

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49; 546.723; 546.185

АМОРФИЗАЦИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ СОХРАНЕНИИ
ФОРМЫ В РЕАКЦИИ (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНАТА
ЖЕЛЕЗА(II) С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА.
ОБРАЗОВАНИЕ “ЧУЧЕЛ” КРИСТАЛЛОВ

© 2020 г. В. В. Семенов^{1,*}, О. В. Новикова¹, Н. В. Золотарева¹, Б. С. Каверин¹, Б. И. Петров¹,
Е. Н. Разов^{2,3}, А. В. Круглов²

¹Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

³Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 09.01.2019 г.

Принята к публикации 01.02.2019 г.

Водная суспензия нитевидных кристаллов труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфонат железа(II) $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ взаимодействует с пероксидом водорода с образованием еще менее растворимого аморфного производного железа(III). В процессе реакции форма нитевидных кристаллов сохраняется. В виде водной суспензии $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ медленно окисляется кислородом воздуха, давая аморфное соединение железа(III) без сохранения структуры нитевидных кристаллов.

DOI: 10.31857/S002347612001021X

ВВЕДЕНИЕ

Соединения железа представляют интерес в качестве составляющих микроудобрений. Железосодержащие препараты используются в борьбе с хлорозом растений, который вызывается недостатком водорастворимых форм железа. При этом в почве может содержаться достаточно большое количество этого элемента. На карбонатных почвах он переводится в нерастворимую форму. Образование хелатных комплексов предотвращает быструю диссоциацию и выход свободных катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} во внешнюю среду, а также образование нерастворимых карбонатов железа. Вследствие этого комплексонаты металлов достаточно долго находятся в почве в растворимой подвижной форме и легко усваиваются растениями [1]. Закисное железо имеет преимущество перед окисным и лучше стимулирует рост растений. В то же время ассортимент химических соединений закисного железа невелик. Некоторые из них (например, хлорид и нитрат) достаточно быстро окисляются на воздухе. В агрохимии [2] чаще всего используется железо(II) сернокислое (железный купорос). В [3] был разработан способ получения труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) из железа(0) и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$. В процессе ре-

акции координационное соединение $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ выделялось в виде тонких нитевидных кристаллов, объединенных в жгуты. Было опасение, что соединение будет взаимодействовать с кислородом, однако оно оказалось достаточно устойчивым и при хранении в сухом виде не окислялось до производного трехвалентного железа. В настоящей работе сообщается о результатах исследования реакции с пероксидом водорода суспензии нитевидных кристаллов труднорастворимого (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II), приводящей к полной аморфизации кристаллов при сохранении нитевидной формы. Конечный аморфизованный продукт фактически представляет собой “чучела кристаллов”. Пероксид водорода является самым доступным и распространенным жидким окисляющим реагентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа

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 и обратно рассеянных электронов. Оценка относительной концентрации отдельных химических элементов (P, O, Fe) проводили на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments INCA Energy 250 в режиме сканирования вдоль заданной линии на электронном изображении поверхности материала. 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. Использовались кремниевые зонды NSG01 компании NT-MDT. Определение удельных поверхностей проводили методом тепловой десорбции азота на хроматографе ГХ-1, детектор по теплопроводности. Трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) выполнена на приборе марки JEM 2000 EX II.

Реактивы

В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту $H_4L \cdot H_2O$ квалификации “ч.” производства ПАО “Химпром”, г. Новочебоксарск, ТУ 2439-363-05783441-2002 и 2-аминоэтанол квалификации “ч.” производства ООО “Синтез ОКА”, г. Дзержинск, ТУ 2423-002-78722668-2010.

Реакция (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) с пероксидом водорода

К суспензии 4.20 г (0.015 моль) $FeH_2L \cdot H_2O$ ($C_2H_8FeO_8P_2$) в 70 мл дистиллированной воды при перемешивании прибавили 45 мл (0.48 моль) пероксида водорода с концентрацией 10.8 моль/л (молярное соотношение $FeH_2L \cdot H_2O : H_2O_2 = 1 : 32$). Темно-зеленая суспензия нагрелась до 35–40°C и через 15 мин превратилась в лимонно-желтую. Во время перемешивания мешалку периодически останавливали, из отстоявшегося прозрачного раствора отбирали пробы для йодометрического определения содержания H_2O_2 . Определили, что через 20 ч прореагировало и разложилось 0.04 моль пероксида водорода. Смесь фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и в сушильном шкафу при 110°C. Получили 3.07 г окисленного (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II) в виде желтого порошка. ИК-спектр, cm^{-1} : 3354 ш, 3181 ш, 2725, 1665, 1623, 1569, 1084, 821, 658, 571. Найдено, %: С 4.93, 4.87; Н 2.03, 2.38; Fe 20.08, 19.66; P 22.27, 21.81; ($C_{1.2}H_{5.8}FeO_8P_2$); Fe(II)

(перманганатометрически) 4.64% после 20 ч реакции, 3.54% после 120 ч реакции.

Определение содержания железа(II) в труднорастворимых соединениях методом перманганатометрии

Навеску соединения 0.2–0.4 г помещали в колбу, добавляли 10 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора 10 N H_2SO_4 , перемешивали при нагревании до полного растворения и образования прозрачного раствора; добавляли 5 мл 10 N раствора KOH. Мутный темно-зеленый раствор нагревали 5 мин при 80–90°C, добавляли 10 мл 10 N раствора H_2SO_4 и перемешивали до образования прозрачного раствора, после чего титровали 0.1 N раствором $KMnO_4$ до появления фиолетовой окраски.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система “пероксид водорода–заakisное железо” представляет собой реактив Фентона и широко используется в органическом синтезе. Действующей, наиболее активной частицей является гидроксильный радикал HO^\bullet :



В системе также генерируются гидроксильный анион HO^- , пероксидный радикал HOO^\bullet , пероксидный анион HOO^- . Кислород образуется в результате взаимодействия пероксида водорода с пероксидным радикалом. В зависимости от pH среды, соотношения $Fe^{2+} : H_2O_2$ и типа органического субстрата реакция направляется по тому или другому пути. Так, гидроксильное ароматических соединений [4] происходит по нерадикальному механизму, в то время как алифатических – по свободнорадикальному [5]. Таким образом, в исследованной реакции комплекса двухвалентного железа с пероксидом водорода возможно не только преобразование его в комплекс трехвалентного железа, но и трансформация лигандного окружения.

Взаимодействие водной суспензии $FeH_2L \cdot H_2O$ с большим избытком пероксида водорода сопровождалось быстрым (через 15 мин) изменением цвета реакционной смеси от темно-зеленого до лимонно-желтого. Смесь нагревалась, наблюдалось выделение пузырьков газа (кислорода). По данным йодометрического титрования прозрачного раствора (после оседания твердого продукта реакции) через 20 ч на каждый моль координационного соединения истратилось 2.6 моль H_2O_2 . Однако полученная цифра не означала, что такое количество пероксида вступило в реакцию только с комплексом (окислило железо(II) до железа(III)). Возможно, при этом произошло еще и

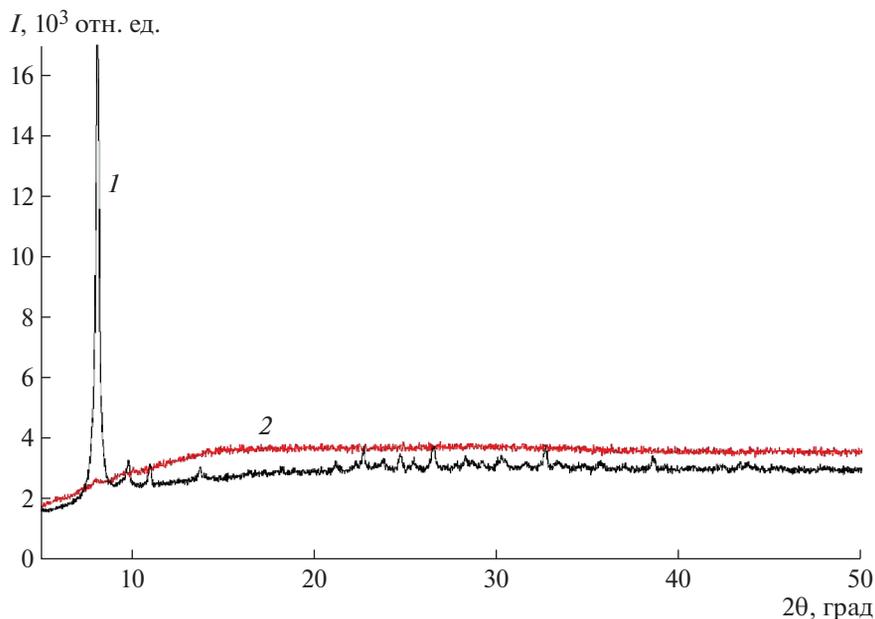


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и продукта его реакции с пероксидом водорода (2).

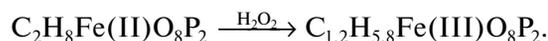
окисление лиганда. Визуально наблюдаемое выделение кислорода свидетельствовало о том, что параллельно происходил распад пероксида. После фильтрования, промывки дистиллированной водой и сушки получен твердый продукт желто-зеленого цвета с выходом 71%. Растворимость его в воде оказалась намного ниже, чем у исходного соединения и составила менее 0.01 г в 100 мл. По данным элементного анализа содержание углерода уменьшилось в 1.7 раза, в то время как содержание железа и фосфора осталось неизменным. Такого рода трансформацию можно объяснить отрывом части метильных групп от лиганда с последующей сшивкой молекул координационного соединения, следствием чего явилось понижение растворимости.

Качественные цветные реакции на железо(II) и железо(III) [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и NH_4SCN] показали, что в образовавшемся окисленном продукте присутствовали оба катиона. По данным перманганатометрии содержание Fe^{2+} составило 4.6% после 20 ч реакции и 3.5% после 120 ч реакции. Общее содержание железа по данным элементного анализа – 20.1%. Таким образом, окисление металла в координационном соединении прошло на 77% через 20 ч и на 82% через 120 ч.

Заметные изменения в ИК-спектре наблюдались в диапазонах $3550\text{--}2500$ и $1700\text{--}1600$ cm^{-1} . Обработка пероксидом водорода вызвала еще большее размывание широкой интенсивной полосы поглощения в области $3550\text{--}2500$ cm^{-1} , обусловленной колебаниями гидроксильных групп $\text{CO}\text{--}\text{H}$ и $\text{HO}\text{--}\text{H}$. На фоне этой интенсив-

ной полосы более узкие полосы, происходящие от группы CH_3 , не проявлялись. Поглощение в области $1770\text{--}1600$ cm^{-1} существенно выросло. Вместо одной малоинтенсивной полосы 1638 cm^{-1} возникли три более интенсивные, плохо разрешенные полосы поглощения (1665 , 1629 , 1569 cm^{-1}). Две дополнительных полосы (1665 и 1569 cm^{-1}) следует отнести к колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$, появившейся в результате окисления группы --CH_3 .

Таким образом, на основании проведенных химических анализов происходящую реакцию можно представить схемой



В образовавшемся продукте лиганд L имеет сшитую структуру и существенно меньше атомов углерода и водорода.

Результаты рентгенографического эксперимента показали, что взаимодействие с пероксидом водорода вызвало полную аморфизацию соединения. На рис. 1 показаны порошковые рентгенограммы исходного комплекса $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продукта его реакции с H_2O_2 .

Дифрактограмма окисленного продукта содержала обширное аморфное гало в интервале углов отражения 2θ от 5° до 50° , в то время как исходный комплекс показал серию рефлексов, подтверждающих его кристаллическую структуру. Окисление пероксидом водорода не вызвало изменения площади удельной поверхности. По данным метода тепловой десорбции азота она

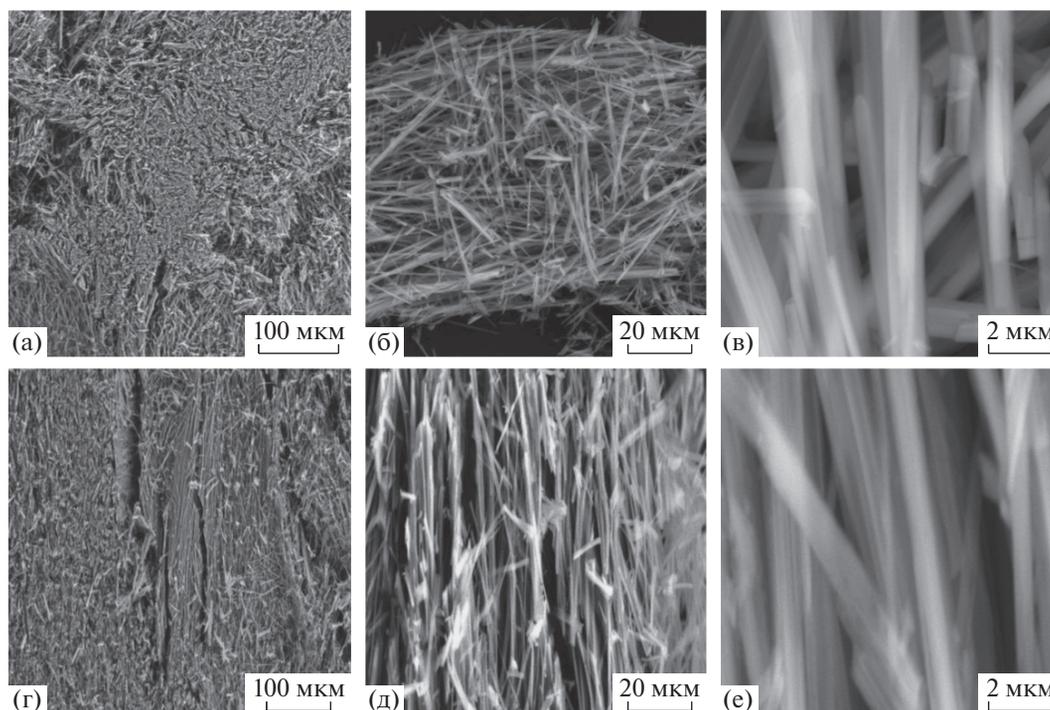


Рис. 2. СЭМ-изображение нитевидных кристаллов соединения $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ до (а–в) и после (г–е) реакции его суспензии с пероксидом водорода.

оказалась небольшой ($7 \text{ м}^2/\text{г}$) как для исходного, так и для конечного соединения.

Однако данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2) свидетельствовали о сохранении первоначальной нитевидной формы аморфного продукта после окисления кристаллов пероксидом водорода как в течение 20 ч, так и 120 ч. Существенной разницы более длительное время реакции не внесло. Образовавшиеся аморфные нити фактически представляют собой чучела нитевидных кристаллов.

Рентгеновский микроанализ (рис. 3) свидетельствует о том, что относительное содержание железа, фосфора и кислорода в нитевидных образованиях практически не изменилось, что соответствует данным элементного анализа, полученным сжиганием соединений в потоке кислорода.

Атомно-силовая микроскопия подтвердила сохранение исходной нитевидной формы продукта в процессе реакции окисления координационного соединения пероксидом водорода (рис. 4). Измерения были сделаны для пресс-таблеток, поскольку высокий рельеф не позволил выполнить их в виде порошков.

Среди множества химических реакций кристаллических соединений имеются такие, в которых можно ожидать сохранение формы кристаллов в процессе реакции. Прежде всего это взаимодействие кристаллических субстратов с газообразными реагентами: водородом, кислоро-

дом, оксидами азота, серы, аммиаком и другими. Такого рода процессы протекают в мягких условиях. Кристаллы не подвергаются механическим воздействиям или растворению. В связи с этим возможно сохранение их внешней геометрической формы. При этом становится вероятным переход как в аморфное, так и в новое кристаллическое состояние. Труднее ожидать сохранения внешней формы в гетерофазных реакциях нерастворимых кристаллических соединений (суспензий) с раствором реагента, тем более при перемешивании и нагревании. Выявлено, что геометрическая форма кристаллов в данном случае сохраняется. Необходимым условием такого рода феномена является получение в ходе реакции нерастворимого или менее растворимого, чем исходное соединение, продукта. В противном случае образующееся новое соединение растворится или потеряет первоначальную форму вследствие травления и последующего процесса перекристаллизации. Дубление поверхности должно способствовать сохранению нитевидной текстуры. Благоприятными условиями сохранения формы являются малая толщина и гибкость кристаллов, которые состоят из тонких волокон, сгруппированных в жгуты. Окисляющий реагент легко проникает в межволоконное пространство. В тело кристалла ему достаточно продиффундировать на небольшую глубину, которая оказывается достаточной для взаимодействия с основной массой

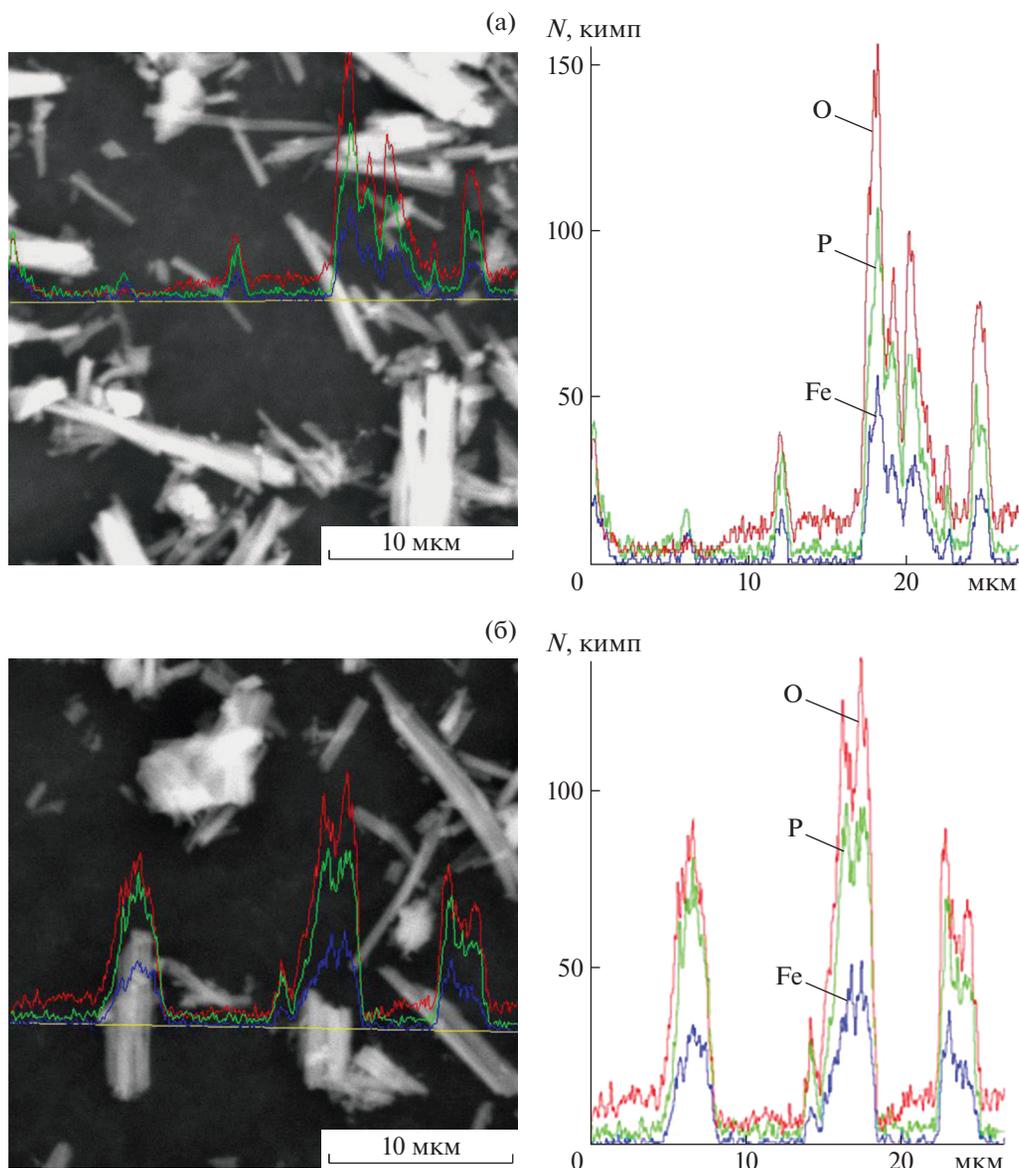


Рис. 3. Рентгеновский микроанализ (электронная микрофотография и анализ в режиме сканирования по линии) соединения $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ до (а) и после (б) реакции его суспензии с пероксидом водорода (кимп – килоимпульсы).

вещества. Возникающие при этом механические напряжения не приводят к разрушению волокон. Из анализа изображений (рис. 2), полученных методом СЭМ, следует, что реакция в водной фазе все-таки приводит к созданию некоторого нового порядка расположения жгутов и их расслоению на более тонкие образования.

Предпринятые попытки исследовать исходное соединение и продукты его окисления пероксидом водорода методом ТЭМ вызвали затруднения. Для нанесения на подложку образцы необходимо было получить в виде тонкоразмолотой водной суспензии. При измельчении на воздухе цвет исходного сухого комплекса оставался зеленым. Однако последующее добавление дистилли-

рованной воды вызвало переход окраски к бледно-серой. При хранении на дно медленно оседал слой не зеленого, а белого вещества. Нанесенные на углеродную подложку тонкие пластинки не давали картину дифракции под действием пучка электронов, т.е. они были аморфными. Исследование методом ТЭМ образца, приготовленного сухим нанесением частиц на подложку из углеродной пленки, показало, что они имеют игольчатую морфологию. В режиме микродифракции наблюдалось быстрое разрушение кристаллической структуры под действием электронного пучка при сохранении нитевидной морфологии. При введении под пучок электронов ранее не облученного участка объекта на доли секунды вспы-

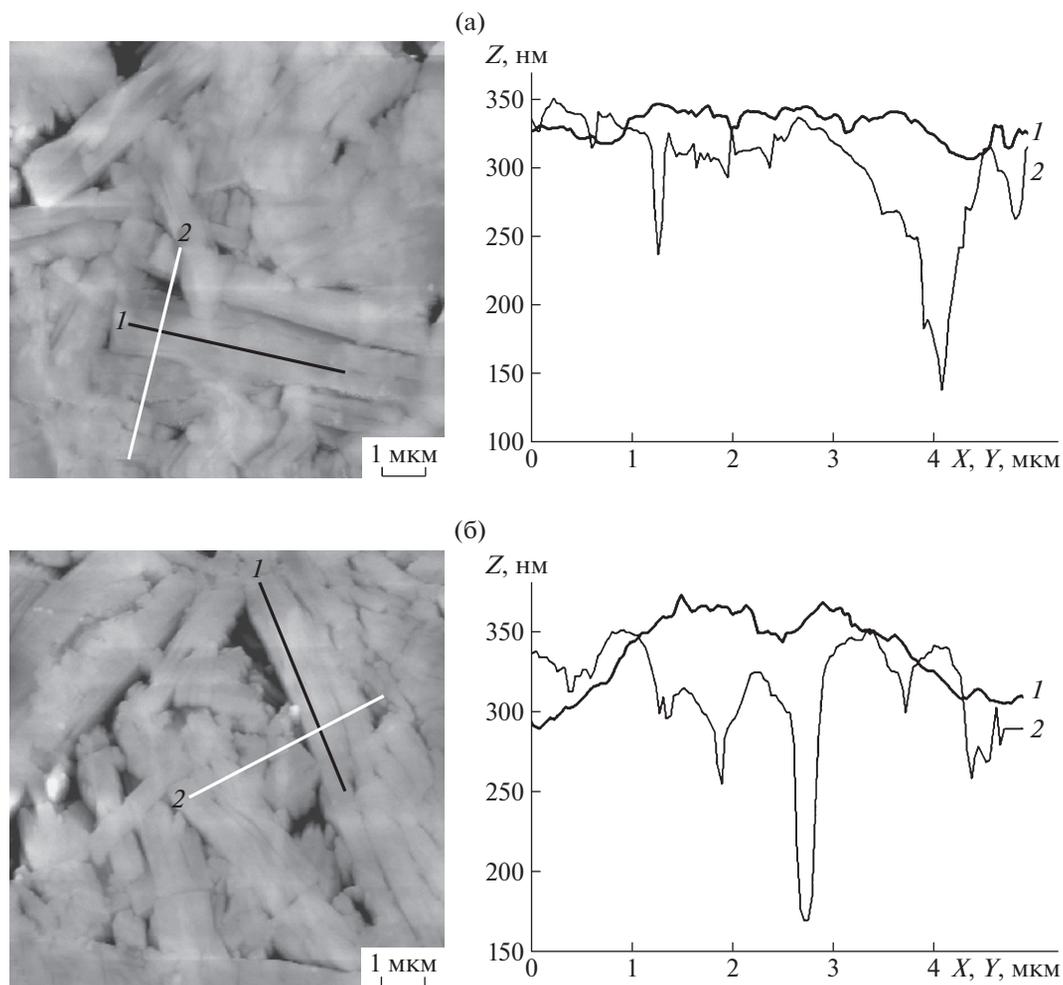


Рис. 4. АСМ-изображения нитевидных кристаллов соединения $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ до (а) и после (б) реакции его суспензии с пероксидом водорода.

хивала отчетливая точечная дифракция. Далее при неподвижном объекте дифракционные рефлексы быстро гасли. Разрушение частицы, по-видимому, объясняется быстрым выделением молекул кристаллогидратной воды.

В связи с обнаруженным эффектом были получены и исследованы методами рентгено-фазового анализа (РФА), СЭМ и перманганатометрии продукты, получающиеся из водной суспензии комплекса $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ на воздухе. Нитевидные кристаллы, не подвергнутые измельчению, медленно (за 15–20 ч) изменяли цвет от зеленого до бледно-серого. Фильтрация водной суспензии протекала очень медленно из-за самопроизвольного измельчения вещества в результате действия воды и кислорода воздуха. Большая часть продукта проникала через поры бумажного фильтра или фильтра Шотта. Высушенное или выпаренное вещество по данным порошковой рентгенографии оказалось аморфным. Выпаривание приводило к образованию тонких скрученных пластинок (че-

шук), одна сторона которых (вогнутая и обращенная вверх на воздух) была гладкая блестящая светло-желтая, а другая (выпуклая и обращенная вниз в раствор) – белая неровная и шероховатая. СЭМ-изображение такого рода чешуйки показано на рис. 5. Снимок демонстрирует полное отсутствие нитевидных (или каких-то других однонаправленных) образований. Фрактально расположенные на гладкой стороне трещины и вид разрушенных пластинок демонстрируют поведение полученного продукта как аморфного (стеклообразного) вещества. В ИК-спектре комплекса, окисленного кислородом воздуха, не происходит появления двух новых полос в области 1700–1600 см^{-1} , которые были отнесены к колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$. Интенсивность единственной полосы 1632 см^{-1} остается на уровне исходного комплекса. Это свидетельствует об отсутствии реакции свободнорадикального окисления лиганда и сшивки молекул координационного соединения. Результаты перманганатометрии показали

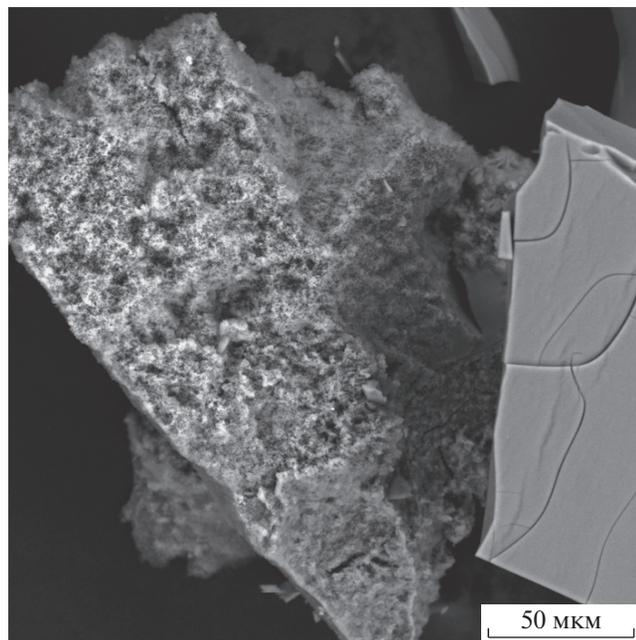


Рис. 5. СЭМ-изображение комплекса $\text{FeH}_2\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$, подвергнутого воздействию кислорода воздуха в воде и последующему выпариванию: слева нижняя шероховатая сторона, справа верхняя блестящая сторона.

80%-ное уменьшение содержания Fe(II) по сравнению с исходным соединением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от окисляющего реагента (пероксида водорода или кислорода воздуха) комплекс железа(II) подвергается аморфизации, однако его морфология может как сохраняться, так и разрушаться. Ранее наблюдали переход труднорастворимых комплексов марганца(II) [6], железа(II) [3] и кобальта(II) [7] в растворимое состояние при

обработке их водных суспензий промоторами растворимости – органическими водорастворимыми аминами. Получающиеся при этом новые координационные соединения подвергались аморфизации, которая всегда сопровождалась увеличением растворимости. Наблюдаемое в настоящей работе обратное явление (понижение растворимости под действием пероксида водорода) объясняется, по-видимому, процессами увеличения молекулярной массы комплекса за счет сшивки лигандов. Действие кислорода воздуха на нитевидные кристаллы также сопровождается аморфизацией, но сводится только к их разрушению.

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. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия. М.: Колос, 2002. 584 с.
3. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. С. 482.
4. Метелица Д.И. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1175.
5. Богуславская Л.С. // Успехи химии. 1965. Т. 34. С. 1999.
6. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2018. С. 336.
7. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Лазарев Н.М. и др. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. С. 97.