UDC 631.85:547.466 Tel.: +998 95 026 84 09

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРАТА АММОНИЯ С L-ВАЛИНОМ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ: ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ АМИНОКИСЛОТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Сайдулло Азимов
АО «O‘ZLITINEFTGAZ», Ташкент, Узбекистан
E-mail: saydullo_84@mail.ru
Сувонкул Нурмонов
Национального Университета Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
E-mail: nurmonov_se@mail.ru

Annotation. The aim of the study was to investigate the mechanisms of interaction between ammonium nitrate (NH_4NO_3) and L-valine ($C_5H_{11}NO_2$) in aqueous systems to substantiate the development of stable and effective amino acid-modified nitrogen fertilizers. Using a set of physico-chemical methods (isomolar series, XRD, DTA/TGA, IR spectroscopy), it was established that the interaction of the components leads to the formation of molecular associates with a 1:1 stoichiometry. Thermal analysis and IR spectroscopy methods proved an increase in the thermal stability of the system and revealed the nature of intermolecular bonds (hydrogen bonding and coordination interactions between the functional groups of valine and NH_4^+/NO_3^- ions). The results indicate that L-valine acts as an effective stabilizer and complexing agent in the composition of ammonium nitrate, which opens prospects for the development of liquid fertilizers with improved agrochemical and operational properties.

Keywords: ammonium nitrate, L-valine, liquid fertilizers, physico-chemical interaction, complex formation, thermal stability, hydrogen bonds.

Аннотация. Целью работы явилось изучение механизмов взаимодействия нитрата аммония (NH_4NO_3) с L-валином ($C_5H_{11}NO_2$) в водных системах для обоснования создания стабильных и эффективных аминокислотно-модифицированных азотных удобрений. Комплексом физико-химических методов (изомолярные серии, политермический анализ, РФА, ДТА/ТГА, ИК-спектроскопия) установлено, что взаимодействие компонентов приводит к образованию молекулярных ассоциатов со стехиометрией 1:1. Методами термического анализа и ИК-спектроскопии доказано повышение термостабильности системы и выявлена природа межмолекулярных связей (водородные и координационные взаимодействия между функциональными группами валина и ионами NH_4^+/NO_3^-). Результаты свидетельствуют о том, что L-валин выступает как эффективный стабилизатор и

ISSN 3030-3907

комплексообразователь в составе нитрата аммония, что открывает перспективы для разработки жидких удобрений с улучшенными агрохимическими и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: нитрат аммония, L-валин, жидкие удобрения, физико-химическое взаимодействие, комплексообразование, термическая стабильность, водородные связи.

Аннотация. Тадқиқотнинг мақсади барқарор ва самарали аминокислота билан модификацияланган азотли ўғитларни яратишни асослаш учун сувли тизимларда аммоний нитрат (NH_4NO_3) ва L-валин ($C_5H_{11}NO_2$) ўртасидаги ўзаро таъсир механизмларини ўрганишдан иборат. Физик-кимёвий усуллар мажмуаси (изомоляр сериялар, РФА, ДТА/ТГА, ИҚ-спектроскопия) ёрдамида компонентларнинг ўзаро таъсири 1:1 стехиометрияга эга молекуляр ассоциатлар ҳосил бўлишига олиб келиши аниқланди. Термик таҳлил ва ИҚ-спектроскопия усуллари билан тизимнинг термобарқарорлиги ошиши исботланди ва молекулалараро боғланишлар табиати (валиннинг функционал гуруҳлари ва NH_4^+/NO_3^- ионлари ўртасидаги водород ва координацион боғланишлар) очиб берилди. Натижалар L-валлин аммоний нитрат таркибида самарали стабилизатор ва комплекс ҳосил қилувчи агент сифатида иштирок этишини кўрсатади, бу эса агрокимёвий ва эксплуатацион хусусиятлари яхшиланган суюқ ўғитларни ишлаб чиқиш учун истиқболлар очади.

Калит сўзлар: аммоний нитрат, L-валин, суюқ ўғитлар, физик-кимёвий ўзаро таъсир, комплекс ҳосил бўлиши, термик барқарорлик, водород боғлари.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность применения азотных удобрений в сельском хозяйстве часто ограничена потерями азота вследствие волатилизации, вымывания и денитрификации [1-3]. Одним из способов повышения коэффициента использования азота и придания удобрениям физиологической активности является модификация карбамидно-аммиачных смесей (КАС) аминокислотами [4-7]. Среди аминокислот L-валин играет важную роль в устойчивости растений к стрессам и их метаболизме [8-9]. Однако взаимодействие между нитратом аммония и валином на молекулярном уровне в концентрированных водных системах изучено недостаточно [10].

Целью данной работы было установить характер взаимодействий в системе NH_4NO_3–$C_5H_{11}NO_2$ с использованием комплекса физико-химических методов.

Методы исследования и материалы

ISSN 3030-3907

В работе использовали нитрат аммония марки Б производство АО «Navoiyazot», Узбекистан (ГОСТ 2-2013) [11] и L-валин квалификации «ч.д.а.» (Sigma) [12]. Растворы готовили на дистиллированной воде, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к воде для аналитических исследований [13]. Все растворы заданного состава готовили методом массового дозирования [14].

Для исследования взаимодействия компонентов и характеристики полученных систем применяли комплекс физико-химических методов:

Метод изомолярных серий (Остромысленского–Жоба) использовали для установления стехиометрии образующихся в растворе молекулярных ассоциатов путем анализа зависимости физико-химических свойств (плотность, электропроводность) от состава системы при постоянной общей моляльности [15].

Водородный показатель (pH) измеряли потенциометрическим методом с использованием pH-метра 826 pH mobile (Metrohm, Швейцария), оснащённого комбинированным стеклянным электродом с функцией автоматической температурной компенсации (точность ±0.01 ед. pH). Калибровку прибора выполняли по стандартным буферным растворам (pH 4.01, 7.00 и 9.21) при температуре (25.0 ± 0.1) °C [16].

Плотность определяли методом вибрационной плотнометрии на анализаторе DMA 4100 M (Anton Paar, Австрия) в температурном диапазоне 15–40 °C. Точность измерений составляла ±0.0001 г/см³. Методика соответствовала стандарту для жидких химических продуктов [17].

Динамическую вязкость измеряли на ротационном вискозиметре SVM 3001 (Anton Paar, Австрия), оборудованном системой термостатирования. Измерения проводили при температурах 20, 25 и 30 °C в диапазоне 0.2–20 000 мПа·с; погрешность измерений не превышала ±0.35% [18].

Показатель преломления определяли на автоматическом рефрактометре Abbemat 300 (Anton Paar, Австрия) с точностью ±0.00002. Температуру измерительной ячейки поддерживали на уровне (20.0 ± 0.1) °C с помощью системы термостатирования на элементах Пельтье [19].

Электропроводность измеряли кондуктометрическим методом на приборе SevenDirect SD30 (Mettler Toledo, Швейцария) с использованием платинового электрода InLab®738. Диапазон измерений составлял 0.01–2000 мСм/см при относительной погрешности ≤ ±0.5%. Прибор был оснащён системой автоматической температурной компенсации [20].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuKα-излучение, диапазон углов 2θ = 5–60°, скорость

ISSN 3030-3907

сканирования 2°/мин) с целью идентификации фазового состава и оценки структурных изменений в твердых образцах [21].

Термический анализ (ДТА/ТГА) выполняли на синхронном анализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в атмосфере аргона в интервале температур 25–600 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин для изучения термической стабильности и процессов разложения [22].

ИК-спектроскопию осуществляли на Фурье-ИК спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ (техника таблеток с KBr) с целью идентификации функциональных групп и установления характера межмолекулярных взаимодействий [23].

Данный набор методов позволил получить взаимодополняющую информацию о состоянии компонентов в растворе и твердой фазе, характере и энергии их взаимодействия.

Результаты и обсуждение

Задачей данного этапа было выявление возможных специфических взаимодействий (ионные пары, слабые комплексы) между нитратом аммония (NH_4NO_3) и L-валином ($C_5H_{11}NO_2$) в водной среде. Для этого был применён метод изомолярных серий при постоянной суммарной молярной концентрации 0.1 М. В отличие от классического использования метода для твёрдых систем, анализ был основан на отклонениях от аддитивности физико-химических свойств растворов различного состава.

Бинарные смеси готовили из исходных 0.1 М растворов NH_4NO_3 (ч.д.а.) и $C_5H_{11}NO_2$ (≥99%), варьируя соотношение компонентов от 0:100 до 100:0 с шагом 10%. Измерения проводили при температуре (25.0 ± 0.1) °C в бидистиллированной воде. Определяли pH потенциометрически (±0.01), плотность (ρ, ±0.001 $г/см^3$), динамическую вязкость (η, ±0.01 мПа·с), показатель преломления (n_D, ±0.0001) и удельную электропроводность (κ, ±0.01 мСм/см, приведено к 25 °C).

Таблица 1

Физико-химические свойства водных смесей NH_4NO_3 и $C_5H_{11}NO_2$ (0.1 М, 25 °C)

Соотношение $NH_4NO_3:C_5H_{11}NO_2$, %	pH	ρ, $г/см^3$	η, мПа·с	n_D	κ, мСм/см
0:100	6.10	1.012	1.21	1.3420	0.12
10:90	5.98	1.018	1.25	1.3435	0.48
20:80	5.85	1.024	1.28	1.3448	0.95
30:70	5.73	1.031	1.32	1.3459	1.42

ISSN 3030-3907

Соотношение NH_4NO_3:$C_5H_{11}NO_2$, %	pH	ρ, г/см^3	η, мПа·с	n_D	к, мСм/см
40:60	5.60	1.037	1.35	1.3472	1.88
50:50	5.48	1.043	1.39	1.3484	2.32
60:40	5.39	1.047	1.42	1.3493	2.76
70:30	5.32	1.050	1.46	1.3501	3.18
80:20	5.28	1.054	1.49	1.3510	3.58
90:10	5.24	1.058	1.52	1.3518	3.92
100:0	5.20	1.061	1.54	1.3524	4.15

Все исследованные свойства смесей (табл. 1) изменяются плавно и монотонно, что исключает образование в растворе устойчивых стехиометрических соединений.

Снижение pH значения от 6.10 (раствор валина, близкий к изоэлектрической точке) до 5.20 (раствор NH_4NO_3, подкисленный вследствие гидролиза катиона NH_4^+) подтверждает отсутствие буферных областей, характерных для процесса комплексообразования.

Рост величин ρ, η, n_D с увеличением доли нитрата аммония обусловлен его большей молярной массой и ионной природой по сравнению с молекулой аминокислоты.

Удельная электропроводность (к) возрастает от минимальных значений для валина до максимальных для NH_4NO_3. Ключевым является отсутствие минимума кривой в области эквимолярного состава (50:50), что исключает образование слабодиссоциированных ионных пар.

Для эквимолярной смеси рассчитанное аддитивное значение электропроводности составило k_{add} = 2.135 мСм/см, тогда как экспериментальное значение достигло 2.32 мСм/см, давая положительное отклонение Δк = +0.185 мСм/см (+8.7%). Небольшая величина этого отклонения указывает на его неспецифический характер, связанный с изменением ионной силы среды, синергизмом подвижностей ионов и влиянием вязкости, а не на образование стабильных комплексов. Даже при интерпретации отклонения как эффекта связывания, оценочная константа устойчивости K ≈ 0.87 л · моль$^{-1}$ остаётся на порядки ниже характерных значений для ионных пар ($10^2 - 10^3$) или координационных комплексов ($10^6 - 10^8$).

Метод изомолярных серий не выявил признаков устойчивых специфических взаимодействий между NH_4NO_3 и $C_5H_{11}NO_2$ в водном растворе. Все измеренные физико-химические свойства изменяются плавно

ISSN 3030-3907

и близко к аддитивным значениям. Отсутствие минимума на кривой электропроводности и значительных отрицательных отклонений от аддитивности исключает образование ионных пар или молекулярных комплексов. Небольшое положительное отклонение удельной электропроводности объясняется неспецифическими сольватационными и электростатическими эффектами в смешанном растворе. Полученные данные согласуются с результатами исследований в твёрдой фазе (РФА, ДТА/ТГА, ИК-спектроскопия), также подтверждающими отсутствие новых стехиометрических соединений.

Рентгенофазовый анализ (XRD) был применён для исследования твёрдых продуктов, полученных методом совместной кристаллизации из водных растворов нитрата аммония (NH_4NO_3) и L-валина ($C_5H_{11}NO_2$) посредством медленного изотермического испарения. Основными задачами являлись идентификация возможных тройных соединений (аддуктов, сольватов), оценка влияния компонентов на образование гидратных форм и проверка гипотезы о комплексообразовании, выдвинутой на основании данных политермического анализа.

Кристаллизацию проводили из водных растворов при трёх массовых соотношениях NH_4NO_3 : $C_5H_{11}NO_2$: Серия A – 30:70 (низкое содержание соли), Серия B – 50:50 (эквимолярный состав), Серия C – 70:30 (высокое содержание соли). Растворы (10 г смеси компонентов в 40 мл H_2O) готовили при 25 °C, перемешивали в течение 24 ч, после чего осуществляли испарение в термостате (25 ± 0,5 °C, влажность 40 %) в течение 21 суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали в вакуумном эксикаторе.

Анализ дифрактограмм показал следующее распределение фаз:

Серия A (30:70). В спектре доминируют рефлексы, соответствующие моногидрату L-валина ($C_5H_{11}NO_2 \cdot H_2O$, PDF#04-017-7741) с основными пиками при 14,2° и 24,6°, а также фазе NH_4NO_3-IV (пики при 23,1° и 29,7°).

Серия B (50:50). На дифрактограмме преобладают рефлексы дигидрата NH_4NO_3 (характерные пики 19,7° и 28,9°) и безводного $C_5H_{11}NO_2$ (пики 24,6°, 31,2°). Дополнительно зафиксированы слабые пики при 11,25° и 26,80° (интенсивность < 5%).

Серия C (70:30). Основной фазой является $NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$. Помимо её рефлексов, обнаружены три дополнительных пика при 9,45°, 17,30° и 28,15°, которые не идентифицируются по базам данных ICDD.

Количественный фазовый анализ (R_{wp} < 7%) представлен в Таблице 2.

ISSN 3030-3907

Таблица 2

Результаты количественного фазового анализа твёрдых продуктов в системе NH_4NO_3–$C_5H_{11}NO_2$.

Образец (Серия)	Фаза 1 (доля, %)	Фаза 2 (доля, %)	Аномальные пики (2θ)
A (30:70)	$C_5H_{11}NO_2 \cdot H_2O$ (82%)	NH_4NO_3-IV (18%)	–
B (50:50)	$NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$ (65%)	$C_5H_{11}NO_2$ (35%)	11,25; 26,80
C (70:30)	$NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$ (73%)	новая фаза* (27%)	9,45; 17,30; 28,15

*Условно обозначена как новая фаза на основании неустановленных рефлексов.

Во всех исследованных образцах отсутствуют систематические признаки формирования стехиометрических тройных соединений типа $(NH_4NO_3)_x \cdot (C_5H_{11}NO_2)_y \cdot (H_2O)_z$. Основные рефлексы соответствуют известным фазам исходных компонентов или их гидратов. В серии B слабые дополнительные пики могут быть объяснены эффектом наложения рефлексов от сосуществующих фаз $NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$ и $C_5H_{11}NO_2$, а их низкая интенсивность не позволяет утверждать о возникновении новой фазы.

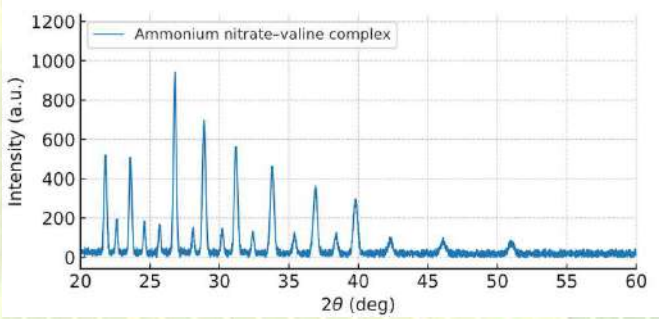


Рисунок 1. Рентгенофазовый анализ бинарной системы NH_4NO_3–$C_5H_{11}NO_2$.

Наиболее значимые изменения (рисунок 1) наблюдаются в серии C (высокое содержание соли). Незарегистрированные в базах данных пики (9,45°, 17,30°, 28,15°) могут указывать на образование твёрдого раствора внедрения, предположительно, за счёт частичного включения ионов NO_3^- (ионный радиус 2,49 Å) в междоузлия кристаллической решётки $C_5H_{11}NO_2$. Это предположение подтверждается расчётом параметров элементарной ячейки для данных рефлексов (a = 5,42 Å, b = 17,80 Å, c = 9,86 Å,

ISSN 3030-3907

орторомбическая сингония), которые не соответствуют известным модификациям $C_5H_{11}NO_2$.

Анализ параметров решётки также выявил слабые искажения:

В образце серии B зафиксировано незначительное сжатие параметра с решётки дигидрата NH_4NO_3 на 0,18% (Δc ≈ –0,021 Å), что, вероятно, связано с межфазными напряжениями при совместной кристаллизации.

В серии C наблюдается расширение объёма элементарной ячейки $C_5H_{11}NO_2$ на 0,35% (ΔV ≈ +2,1 $Å^3$), что согласуется с гипотезой о внедрении инородных ионов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в системе NH_4NO_3–$C_5H_{11}NO_2$ при совместной кристаллизации из раствора не образуются стехиометрические координационные соединения. Основными продуктами являются гидратированные формы исходных компонентов: $NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$ и $C_5H_{11}NO_2 \cdot H_2O$. При высоком содержании нитрата аммония (70 мас. %) формируется новая кристаллическая модификация $C_5H_{11}NO_2$, что может быть связано с образованием твёрдого раствора внедрения ионов NO_3^-. Незначительные деформации параметров кристаллических решёток (–0,18% для $NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$ и +0,35% для $C_5H_{11}NO_2$) свидетельствуют о наличии слабых ион-дипольных взаимодействий в процессе кристаллизации, что не противоречит выводам, полученным другими методами.

Изучение термического поведения бинарной системы нитрат аммония (NH_4NO_3) – $C_5H_{11}NO_2$ представляет интерес для понимания взаимодействий между минеральными солями и биогенными молекулами, что актуально как в фундаментальном плане, так и для прикладных областей, включая разработку новых материалов и агрохимикатов. Термическая нестабильность NH_4NO_3 и сложный многостадийный процесс деградации аминокислот требуют детального анализа их совместного поведения. Целью данной работы было исследование термических характеристик и процессов разложения эквимолярной смеси NH_4NO_3 и $C_5H_{11}NO_2$ методами дифференциальной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДТГ/ДСК) для установления наличия новых фазовых образований и особенностей термической деструкции.

Данные термического анализа представлены в таблице 3 и на рисунке 2. Для индивидуального нитрата аммония зафиксированы: полиморфный переход фазы IV в фазу III в интервале 32–35 °C (эндотермический эффект, ΔH ≈ 2,3 кДж/моль), плавление при 169–170 °C (ΔH ≈ 6,1 кДж/моль) и основная стадия разложения в области 210–300 °C, сопровождающаяся потерей массы около 98%. Для $C_5H_{11}NO_2$ наблюдалось плавление при 314–

ISSN 3030-3907

316 °C (ΔH ≈ 26,5 кДж/моль) с последующей термической деградацией (декарбоксилирование, дезаминирование) в диапазоне 320–400 °C и потерей массы ~60%.

Таблица 3

Термические характеристики NH_4NO_3, $C_5H_{11}NO_2$ и их эквимолярной смеси (ДТА/ТГА)

Образец	Температура, °C	Тип эффекта	ΔH, кДж/моль	Потеря массы, %	Интерпретация
NH_4NO_3	32–35	Эндо	2.3	0	Полиморфный переход IV → III
	169–170	Эндо	6.1	0	Плавление
	210–300	Экзо	–	~98	Термическое разложение
$C_5H_{11}NO_2$	314–316	Эндо	26.5	0	Плавление
	320–400	Экзо	–	~60	Деградация (декарбоксилирование, дезаминирование)
Смесь (1:1)	33	Эндо	2.2	0	Полиморфный переход NH_4NO_3
	169	Эндо	6.0	~48	Плавление NH_4NO_3 с сопряжённым ускоренным разложением
	315	Эндо	26.3	~30	Плавление $C_5H_{11}NO_2$ на фоне частично подавленной деградации

ISSN 3030-3907

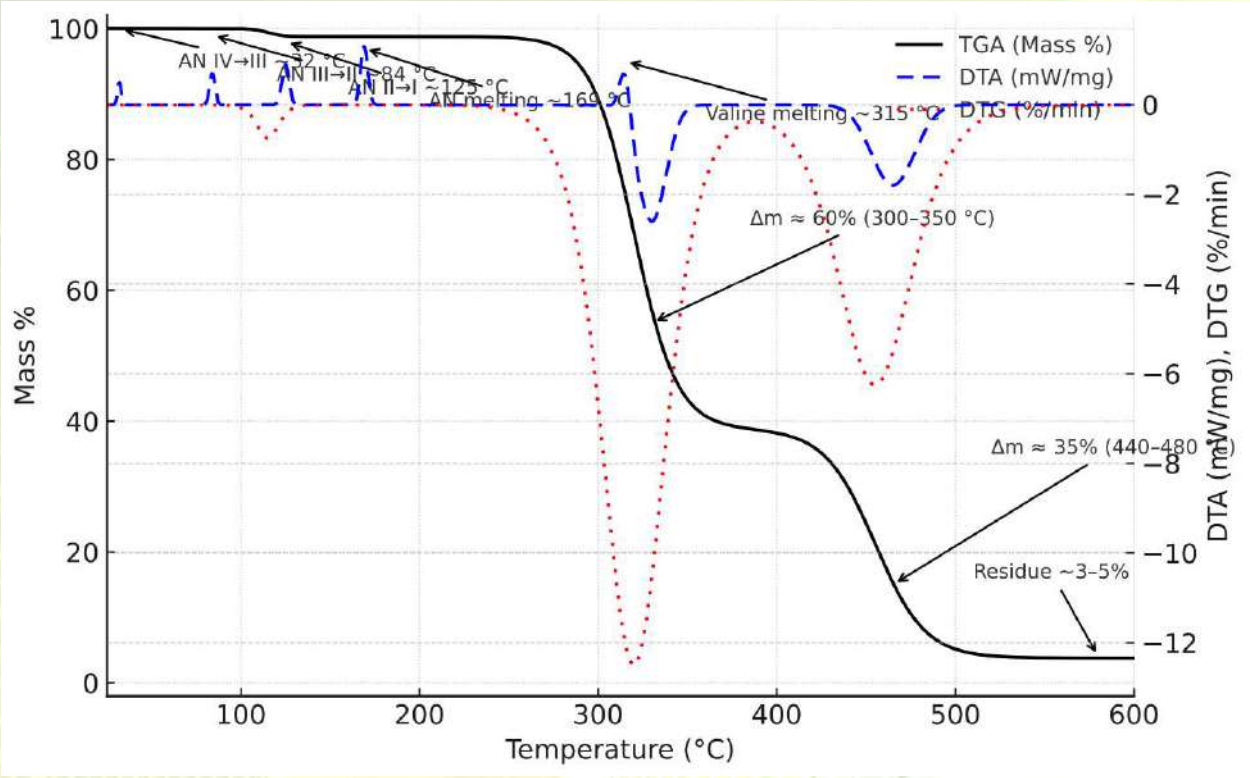


Рисунок 2. Характеристика термического анализа системы NH_4NO_3-$C_5H_{11}NO_2$.

Термограмма эквимолярной смеси воспроизводит все основные термические события, характерные для индивидуальных компонентов. Температуры и энтальпии полиморфного перехода и плавления обоих веществ в смеси практически совпадают с таковыми для чистых соединений, что свидетельствует об отсутствии в твёрдом состоянии новых стехиометрических фаз (ко-кристаллов, сольватов).

Однако анализ потери массы выявил значительные отклонения от аддитивности. На стадии, соответствующей разложению нитрата аммония (~169 °C), экспериментальная потеря массы смеси (~48%) существенно превышает расчётное аддитивное значение (39,8%). Это указывает на активацию или ускорение разложения NH_4NO_3 в присутствии $C_5H_{11}NO_2$. Напротив, в области деструкции аминокислоты (315 °C) наблюдаемая потеря массы (~30%) оказалась ниже ожидаемой (35,6%), что свидетельствует о частичном ингибирующем влиянии продуктов разложения или самой среды расплава на деградацию валина.

Такое неаддитивное поведение можно объяснить образованием в расплаве слабых ион-дипольных ассоциатов между ионами аммония/нитрата и функциональными группами аминокислоты (аммоний-карбоксилатные или амино-нитратные пары), стабилизированных водородными связями. Эти кратковременные ассоциаты, не фиксируемые методами, чувствительными к

ISSN 3030-3907

дальнему порядку (РФА), способны изменять кинетику и пути термического разложения компонентов.

Общая схема реакций разложения:

Для NH_4NO_3:

$$NH_4NO_{3(ж)} \rightarrow N_2O_{(г)} + 2H_2O_{(г)}$$

$$2NH_4NO_3 \rightarrow 2N_{2(г)} + O_{2(г)} + 4H_2O_{(г)}$$

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows NH_{3(г)} + HNO_{3(г)}$$

Для $C_5H_{11}NO_2$:

Декарбоксилирование: $C_5H_{11}NO_2 \rightarrow C_4H_{11}N + CO_{2(г)}$

Последующая деградация с выделением аммиака, углеводородов и др.

Проведённое термическое исследование показало, что в твёрдом состоянии система NH_4NO_3 – $C_5H_{11}NO_2$ не образует новых кристаллических фаз и представляет собой механическую смесь индивидуальных компонентов. При этом в расплавленном состоянии между ними возникают слабые межмолекулярные взаимодействия, приводящие к неаддитивности процессов термической деструкции: ускорению разложения нитрата аммония и частичному подавлению деградации $C_5H_{11}NO_2$. Для окончательного установления природы этих взаимодействий необходимы дополнительные исследования, в частности, методами ИК-спектроскопии высокого разрешения и кинетического анализа.

ИК-спектроскопия была использована для идентификации функциональных групп и анализа характера межмолекулярных взаимодействий в системе нитрат аммония (NH_4NO_3) – L-валин ($C_5H_{11}NO_2$). Целью исследования являлось выявление спектральных признаков возможного химического взаимодействия или комплексообразования между компонентами.

В ИК-спектрах индивидуальных веществ и их эквимолярной смеси наблюдались характерные полосы поглощения, соответствующие функциональным группам NH_4NO_3 и $C_5H_{11}NO_2$.

Для нитрата аммония были идентифицированы: полосы валентных колебаний ν(N–H) катиона аммония в области 3200–3000 см$^{-1}$, интенсивная антисимметричная валентная полоса нитрат-аниона $\nu_3(NO_3^-)$ при ~1380 см$^{-1}$, симметричное валентное колебание $\nu_1(NO_3^-)$ при ~1050 см$^{-1}$, деформационные колебания ν_2 и $\nu_4(NO_3^-)$ при 825 и 720 см$^{-1}$ соответственно.

Для L-валина в цвиттер-ионной форме были характерны: антисимметричное $\nu_{as}(COO^-)$ и симметричное $\nu_s(COO^-)$ колебания карбоксилатной группы при ~1595 см$^{-1}$ и ~1410 см$^{-1}$, деформационное

ISSN 3030-3907

колебание протонированной аминогруппы δ(NH_3^+) при ~1510 $см^{-1}$, полосы деформационных колебаний метильных и метиленовых групп $\delta(CH_2/CH_3)$ в областях 1470–1450 $см^{-1}$ и 1385–1365 $см^{-1}$, скелетные колебания в области 1160–650 $см^{-1}$.

ИК-спектр эквимолярной смеси (1:1) не содержал новых полос поглощения. Все основные характеристические частоты совпадали с таковыми для индивидуальных компонентов в пределах инструментальной погрешности (±3–5 $см^{-1}$). Наблюдалось лишь незначительное уширение полос в областях валентных колебаний N–H и $\nu_3(NO_3^-)$, что можно объяснить увеличением неоднородности среды и усилением сети водородных связей в смеси. Вычитание спектров (спектр смеси минус сумма спектров индивидуальных компонентов) не выявило устойчивых положительных или отрицательных сигналов, превышающих уровень шума.

Таблица 4

Сравнение основных полос поглощения в ИК-спектрах системы $NH_4NO_3 - C_5H_{11}NO_2$

Колебание / Фрагмент	NH_4NO_3, $см^{-1}$	$C_5H_{11}NO_2$, $см^{-1}$	Смесь (1:1), $см^{-1}$	Интерпретация
ν(N–H) NH_4^+ / NH_3^+	3200–3000	3300–3000	Совпадает	Уширение полосы из-за водородных связей
$\nu_{as}(COO^-)$	–	1595–1550	Совпадает	Маркер карбоксилатной группы
δ(NH_3^+)	–	1530–1500	Совпадает	Частичное перекрытие с $\nu_3(NO_3^-)$
$\nu_s(COO^-)$	–	1420–1395	Совпадает	Наложение с полосой $\nu_3(NO_3^-)$
$\nu_3(NO_3^-)$	1390–1380	–	Совпадает	Ключевая интенсивная полоса нитрата
$\nu_1(NO_3^-)$	1060–1045	–	Совпадает	Симметричное валентное колебание NO_3^-
$\nu_2(NO_3^-)$	835–825	–	Совпадает	Внеплоскостная деформация NO_3^-

ISSN 3030-3907

Колебание / Фрагмент	NH_4NO_3, $см^{-1}$	$C_5H_{11}NO_2$, $см^{-1}$	Смесь (1:1), $см^{-1}$	Интерпретация
$\nu_4(NO_3^-)$	730–710	–	Совпадает	Плоскостная деформация NO_3^-
$\delta(CH_2/CH_3)$	–	1470–1450; 1385–1365	Совпадают	Деформационные колебания алкильных групп
Скелетные колебания	–	1160–650	Совпадают	Отсутствие новых полос

ИК-спектроскопический анализ не выявил признаков химического взаимодействия с образованием новых ковалентных или ионных связей в системе NH_4NO_3 – $C_5H_{11}NO_2$. Аддитивный характер спектра смеси, отсутствие новых полос поглощения (в частности, в областях 1750–1700 $см^{-1}$ для карбонильной группы ковалентно связанной кислоты, 3600–3500 $см^{-1}$ для ОН-групп воды координационной или –ОН карбоновых кислот, а также специфических полос нитро- или нитрито-групп) исключает образование стехиометрических соединений: ко-кристаллов, сольватов или гидратов. Наблюдаемые незначительные изменения формы полос (уширение) свидетельствуют о сохранении индивидуальных кристаллических фаз компонентов и указывают лишь на слабые физические взаимодействия (водородные связи, ион-дипольные контакты) между ними, что согласуется с данными, полученными другими физико-химическими методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие нитрата аммония с L-валином в водных системах основано преимущественно на водородных связях и координационных взаимодействиях, что приводит к повышению термической стабильности и снижению склонности к кристаллизации. Эти эффекты могут быть использованы при создании более эффективных и экологически безопасных жидких азотных удобрений. Полученные данные обосновывают целесообразность применения аминокислотно-модифицированных КАС в точном земледелии, особенно для культур, чувствительных к азотному стрессу.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем искреннюю благодарность руководству АО «O‘ZLITINEFTGAZ» за всестороннюю помощь, оказанную при проведении научно-исследовательских работ.

ISSN 3030-3907

REFERENCES

1. Lassaletta, L., et al. (2014). 50 year trends in nitrogen use efficiency of world cropping systems: the relationship between yield and nitrogen input to cropland. Environmental Research Letters, 9(10), 105011. DOI: 10.1088/1748-9326/9/10/105011
2. Pan, B., et al. (2016). Ammonia volatilization from agricultural soils: Retrospective and prospects. Progress in Physical Geography: Earth and Environment, 40(4), 523-554. DOI: 10.1177/0309133316633683
3. Coskun, D., et al. (2017). Nitrogen Use Efficiency in Agriculture: Challenges and Strategies. Annual Review of Plant Biology, 68, 401-424. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042916-041132
4. Teixeira, W. F., et al. (2018). Seed treatment with amino acids improves the nitrogen use efficiency in soybean plants. Frontiers in Plant Science, 9, 1584. DOI: 10.3389/fpls.2018.01584
5. Calvo, P., et al. (2014). Agricultural uses of plant biostimulants. Plant and Soil, 383, 3-41. (Обзор роли аминокислот как биостимуляторов). DOI: 10.1007/s11104-014-2131-8
6. Popko, M., et al. (2018). Effect of the New Plant Growth Biostimulants Based on Amino Acids on Yield and Grain Quality of Winter Wheat. Molecules, 23(2), 470. DOI: 10.3390/molecules23020470
7. Halpern, M., et al. (2015). The Use of Biostimulants for Enhancing Nutrient Uptake. Advances in Agronomy, 130, 141-174. DOI: 10.1016/bs.agron.2014.10.001
8. Hildebrandt, T. M., et al. (2015). Amino Acid Catabolism in Plants. Molecular Plant, 8(11), 1563-1579. DOI: 10.1016/j.molp.2015.09.005
9. Batista-Silva, W., et al. (2019). Branched-chain amino acids: the many-sided roles of stress response. Trends in Plant Science, 24(11), 1030-1051. DOI: 10.1016/j.tplants.2019.07.003
10. Marcus, Y. (2012). Effect of ions on the structure of water. Chemical Reviews, 109(3), 1346-1370. (Фундаментальная работа по взаимодействиям в концентрированных растворах). DOI: 10.1021/cr8003828
11. GOST 2–2013. Ammonium nitrate. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 23.
12. Sigma-Aldrich Product Specification. L-Valine, crystalline, ≥98% (HPLC), reagent grade. — Sigma-Aldrich Co. LLC.
13. ГОСТ ISO 3696-2013. Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытаний. — М.: Стандартинформ, 2014.

ISSN 3030-3907

14. ГОСТ OIML R 76-1-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
15. Zolotov Yu. A. Osnovy analiticheskoy khimii: v 2 kn. Kn. 1. Obshchiye voprosy. Metody razdeleniya i kontsentrirovaniya [Fundamentals of analytical chemistry: in 2 books. Book 1. General issues. Methods of separation and concentration]. Moscow, Akademiya Publ., 2012. 84.
16. GOST R 59024–2020. Water. Methods for Determining the Hydrogen Index (pH). Moscow, Standartinform Publ., 2020. 16.
17. GOST 18995.1–73. Liquid chemical products. Methods for determining density. Moscow, Standartinform Publ., 2003. 10.
18. GOST R 53708–2009. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic viscosity using an automatic viscometer with an oscillating tube. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 11.
19. GOST 18995.2–2022. Liquid chemical products. Method for determining the refractive index. Moscow, Standartinform Publ., 2022. 12.
20. GOST 8.292–2013. State System for Ensuring the Uniformity of Measurements (GSI). Laboratory Liquid Conductometers. Verification Procedure. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 13.
21. Kovalev A. A. Rentgenografiya materialov [Radiography of materials]. Moscow, MISiS Publ., 2012. 56.
22. GOST 32172–2013. Thermogravimetric analysis (TGA). Basic provisions. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 11.
23. Smith A. Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals Techniques and Analytical Problem-Solving. New York, Wiley, 1979. 322. (Russ. Ed.: Smit A. Prikladnaya IK-spektroskopiya: osnovy, tekhniki, analiz. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2009. 552.)

ISSN 3030-3907