

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185; 546.722; 547.233.2; 548.524; 548.537

НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНАТА
ЖЕЛЕЗА(II) И ЕГО КОМПЛЕКСА С МОРФОЛИНОМ© 2019 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, О. В. Новикова¹, Е. Н. Разов^{2,3},
А. В. Круглов², В. Е. Котомина⁴¹ Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, Россия² Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия³ Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород, Россия⁴ Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета,
Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 06.12.2017 г.

После доработки 04.12.2018 г.

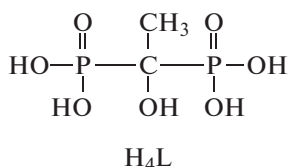
Принята к публикации 20.12.2018 г.

Взаимодействие водной суспензии мелкодисперсного железа с одним эквивалентом (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты (H_4L) приводит к получению труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) $FeH_2L \cdot H_2O$, который выпадает из раствора в виде нитевидных кристаллов. Из реакционной смеси $FeH_2L \cdot H_2O$ с морфолином выделено соединение, состоящее из кристаллической и рентгеноаморфной фракций, структуру которого составляют уложенные в стопки листы, сформированные из нитевидных кристаллов, скрепленных аморфной фазой. Соединения изучены методами элементного анализа, сканирующей электронной, оптической и атомно-силовой микроскопии, рентгеновского фазового анализа.

DOI: 10.1134/S0023476119060171

ВВЕДЕНИЕ

Соединения (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты (H_4L , схема) с биометаллами (натрием, калием, магнием, кальцием, цинком, марганцем, железом, кобальтом, медью и молибденом) представляются перспективными для использования в медицине, животноводстве, растениеводстве. Данная кислота [1] образует с металлами комплексоны, имеющие различную растворимость. Соединения меди, цинка и молибдена обладают высокой растворимостью в воде, в то время как соединения марганца, железа и кобальта растворяются в воде плохо.



В реакциях основных карбонатов марганца(II) $MnCO_3 \cdot mH_2O$ [2] и кобальта(II) $CoCO_3 \cdot 4Co(OH)_2 \cdot 3H_2O$ [3] с H_4L образующиеся трудно растворимые соединения $MnH_2L \cdot 4H_2O$ и CoH_2L выпадают из водных растворов в виде нитевидных кристаллов. Кристаллы, которые сфор-

мированы в жгуты, скрепленные между собой аморфной составляющей, образуют сравнительно прочные листовые (лепидоидные) структуры с параллельным или почти параллельным расположением жгутов. Для переведения полученных соединений в растворимые формы с целью использования водных растворов в качестве микроудобрений проводили их обработку водорастворимыми органическими аминами, содержащими в молекуле гидроксильные или эфирные группы: 2-аминоэтанол, 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол, 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламин). Соединения этого ряда служат промоторами растворимости. В качестве такового в принципе может быть использован родственный последнему из перечисленных морфолин $HN(CH_2CH_2)_2O$. Из соединений железа, используемых в агрохимии, наиболее перспективными являются производные этого металла в двухвалентном состоянии. Ассортимент их невелик. Среди этих соединений устойчивым к окислению до трехвалентного состояния является только сульфат, в то время как нитрат и хлорид окисляются кислородом воздуха. В настоящей работе представлены результаты исследования реакции железа(0) с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. Реакция приво-

дит к образованию нитевидных кристаллов устойчивого труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II); рассматриваются аспекты взаимодействия этого соединения с промотором растворимости — морфолином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа. ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область 1400–400 см⁻¹) и фторированном (4000–1400 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× до 50000×. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов и обратно рассеянных электронов. Характеристики поверхности были определены на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO-M (производство компании NT-MDT, г. Зеленоград, Россия) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на воздухе. Использовали кремниевые зонды NSG01 компании NT-MDT. Оптическая микроскопия выполнена на микроскопе LeicaDM 4000M.

Реактивы. В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту H₄L · H₂O 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, железо карбонильное Р-20 квалификации ОСЧ ТУ 6-09-3000-73, класс 6-2 производства п/я М-5168, железо металлическое восстановленное квалификации “ч”, ТУ 6-09-2227-72 производства Черкасского завода химреактивов.

Реакция железа металлического восстановленного с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. К суспензии 4.00 г (7.2 × 10⁻² г-ат) железа в 100 мл дистиллированной воды приливали 16.04 г (7.3 × 10⁻² моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 100 мл воды при перемешивании и нагревании до 60–75°C. Через 1.5 ч наблюдалось полное растворение железа, увеличение вязкости смеси вследствие образования большого количества белого осадка. Через 24 ч содержимое колбы размешивали механической мешалкой, опускали в нее якорь магнитной мешалки, к которому прилипали несколько частиц железа, не вступившего в реакцию. Смесь фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой, высушивали в потоке аргона и затем в вакууме при нагрева-

нии до 150°C. Получили 12.80 г (4.61 × 10⁻² моль, 64%) гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) FeH₂L · H₂O в виде сине-зеленой массы, легко размалывающейся до порошка. ИК-спектр, см⁻¹: 3495 ш, 3262 ш, 2322 ш, 1640, 1300 пл, 1175 пл, 1130, 1048, 945, 820, 660, 570, 540, 457. Найдено, %: С 8.53; Н 3.03; Fe 19.90; Р 22.04. С₂H₈O₈FeP₂. Вычислено, %: С 8.65; Н 2.90; Fe 20.10; Р 22.29.

Реакция (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) с морфолином. К зеленой суспензии 5.20 г (1.87 × 10⁻² моль) FeH₂L · H₂O в 110 мл дистиллированной воды при перемешивании прибавили 10 мл водного раствора 1.23 г (1.87 × 10⁻² моль) морфолина. Через 1 ч перемешивания при 50–60°C произошло полное растворение суспензии комплекса железа, реакционная смесь окрасилась в темно-зеленый цвет. Смесь фильтровали, фильтрат упаривали, твердый остаток нагревали в вакууме до 200°C. Получили 6.00 г (1.73 × 10⁻² моль, 92%) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната морфолиний железа(II) FeH₂L · HN(CH₂CH₂)₂O. ИК-спектр, см⁻¹: 3600–2100 ш, 2731, 2481, 1623, 1310, 1236, 1104, 1042, 1000 пл, 953 пл, 875, 818, 667, 577. Найдено, %: С 20.90; Н 4.51; Fe 16.03; Р 17.83. C₆H₁₅NO₈FeP₂. Вычислено, %: С 20.77; Н 4.36; Fe 16.09; Р 17.85.

Реакция железа с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой и морфолином. К суспензии 3.00 г (5.37 × 10⁻² г-ат) железа в 70 мл дистиллированной воды при перемешивании прибавили 100 мл водного раствора 12.03 г (5.37 × 10⁻² моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты. Колбу нагревали до 70–80°C. Через 3 ч к полученной вязкой белой суспензии прибавили 9.36 г (1.07 × 10⁻¹ моль) морфолина в 40 мл воды. Смесь нагревали 3 ч при 70–80°C. Наблюдали уменьшение вязкости суспензии, но полного растворения не произошло. Через 48 ч к реакционной смеси прибавили еще 9.36 г морфолина в 15 мл воды, нагревали при перемешивании 3 ч, охлаждали, фильтровали на воронке Бюхнера. Осадок промывали метанолом, сушили при 110°C. Получили 5.9 г (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната морфолиний железа(II) в виде крупных мягких частиц светло-зеленого цвета, расслаивающихся при растирании до тонких листочков. ИК-спектр, см⁻¹: 3473 ш, 3247 ш, 2723, 2669, 2344, 2255, 1641, 1203 пл, 1173, 1155, 1114, 1057, 1027, 962, 932, 812, 697, 628, 518, 461. Найдено, %: С 13.32; Н 3.53; Fe 16.03; Р 17.78.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие мелкодисперсного железа(0) с H₄L привело к образованию гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) FeH₂L · H₂O.

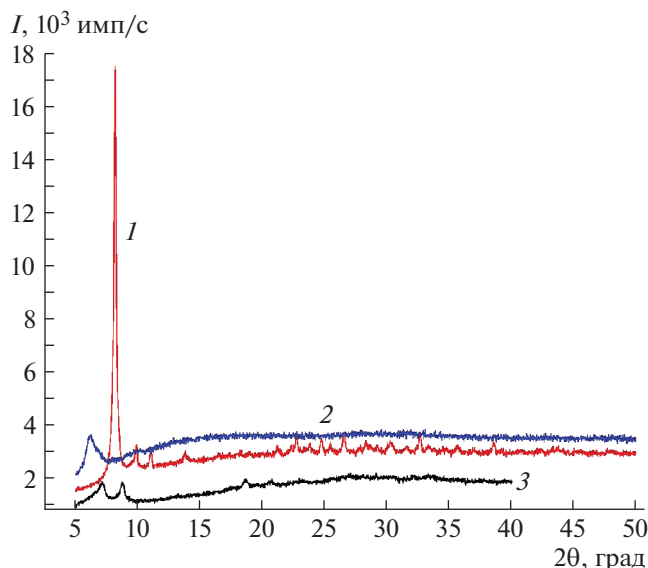


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), соединения, выделенного из реакции железа с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой и морфолином (2) и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната-2-гидроксиэтанаминий марганца(II) $\text{MnH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (3).

По данным рентгенофазового анализа (РФА) соединение имеет кристаллическую структуру, аморфная фракция практически отсутствует (рис. 1).

Растворимость в водной среде оказалась невысокой и составила только 0.14 г в 100 мл раствора. Из реакционной смеси соединение выпадало в виде нитевидных кристаллов. Практическое отсутствие рентгеноаморфной фазы вызвало скрепление этих кристаллов только за счет сил Ван-дер-Ваальса в более крупные рыхлые частицы,

легко разрушающиеся при механическом воздействии. Упаковка в двумерные структуры не происходила. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) висеры располагаются в основном неупорядоченным образом (рис. 2).

В связи с потребностями агрохимии, оперирующей водными растворами, нами был предложен способ перевода [4] труднорастворимых соединений марганца(II) [2], железа(III) [5] и кобальта(II) [3] в водную фазу посредством добавления органических аминов (промоторов растворимости) к водной суспензии мало растворимых соединений. В качестве промоторов растворимости использовали 2-аминоэтанол $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламин) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и морфолин $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ [6]. Чистый гидрат (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворялся при добавлении 1 моля амина. Для получения растворов, предназначенных к использованию в качестве микроудобрений, представлялось нецелесообразным получать чистый образец $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и затем растворять его посредством взаимодействия с амином. Проверка показала, что добавление водного раствора амина к загустевшей реакционной смеси, содержащей нитевидные микрокристаллы (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II), приводило к их растворению. Полученные растворы были испытаны на агрономическую эффективность. Однако 1 моля амина на 1 моль $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ оказалось достаточным для гомогенизации только в случае 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламина), содержащего в молекуле две комплексобразующие группы NH_2 . 2-Аминоэтанол и 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол необходимо было добавлять в количестве двух молей.

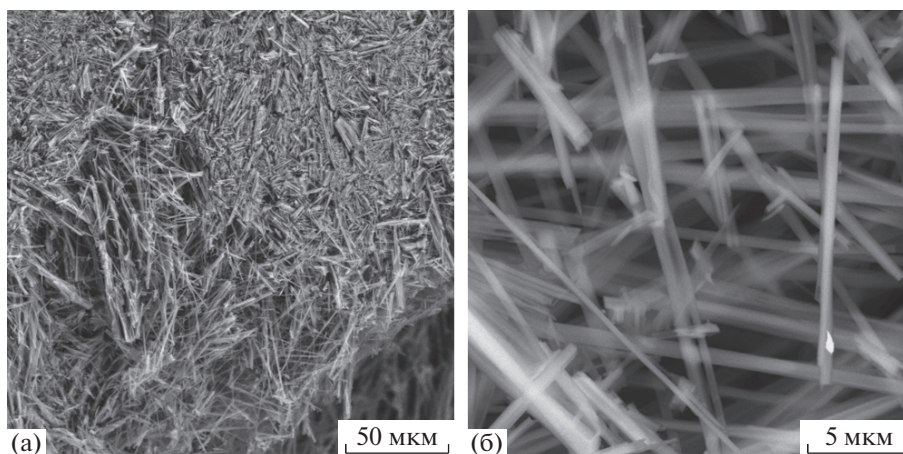


Рис. 2. СЭМ-изображение нитевидных кристаллов гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

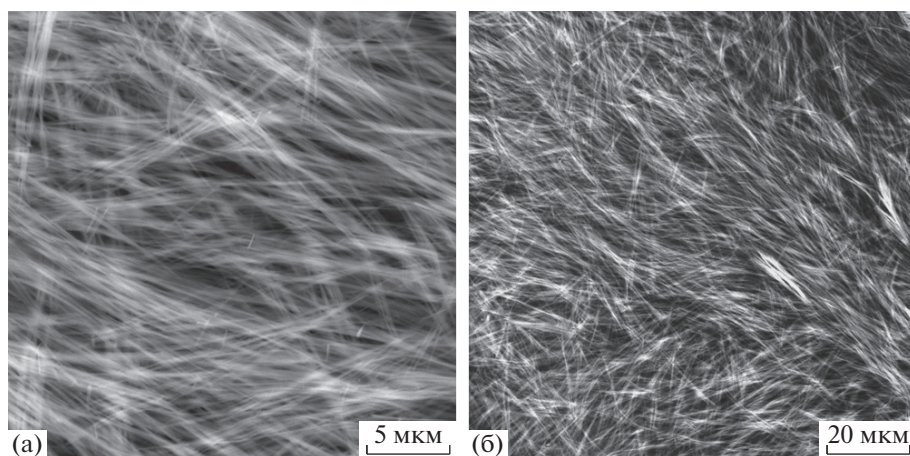


Рис. 3. СЭМ-изображение слоистой структуры соединения, выделенного из реакции железа с (1-гидроксиэтилен)дифосфоновой кислотой и морфолином.

Морфолин оказался в еще меньшей степени способен переводить (1-гидроксиэтилен)дифосфонат железа(II) в раствор при его добавлении в загустевшую реакционную смесь, содержащую микрокристаллы этого соединения. Полного растворения не наблюдалось даже после прибавления четырех эквивалентов и нагревания до 90°C. Проведение реакции вызывало образование трудно растворимых морфолиниевых производных, которые выпадали в виде легких рыхлых осадков, представляющих собой тонкие листочки, уложенные в стопки. При механическом воздействии прежде всего происходило разрушение стопок, и только затем листоподобные структуры превращались в порошки серого или желтого цвета. По данным РФА получающееся вещество представляет собой смесь кристаллической и аморфной фаз (рис. 1, кривая 2).

На рис. 3 представлено СЭМ-изображение слоистой структуры такого рода. Она представляет собой полотно из тонких нитевидных кристаллов длиной до 30 мкм, расположенных преимущественно параллельно друг другу. Большая часть вискеров собрана в жгуты, часть просматривалась как тонкие отдельные нити.

Данные АСМ в целом подтвердили результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). Из них следовало, что большая часть вискеров связана в жгуты, которые на концах имеют разветвления из отдельных вискеров или более тонких жгутов. Поперечный размер жгута может достигать до 1 мкм. Перепад высот вдоль линии, ортогональной расположению нитевидных кристаллов, составляет 1000 нм, вдоль жгута — 120 нм.

Несмотря на общее сходство полученной структуры с описанными ранее слоистыми образованиями, ее свойства несколько отличаются от

слоистых образований марганца [6] и кобальта [3]. Представленная в настоящей работе структура менее прочная, более рыхлая и упругая. Нитевидные кристаллы в большей степени выходят из плоскости листа, они в меньшей степени упакованы в промежуточные образования — жгуты.

Плотная упаковка вискеров (1-гидроксиэтилен)дифосфоната марганца(II) показана на рис. 5; в данном случае имеет место не только продольное, но и поперечное сращивание жгутов. Дифрактограмма этого соединения, приведенная на рис. 1 (кривая 3), свидетельствует о существенно меньшем содержании в нем аморфной составляющей.

Из результатов оптической микроскопии можно составить впечатление о процессе обезвоживания частиц отфильтрованного осадка, полученного в реакции железа с (1-гидроксиэтилен)дифосфоновой кислотой и морфолином. На рис. 6а, 6б показана поверхность слоистой структуры, испещренной круглыми кратерами, на которой отчетливо различается жгут из параллельно расположенных вискеров. Рисунок 6в дает представление о боковой стенке кратера, состоящей также из параллельно расположенных жгутов, образованных нитевидными кристаллами. В процессе сушки влажного листа вода выбрасывается в виде пара, создавая кратеры. В композитном продукте вискеры находятся в упорядоченном состоянии. Захваченные микрочастицы образуют боковую стенку кратера. Наличие множества отверстий свидетельствует о том, что вискеры находятся в матрице с повышенной вязкостью. Полимерная основа матрицы представляет собой запolyмеризовавшийся морфолин. Сушка водной суспензии микрокристаллов $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ не приводит к образованию кратеров. Вода свободно ис-

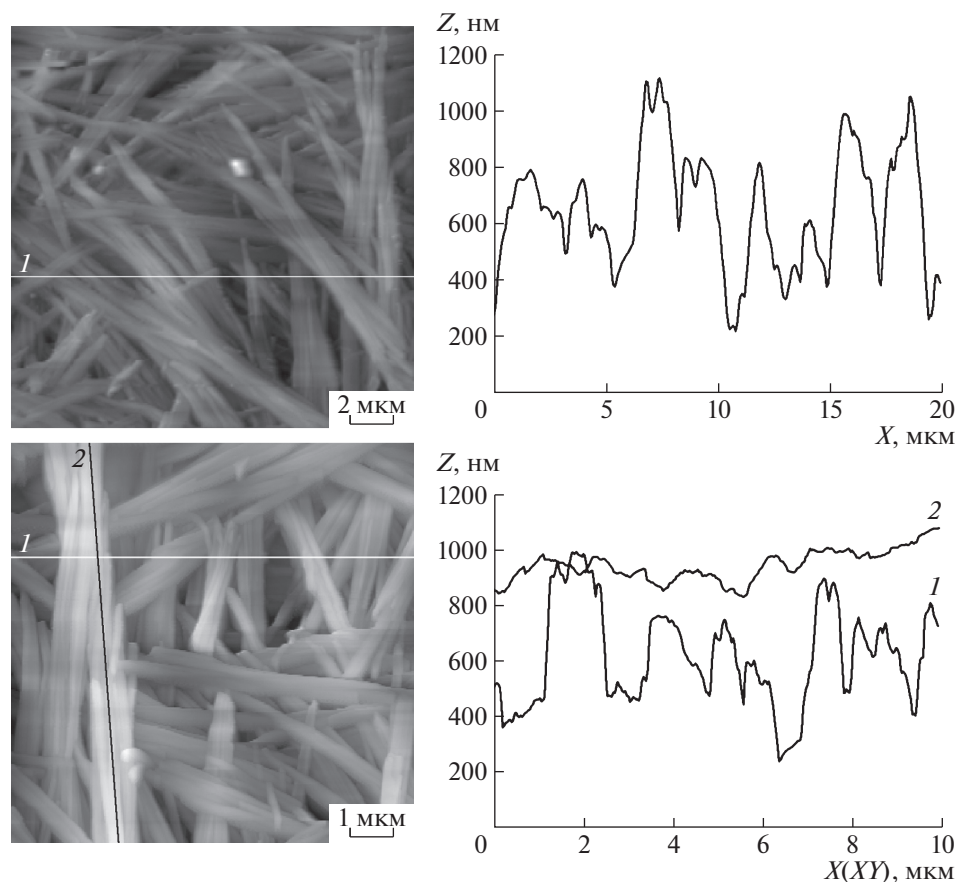


Рис. 4. АСМ-изображение двух участков слоистой структуры соединения, выделенного из реакции железа с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой и морфолином.

паряется с поверхности, не встречая препятствий. В отличие от этого при испарении воды из вязкой среды необходимо преодолеть сопротивление полимерной основы, следствием чего и является образование микроотверстий, через которые пары воды устремляются наружу.

Данные РФА (рис. 1, кривая 2) свидетельствуют о том, что соединение, полученное в результате реакции (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) с морфолином, представляет собой смесь кристаллической и аморфной фаз, причем доля последней представляется весьма значительной. Она больше, чем в исследованных ранее аналогичных соединениях марганца и кобальта. Повышенное содержание аморфной составляющей вызвало уменьшение прочности образующейся лепидоидной структуры, которая представляет собой композитный материал. В последнем соотношении наполнителя и матрицы не является оптимальным.

В реакции суспензии чистого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) с морфолином происходит образование хорошо растворимого в

водной среде координационного соединения $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$. В результате реакции железа с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой и с морфолином образуется менее растворимый в водной среде комплекс. Добавление морфолина к реакционной смеси приводит лишь к частичному растворению этого соединения и его осаждению. По данным элементного анализа содержание в нем железа и фосфора является таким же, как в $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, однако содержание водорода и углерода занижено. В аналогичных реакциях $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с 2-аминоэтанолом, 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламино) и 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диолом таких эффектов не наблюдалось. Это может быть связано с химической природой морфолина [7]. В отличие от перечисленных аминов он может легко вступать в реакции олигомеризации под действием примесей, содержащихся в реакционной смеси. Например, в [8] авторы исследовали спонтанную полимеризацию морфолина под действием эпихлоргидрина, олигомеризация морфолина с винилацетатом изучена в [9]. В [10]

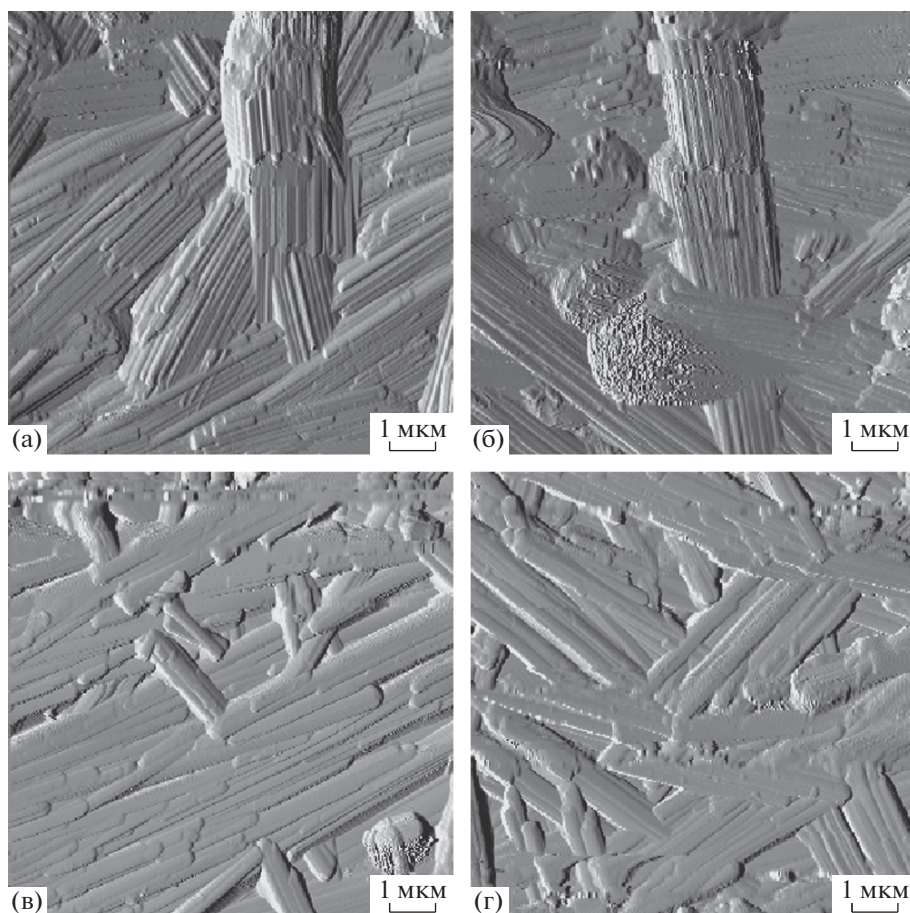


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности лепидоидной структуры (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната-2-гидроксиэтанаминий марганца(II) $\text{MnH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

наблюдали образование твердого комплекса морфолина с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой, который не удалось перекристаллизовать из различных растворителей, что может быть вызвано также олигомерной формой морфолина, входящего в молекулу комплекса с H_4L . Соединение хорошо растворялось в метиловом и этиловом спиртах, муравьиной, уксусной и пропионовой кислотах, плохо — в этилацетате, ДМФ и этилцеллозольве, не растворялось в ацетоне, ТГФ, хлороформе, ацетонитриле, ДМСО, н-бутиловом и изопропиловом спиртах. Попытки сублимации и перекристаллизации из растворителей не привели к успеху. В то же время комплексы H_4L с 2-аминоэтанолом [2] и парааминобензойной кислотой [11] были легко выделены в виде кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция железа металлического с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой привела к образованию устойчивого к окислению (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II), обладающего малой растворимостью и выпадающего из водного раствора в виде хаотично расположенных нитевидных кристаллов. Последние легко переходили в раствор после добавления 2-аминоэтанол, 2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диола, 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламина) и морфолина. В реакции железа с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой и морфолином [без выделения чистого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II)] морфолин подвергался частичной полимеризации, вследствие чего из раствора повышенной вязкости выпадали расположенные в одном направлении тонкие нити, объединенные в жгуты и листы, поверхность которых испещрена кратерами, образующимися в процессе сушки при удалении паров воды из вязкого раствора.

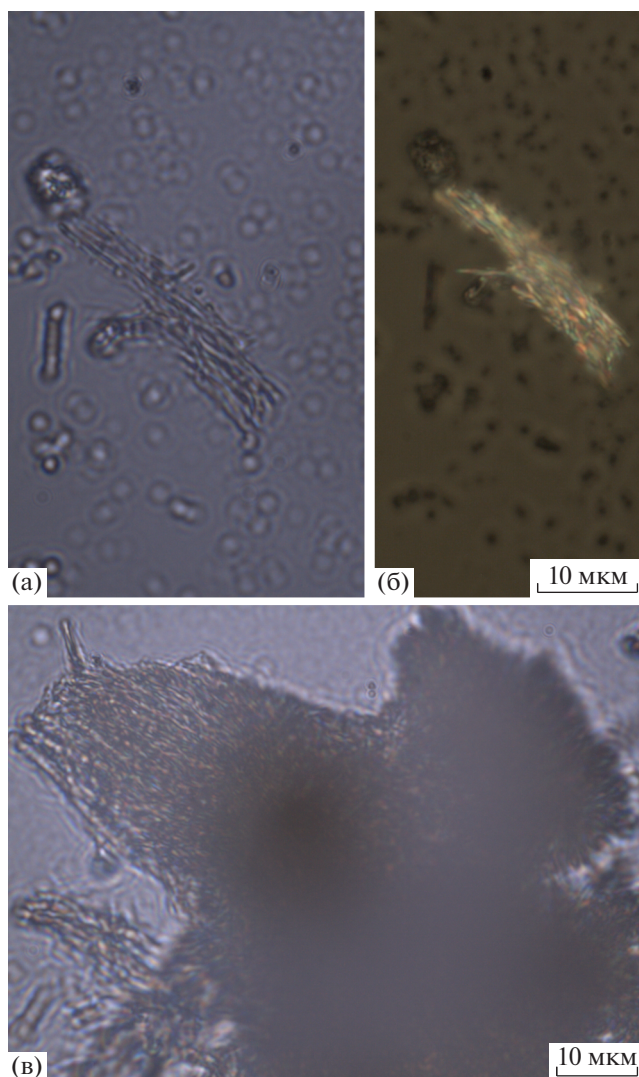


Рис. 6. Оптическое изображение лепидоидной структуры соединения, выделенного из реакции железа с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой и морфолином: а — жгут из нитевидных кристаллов в темном поле, б — в светлом поле, в — кратер.

Работа выполнена в рамках госзадания (Тема № 45.8 Химия функциональных материалов, рег.

№ 0094-2016-0012), поддержана Российской академией наук, Программа № 35 Президиума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов”. При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра “Физика твердотельных наноструктур” и Аналитического центра Института металлоорганической химии РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. С. 822. <https://doi.org/10.1134/S1070363215050199>
3. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Лазарев Н.М. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 97. <https://doi.org/10.1134/S1070363217010157>
4. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. Патент 2015110362/04. Россия. 2015.
5. Золотарева Н.В., Семенов В. В. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. С. 637.
6. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Докл. РАН. 2017. Т. 475. С. 646. <https://doi.org/10.7868/S0869565217240100>
7. Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д. Морфолин и его производные: Получение, свойства и применение в качестве селективных растворителей. СПб: Химиздат, 2007. 332 с.
8. Уринов У.К., Максумова О.С., Джалилов А.Т., Аскаров М.А. // Докл. АН РУз. 2015. № 1. С. 57.
9. Симонян Г.С., Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Асатурян Р.А. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 578.
10. Семенов В.В., Золотарева Н.В. // Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. 2017. Т. 9. № 3. С. 12. <https://doi.org/10.14529/chem170302>
11. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Баранов Е.В. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 617. <https://doi.org/10.1134/S1070363217040144>