. *Сальников Ю.И., Боос Г.А., Рыжкина И.С., Фаттахов С.Г., Чмутова Г.А., Зарипова Г.Р.* Мелафен, меламин и бис(гидроксиметил)фосфиновая кислота. Кислотно-основные свойства и поведение в присутствии ионов некоторых металлов // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, Вып. 6. – С. 902–907.
8. *Боос Г.А., Сальников Ю.И., Фаттахов С.Г., Неклюдов В.В., Шулаева М.М.* Состояние в растворе, протолитические и комплексообразующие свойства препарата пирafen // Тез. докл. XI Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Иваново, 2011. – С. 237–238.
9. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 287 с.
10. *Бьеррум Я.* Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. – М.: Изд-во иностр. лит., 1967. – 308 с.
11. *Щербак Э.С., Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Кочешков К.А.* Метод обработки на ЭВМ результатов физико-химического исследования комплексных соединений в растворах // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 6. – С. 1262–1271.
12. *Sharif M.A., Aghabozorg H., Shokrollahi A., Kickelbick G., Moghimi A., Shamsipur M.* Novel protontransfer compounds containing 2,6-pyridinedicarboxylic acid and melamine and their Pb<sup>II</sup> complex: synthesis, characterization, crystal structure and solution studies // *Pol. J. Chem.* – 2006. – V. 80, No 6. – P. 847–863.
13. *Janczak J., Perpetuo G.J.* Hexakis(melaminium) tetrakis(dihydrogenphosphate) monohydrogenphosphate tetrahydrate // *Acta Crystallogr. C.* – 2002. – V. 58, No 8. – P. 0455–0459.

14. *Janczak J., Perpetuo G.J.* Melaminium glutarate monohydrate // *Acta Crystallogr. C.* – 2002. – V. 58, No 6. – P. 0339–0341.

Поступила в редакцию  
11.06.12

---

**Кузьмина Наталия Леонидовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Насирова Зарина Адалят Кызы** – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Неклюдов Вадим Вячеславович** – аспирант кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

**Боос Галина Арведовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Galina.Boos@ksu.ru*

**Фаттахов Саитарей Галяевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химико-биологических исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

E-mail: *shulaeva@iopc.ru*

**Сальников Юрий Иванович** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Jura.Salnikov@ksu.ru*