

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.666; 547.233.1; 548.232.2; 548.537; 548.58

ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ ТЕТРАГИДРАТА
ПРОТОНИРОВАННОГО БИС(1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНАТА
ЭРБИЯ В РЕАКЦИИ КАРБОНАТА ЭРБИЯ
С (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ.
ВЫДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ© 2020 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, О. В. Новикова¹, Б. И. Петров¹, Е. Н. Разов^{2,3}¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия³ Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 30.01.2019 г.

После доработки 17.02.2019 г.

Принята к публикации 20.02.2019 г.

Получающийся в реакции карбоната эрбия $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с избытком (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты $\text{CH}_3(\text{OH})\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$ (H_4L) труднорастворимый тетрагидрат протонированного бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия $\text{HEr}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ состоит из двух типов кристаллов – игольчатых и пластинчатых. Соединение медленно растворяется в водной среде при добавлении органических аминов: 2-аминоэтанола, 2-амино-2-(гидроксиэтил)пропан-1,3-диола и 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламина). Последние присоединяются к периферии молекулы комплекса, т.е. к свободным $-\text{P}(\text{O})\text{OH}$ -группам, давая фрагменты аминиевой соли $-\text{P}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_3^+\text{CH}_2-$. Первая координационная сфера комплекса не изменяется, вследствие чего энергии $f-f$ -переходов катиона Er^{3+} в электронных спектрах поглощения остаются неизменными после присоединения разных аминов – промоторов растворимости. Взаимодействие суспензии тетрагидрата протонированного бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия с эквимольными количествами аминов приводит к селективному растворению мелкодисперсных иголок и позволяет выделить в чистом виде фракцию пластинчатых кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476120020216

ВВЕДЕНИЕ

Многие соединения редкоземельных металлов (РЗМ) с органическими и фосфорорганическими кислотами не растворяются в водной среде или обладают очень малой растворимостью. Так, производные (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты $Ln\text{HL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($Ln = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; n = 5, 6$) [1] и $HLn(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($Ln = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [2] в воде не растворяются. В [3, 4] был предложен эффективный способ увеличения растворимости труднорастворимых комплексов d -элементов посредством присоединения к ним органических аминов (промоторов растворимости): 2-аминоэтанола $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 2-амино-2-(гидроксиэтил)пропан-1,3-диола $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ и 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламина) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. В настоящей работе на примере координационного соединения эрбия показано, что данный метод является эффективным и в приложении к РЗМ.

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) свидетельствуют об образовании в синтезе двух кристаллографических форм исследуемого соединения. Обработка их промоторами растворимости позволила выделить одну из форм в чистом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа. ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом (область $1400-400 \text{ см}^{-1}$) и фторированном ($4000-1400 \text{ см}^{-1}$) маслах между пластинами KBr регистрировали на ИК фурье-спектрометре ФСМ 1201. Электронные спектры поглощения (ЭСП) водных растворов измеряли на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 25. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф исследо-

вали 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. В работе использовали эрбий(III) углекислый квалификации “ч.” производства Новосибирского завода редких металлов МРТУ 6-09-4495-67, (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту $H_4L \cdot H_2O$ 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, 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламин) Sigma – Aldrich Chemie GmbH.

Получение тетрагидрата протонированного бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия. Раствор 25.67 г (1.14×10^{-1} моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты $H_4L \cdot H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды приливали к суспензии 16.8 г (2.86×10^{-2} моль) карбоната эрбия $Er_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Реакционную смесь перемешивали при нагревании до 80–90°C 20 ч, фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе и затем в сушильном шкафу при 100°C. Получено 21.5 г (3.32×10^{-2} моль, 58%) комплекса эрбия $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ в виде светлого розово-фиолетового порошка. ИК-спектр (cm^{-1}): 3461, 3271, 3190, 2722 пл, 2481, 1638, 1405, 1155, 1084, 1045, 988, 938, 911, 827, 807, 675, 652, 553, 530 пл, 464. Найдено (%): С 6.71; Н 3.40; Er 25.94; P 19.22. $C_4H_{21}O_{18}ErP_4$. Вычислено (%): С 7.41; Н 3.26; Er 25.80; P 19.10.

Реакция $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ с 2-аминоэтанолом. К суспензии 0.80 г (1.23×10^{-3} моль) $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ в 22 мл дистиллированной воды приливали при перемешивании раствор 2.86 г (4.68×10^{-2} моль) $H_2NCH_2CH_2OH$ в 20 мл воды. Смесь нагревали 15 ч при 70–80°C до полного растворения суспензии (растворение наблюдалось также при длительном – 15–17 сут – выдерживании реакционной смеси при 25°C). Раствор декантировали, упаривали, остаток сушили при 100–110°C, нагревали в вакууме до 125°C. Получено 0.90 г (1.09×10^{-3} моль, 89%) аминиевого комплекса $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2NCH_2CH_2OH$ в виде светло-коричневой массы, легко размалывающейся до порошка. ИК-спектр (cm^{-1}): 3172 ш, 2725, 2100, 1626, 1525, 1069, 1003, 958, 812, 664, 568, 473. Найдено (%): С 17.10; Н 4.94; Er 20.98; P 15.54. $C_{12}H_{41}N_4O_{18}ErP_4$. Вычислено (%): С 17.56; Н 5.03; Er 20.38; P 15.10.

Реакция $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ с 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламином). Аналогично из 1.30 г (2.00×10^{-3} моль) $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ и 2.82 г (1.90×10^{-2} моль) $H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$ получили 1.70 г (1.45×10^{-3} моль, 73%) аминиевого

комплекса $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$ коричневого цвета. ИК-спектр (cm^{-1}): 3348, 3285, 3169, 2725, 2684, 2150, 1623, 1584, 1525, 1352, 1304, 1090, 1042, 994, 958, 810, 667, 589, 565, 473. Найдено (%): С 28.22; Н 6.58; Er 14.37; P 10.79. $C_{28}H_{77}N_8O_{22}ErP_4$. Вычислено (%): 28.77; Н 6.64; Er 14.31; P 10.60.

Выделение пластинчатых кристаллов. К суспензии 1.25 г $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ (1.83×10^{-3} моль) в 10 мл H_2O прибавили раствор 0.22 г (3.65×10^{-3} моль) $H_2NCH_2CH_2OH$ в 20 мл H_2O , перемешивали 3 ч. Через 20 дней реакционную смесь фильтровали, осадок промывали водой, сушили на воздухе. Получено 0.33 г (26%) $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ в виде белой с фиолетовым оттенком чешуи. ИК-спектр (cm^{-1}): 3378, 3208, 2722, 2520, 1653, 1638, 1614, 1531, 1143, 1120, 1057, 1006, 965, 938, 887, 822, 676, 559, 476. Найдено (%): С 7.11; Н 3.69; Er 26.04; P 19.29. $C_4H_{21}O_{18}ErP_4$. Вычислено (%): С 7.41; Н 3.26; Er 25.80; P 19.10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протонированный тетрагидрат бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия $NEr(H_2L)_2 \cdot 4H_2O$ синтезировали из карбоната эрбия $Er_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$ и четырехкратного избытка (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты. Ранее данное соединение было получено [2] из хлорида эрбия. Для него сообщалась формула $NEr(H_2L)_2 \cdot 6H_2O$. Синтезированные аналогичные производные РЗМ $NM(H_2L)_2 \cdot 6H_2O$ [2] от лантана до гадолиния имели вид игольчатых кристаллов, а от тербия до лютеция – призматических кристаллов. Авторы [2] сообщали также, что $NEr(H_2L)_2 \cdot 6H_2O$ может быть получен из карбоната эрбия в виде мелких кристаллов не обозначенной формы. По данным элементного анализа синтезированное соединение содержит четыре молекулы кристаллизационной воды. Оно представляет собой светлый мелкодисперсный порошок с фиолетовым оттенком нерастворимый в воде. Известно [2], что соединения $NM(H_2L)_2 \cdot 6H_2O$ не растворяются также в этиловом спирте, уксусной кислоте, водном аммиаке, гидроокиси лития, но переходят в раствор при действии сильных минеральных кислот. Отметим, что при таком растворении строение и состав комплекса будут полностью разрушены, в растворе фактически будет присутствовать неорганическая соль эрбия. В связи с этим сделать какие-либо заключения о влиянии исходного координационного окружения катиона на электронные переходы будет невозможно. Наиболее эффективным подходом следует считать переводение комплекса в раствор за счет присоединения молекул промотора растворимости к его периферии и сохранения первой коор-

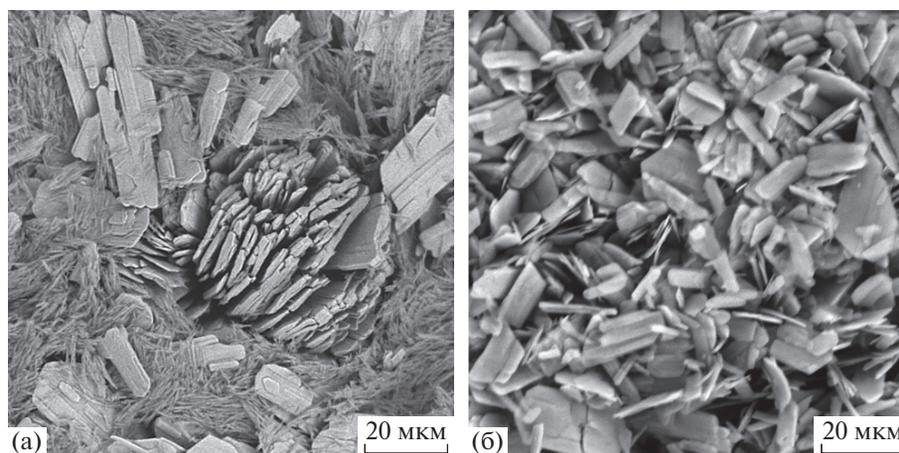


Рис. 1. СЭМ-изображение бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия до (а) и после (б) обработки 2-аминоэтанолом.

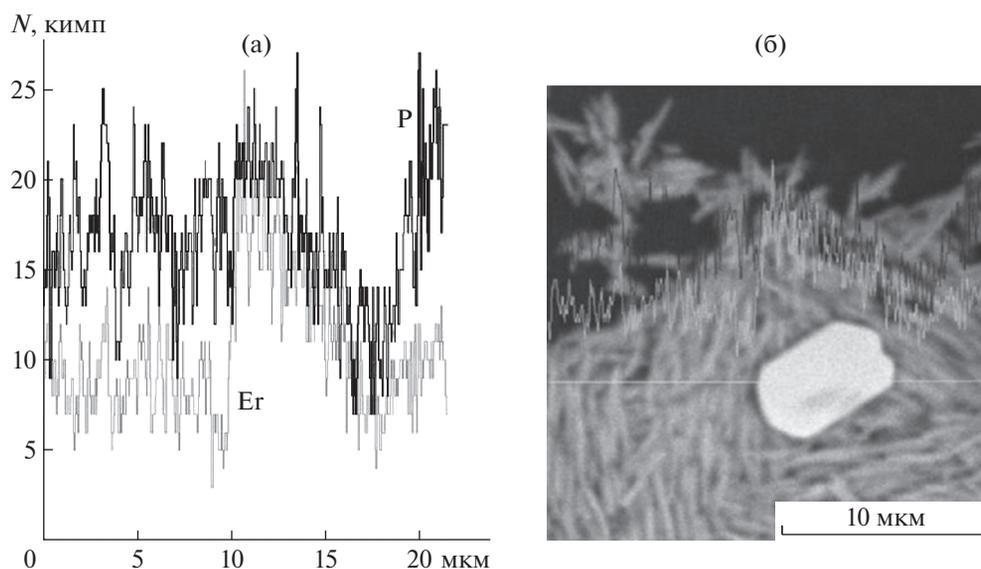


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия в режиме сканирования по линии: а – относительное содержание элементов, б – электронная микрофотография, (кимп – килоимпульсы).

динационной сферы металла. Такого рода эффект продемонстрирован в настоящей работе.

Данные СЭМ (рис. 1) показали, что получающееся в реакции карбоната эрбия с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой соединение состоит из двух форм: игольчатых и пластинчатых кристаллов.

Размеры игольчатых кристаллов: длина 2–10 мкм, толщина 0.2–0.5 мкм; пластинчатых: длина 10–40 мкм, ширина 10–20 мкм, толщина 1–2 мкм. Рентгеновский микроанализ (рис. 2) свидетельствует о более высокой вариабельности в содержании элементов на отрезках линии, проходящей через участки, заполненные иголками.

Это может, в частности, объясняться наличием примесей, сконцентрированных в местах скопления микронных частиц.

Возможность отделения более крупных и массивных пластин от мелких игл появилась после проведения реакций бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия с органическими аминами – промоторами растворимости.

Обработка водной суспензии $\text{NEr}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ органическими аминами вызывает его растворение только при длительном (10–15 ч) нагревании до 80–90°C. При этом амин следует брать в пяти-, семикратном избытке. Получающиеся растворы приобретают цвет исходного комплекса эрбия.

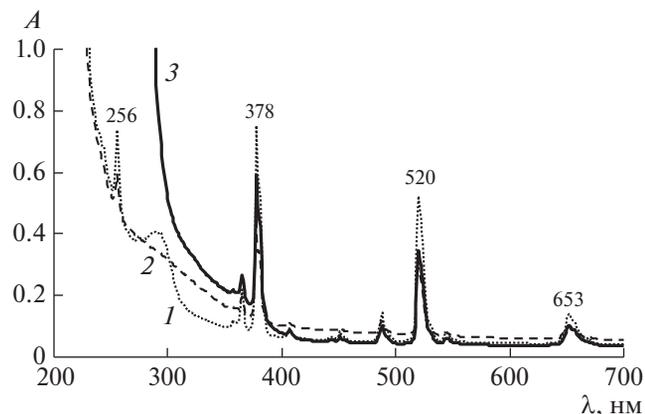
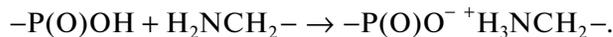


Рис. 3. ЭСП водных растворов аминиевых комплексов протонированного тетрагидрата бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия. 1 – $\text{HEr}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 2.78×10^{-2} М; 2 – $\text{HEr}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot n\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, 1.6×10^{-2} М; 3 – $\text{HEr}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 4.75×10^{-2} М.

На рис. 3 представлены их электронные спектры поглощения.

Спектры являются типичными для координационных соединений эрбия [5] и содержат ряд узких полос $f-f$ -переходов в катионе Er^{3+} 256 ($^4\text{I}_{15/2} - ^4\text{D}_{7/2}$), 378 ($^4\text{I}_{15/2} - ^4\text{G}_{11/2}$), 520 ($^4\text{I}_{15/2} - ^2\text{H}_{11/2}$), 653 ($^4\text{I}_{15/2} - ^4\text{F}_{9/2}$) нм. При наличии сверхчувствитель-

ных переходов вид спектра должен изменяться в зависимости от лиганда. Спектры трех комплексов имеют идентичный вид (рис. 3). Это свидетельствует о том, что первая координационная сфера катиона не изменяется. Такое возможно, когда дополнительный аминный лиганд присоединяется не к катиону металла, а к свободным кислотным группам фосфоновой кислоты.



В молекуле исходного комплекса имеется пять таких групп. Проведение реакции с 2-аминоэтанолом в соотношении 1 : 4 вызвало присоединение четырех молекул амина и образование соединения состава $\text{HEr}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Взаимодействие с 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламин)ом 1 : 10 привело к присоединению четырех молекул и получению производного состава $\text{HEr}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. В ИК-спектрах это выражается усилением широкого бесструктурного поглощения в области 2500–2200 cm^{-1} , относимого к положительно заряженной аминной группе. Острая одиночная полоса средней интенсивности 1638 cm^{-1} ($\delta(\text{H}_2\text{O})$) замещается на две полосы 1626, 1525 cm^{-1} , которые следует отнести к деформационным колебаниям связей N–H во фрагменте $^+\text{H}_3\text{NCH}_2-$.

Медленное растворение и необходимость использования избытка амина позволили предположить, что в случае эквивалентного соотношения компонентов или небольшого избытка амина

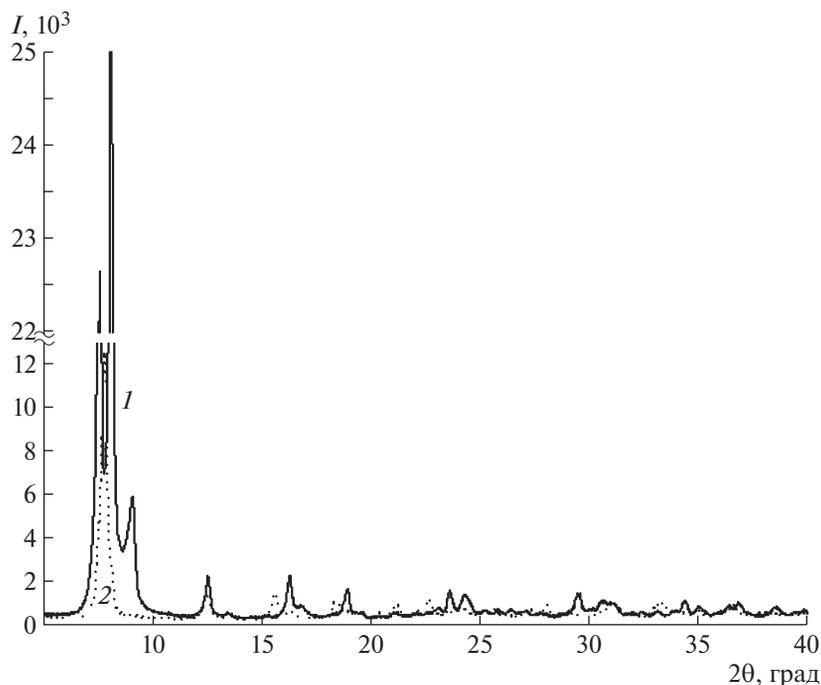


Рис. 4. РФА смеси кристаллов после синтеза (1) и чистых пластинчатых кристаллов (2).

прежде всего подвергнется растворению мелко-дисперсная игольчатая форма. В связи с исчерпанием промотора растворимости процесс будет остановлен и в первоначальной смеси останутся только более крупные пластинки. Для проверки этого предположения были проведены реакции бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия с 2-аминоэтанолом и 2,2'-(этилидендиокси)бис(этиламин) в соотношении 1 : 1 и 1 : 2. Полного растворения комплекса не наблюдалось ни в одном случае. Наименьшее количество осадка получалось в эксперименте с двукратным мольным избытком дифункционального амина $H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$. Не растворившуюся часть многократно промывали дистиллированной водой для исключения примеси аминового соединения. Анализ СЭМ-изображений бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната эрбия до и после обработки 2-аминоэтанолом (рис. 1) показал, что в результате реакции с промотором растворимости произошла очистка пластинчатых кристаллов от игольчатых.

Дифрактограммы смеси после синтеза и чистых пластинчатых кристаллов (рис. 4) существенно различаются. Большое количество отражений в спектре смеси свидетельствует о наличии в ней двух или более кристаллографических форм.

ИК-спектры в целом идентичны, но в спектре очищенного соединения отсутствуют полосы поглощения 1405, 1084, 911, 807, 652 cm^{-1} , обуслов-

ленные наличием примесей. Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что элементный состав различается незначительно. Полученное в результате синтеза соединение содержит примеси, заметно занижающие содержание углерода.

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. Храмов В.П., Кольцов А.А. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 2947.
2. Афонин Е.Г., Печурова Н.И. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 1021.
3. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. Патент РФ 2015110362/04 (016255).
4. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И. и др. // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. С. 822. 10. 1134/S1070363215050199.
5. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 254 с.