

УДК 543.442.2; 543.442.3; 543.51; 546.47; 547.333.4; 547.466

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОЦИНКАТОВ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНИИ И ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНИИ

© 2024 г. В. В. Семенов^{1,*}, Н. В. Золотарева¹, Н. М. Лазарев¹, Б. И. Петров¹,
Т. И. Лопатина¹, Е. Н. Разов²

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики РАН”, Нижний Новгород, Россия

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

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 13.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Тригидрат триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) синтезировали взаимодействием оксида цинка с этилендиаминтетрауксусной кислотой и затем с ее триэтилендиаминиевой или тетраметилэтилендиаминиевой солями. Полученные соединения выделяются из водного или органических растворов в виде нитевидных, кубических и пирамидальных кристаллов, которые охарактеризованы методами элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

DOI: 10.31857/S0023476124050058, EDN: ZDNGLI

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения цинка с промышленными комплексами используются в качестве эффективных ингибиторов солеотложений и коррозии стали [1, 2]. Морфология отлагающихся из растворов пленок определяет, в частности, механические свойства покрытия. Оптическая и сканирующая электронная микроскопия – важные методы изучения их качества. Микроскопические методы необходимы для изучения таких процессов, как контроль выщелачивания цинка, свинца, железа и кадмия [3] из минерала гемиморфита, извлечение цинка из почвы [4] и промышленных растворов [5] посредством комплексования и отложения на оксидах и гидроксидах марганца, железа и кальция.

Координационные соединения марганца(II), железа(II) и (III), кобальта(II) и цинка(II) с промышленными комплексами (нитрилотриуксусной (НТА), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА), (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновой (НТФ) кислотами) часто выделяются из пересыщенных растворов в виде игольчатых и нитевидных кристаллов (вискеров), упакованных в листы [6]. Невысокая растворимость в водной среде не позволяет использовать их в качестве лекарственных препаратов в медицине и в качестве растворимых микроудобрений в сельском хозяйстве. Для перевода

синтезированных малорастворимых соединений в раствор используется обработка вискером аминами. Получающиеся аминопроизводные чаще всего подвергаются аморфизации, но иногда снова выделяются в виде нитей и длинных игл. На примере комплекса эрбия(III) с ОЭДФ продемонстрирована [7] возможность очистки массивных кристаллов от вискером за счет эффекта более быстрого растворения в водной среде. Необычное явление аморфизации при сохранении формы нитевидных кристаллов обнаружено на примере (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната железа(II), обработанного пероксидом водорода [8].

В настоящей работе описано образование кристаллов различной морфологии при осаждении тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получающихся в результате взаимодействия оксида цинка с этилендиаминтетрауксусной кислотой и затем с ее аминиевыми солями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле между пластинами КВг регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201.

Элементный анализ выполнен на автоматическом элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar Analysensysteme GmbH) в конфигурации CHNS, газ-носитель – гелий марки 6.0. Рентгеновский фазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, термогравиметрический анализ (ТГА) – на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3 + (METTLER TOLEDO), скорость нагрева составляла 5°C/мин, скорость подачи аргона – 20 мл/мин. Измерения проводили в температурном интервале от +25 до +500°C.

Для регистрации масс-спектров соединений использовали хромато-масс-спектрометр Trace GC Ultra/Polaris Q (Thermo Electron Corporation, США), оснащенный системой прямого ввода, масс-анализатор – ионная ловушка. Масс-спектры в режиме положительных ионов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 50–700. Температура образца изменялась по следующей программе: мгновенный нагрев до 50°C, изотерма в течение 1 мин, нагрев со скоростью 100°C/мин⁻¹ до 450°C. Температура ионного источника составляла 230°C.

Электронная микроскопия выполнена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) 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 и обратнорассеянных электронов.

В работе использовали триэтилендиамин (диазобисцикло-2,2,2-октан гидрат, ДАБКО), тетраметилэтилендиамин (ТМЕДА, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), динатриевую соль ЭДТА (Трилон-Б) квалификации “ч” ГОСТ 10652-73 (АО “Химреактив”, Н. Новгород), ЭДТА получали обработкой динатриевой соли соляной кислотой.

Тригидрат триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, I) синтезировали следующим образом. Смешивали и растирали в ступке 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 0.94 г (1.15×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 20 мл H₂O при перемешивании. Через 1.5 ч к реакционной смеси приливали раствор, полученный из 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 1.50 г (1.15×10^{-2} моль) ДАБКО в 10 мл H₂O. Смесь перемешивали 1 ч, фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили при 110°C. Получили 4.80 г (9.20×10^{-3} моль, 80%) соединения I в виде твердой массы, размалываемой до белого порошка.

ИК-спектр: 3363, 3208, 2561, 2457, 2314, 1974, 1700, 1596, 1435, 1396, 1346, 1322, 1307, 1262, 1247, 1215, 1176, 1110, 1054, 1003, 973, 929, 857, 810, 759, 723, 646, 613, 589, 524, 464 см⁻¹.

Элементный анализ. Найдено: С – 37.10, Н – 6.07, N – 10.76 мас. % C₁₆H₃₂N₄O₁₁Zn. Вычислено: С – 36.83, Н – 6.18, N – 10.74 мас. %. Мелкие шарики из слипшихся нитевидных кристаллов (“ежи”) выпадали из пересыщенного водного раствора.

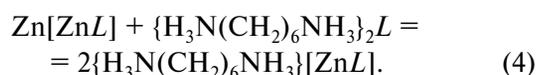
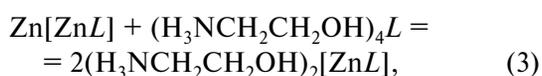
Дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, II) синтезировали по следующей методике. Смешивали и растирали в ступке 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 0.94 г (1.15×10^{-2} моль) ZnO. Полученный белый порошок присыпали к 20 мл H₂O при перемешивании. Через 1.5 ч к реакционной смеси приливали раствор тетраметилэтилендиаминиевой соли ЭДТА ($[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{L}$), полученной из 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 1.34 г (1.15×10^{-2} моль) ТМЕДА в 10 мл H₂O. Смесь перемешивали 1 ч, фильтровали, фильтрат упаривали, остаток сушили на воздухе при 110°C и затем нагревали в вакууме до 175°C. Получили 4.77 г (9.39×10^{-3} моль, 81%) соединения II в виде белой пемзы, размалываемой до белого гигроскопического порошка, нерастворяющегося в ацетоне, диоксане, этилацетате, плохо растворяющегося в метаноле и ацетонитриле. Кристаллы для микроскопии получали из горячих растворов в MeOH и CH₃CN.

ИК-спектр: 3413, 3294 пл, 2722, 2691, 2624, 2466, 1709 пл, 1599, 1462, 1390, 1325, 1307, 1277, 1218, 1110, 1000, 973, 917, 860, 723, 649, 592, 518, 464 см⁻¹.

Элементный анализ. Найдено: С – 37.43, Н – 6.80, N – 10.87 мас. % C₁₆H₃₄N₄O₁₀Zn. Вычислено: С – 37.84, Н – 6.75, N – 11.03 мас. %.

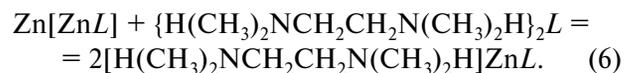
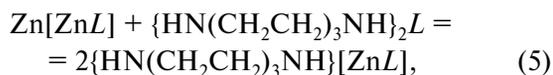
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы двухвалентных металлов $M[ML] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$, получают [9] взаимодействием суспензий их оксидов и карбонатов с ЭДТА. Соединения отличаются малой растворимостью в водной среде. Для цинка она составляет только 0.039 моль/л. Производное цинка $\text{Zn}[\text{ZnL}]$ взаимодействует [10] с тетранатриевой, тетракалиевой, тетрааммониевой, моноэтаноламиниевой и гексаметилен-1,6-диаминиевой солями ЭДТА, давая растворимые этилендиаминтетраацетатоцинкаты:



Производные $\text{Na}_2[\text{ZnL}]$, $\text{K}_2[\text{ZnL}]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnL}]$, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2[\text{ZnL}]$, $\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3\}[\text{ZnL}]$ имеют высокую растворимость и выделяются из

водных растворов в виде порошкообразных аморфных или мелкокристаллических продуктов. Иначе ведут себя тригидрат триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинкат (I) и дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинкат (II):



Из пересыщенных водных растворов они выделяют-ся в виде различно упакованных нитевидных кристаллов или микрокристаллов кубической формы.

Соединение I выпадает в виде мелких ошети-нившихся шариков (рис. 1а). На поверхности шара присутствуют участки с заметно различающейся

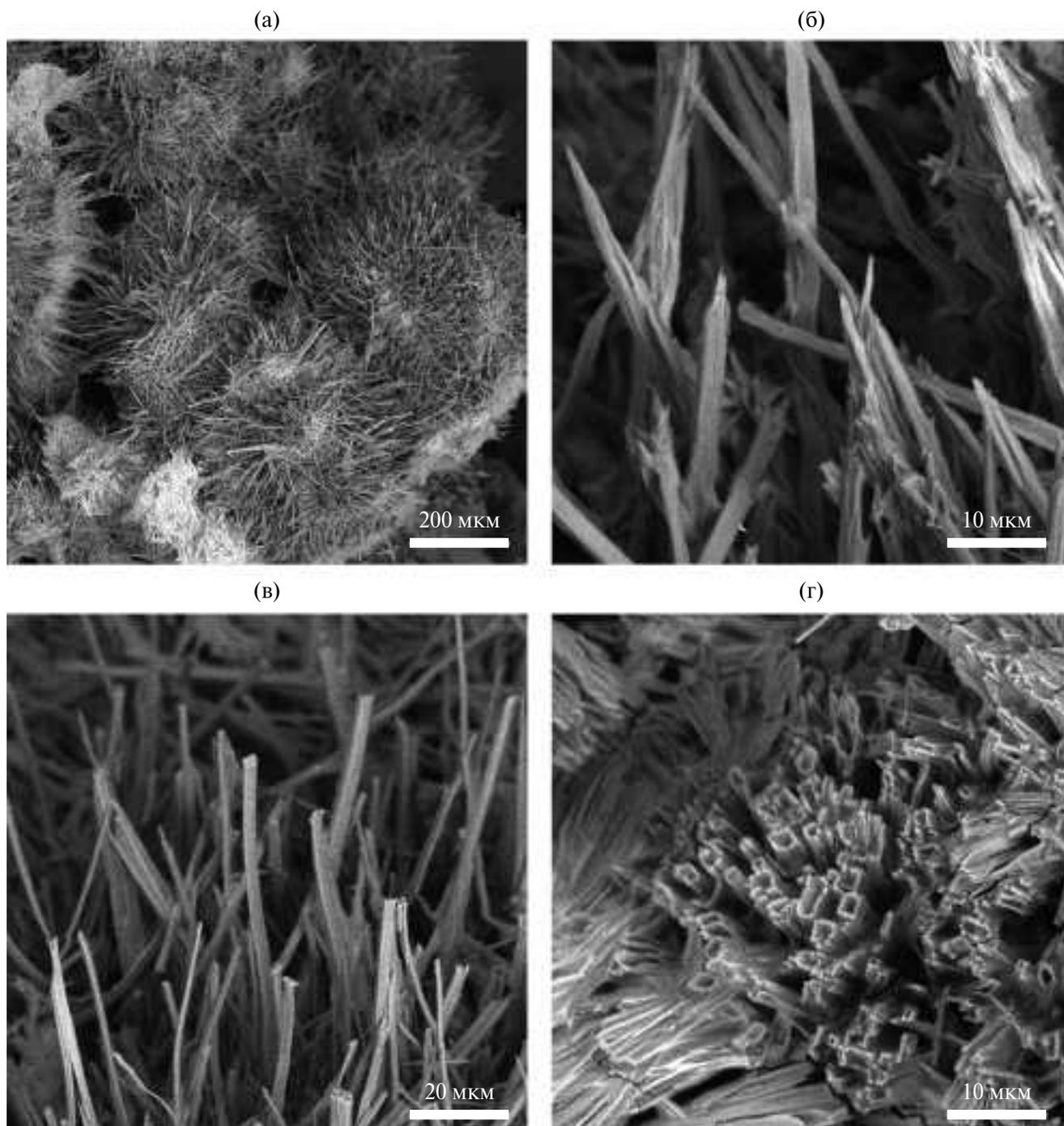


Рис. 1. СЭМ-изображение нитевидных кристаллов тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I): а – шарики, б – иглы острые, в – отрезки нитей, г – трубки.

морфологией. Окончания игл (или коротких отрезков нитей) могут иметь заостренную (рис. 1б) или тупую форму (рис. 1в). Размеры этих образований в сечении составляют от 0.5 до 4 мкм, длиной до 60 мкм. Длинные нити слабо изогнуты. Плотнупакованные сечения размером 1–3 мкм представлены на рис. 1г. Пучки плотноупакованных трубок располагаются хаотично друг относительно друга.

Соединение II кристаллизуется из метанола в виде беспорядочно расположенных прямых отрезков нитей длиной до 70 мкм и толщиной 1.0–1.5 мкм (рис. 2а, 2б). Из ацетонитрила выпадают кристаллы кубической и пирамидальной форм с длиной грани 3–6 мкм (рис. 2в, 2г). Фракция, формирующаяся в ацетонитриле, имеет небольшую примесь нитевидных кристаллов, характерных для

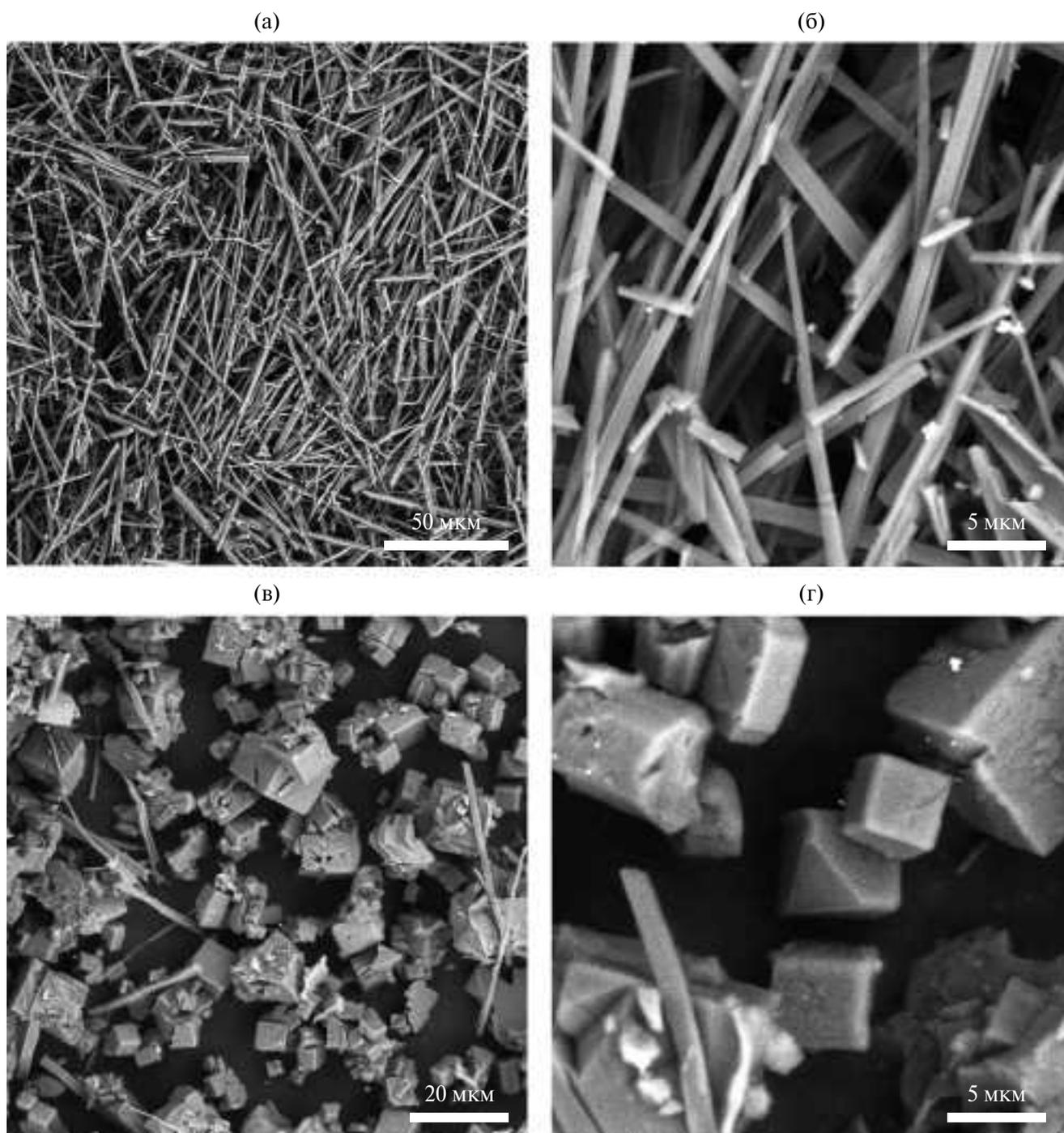


Рис. 2. СЭМ-изображение кристаллов дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2]ZnL \cdot 2H_2O$ (II), выпадающих из метанола (а, б) и ацетонитрила (в, г).

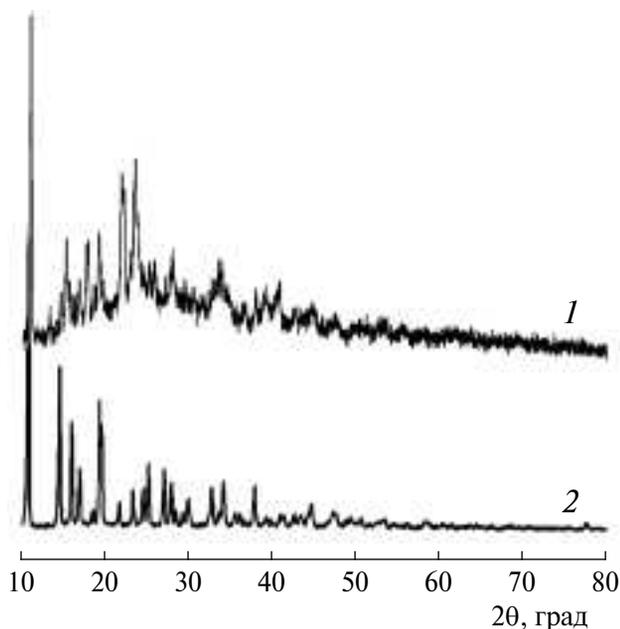


Рис. 3. Дифрактограммы кристаллов тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинка $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), сформированных в метиловом спирте (1) и в ацетонитриле (2).

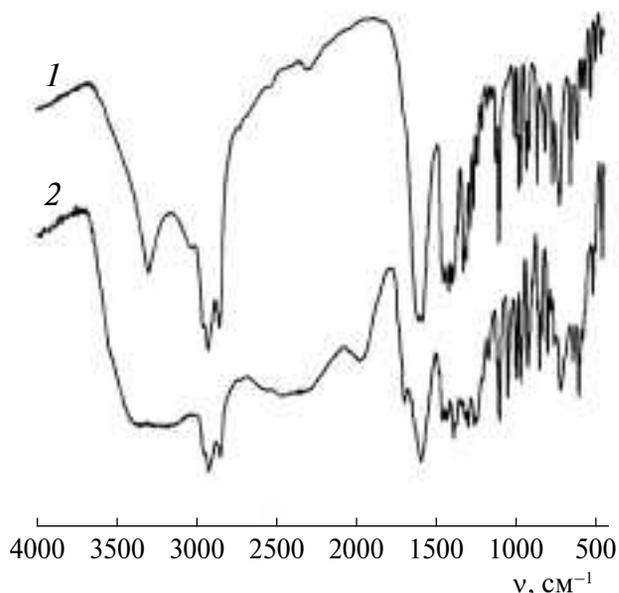


Рис. 4. ИК-спектры гексагидрата этилендиаминтетраацетата цинка $\text{Zn}[\text{ZnL}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинка $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I) (2).

метанола. Рентгенофазовый анализ показывает, что из ацетонитрила выпадают более совершенные и чистые кристаллы (рис. 3, кривая 2). Нитевидные кристаллы имеют заметную примесь аморфной фазы (рис. 3, кривая 1).

Присоединение аминиевой соли ЭДТА к комплексу цинка $\text{Zn}[\text{ZnL}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кардинальным образом изменяет вид его ИК-спектра (рис. 4). Узкая полоса поглощения связей О–Н координационно связанных молекул воды при 3300 см^{-1} перекрывается очень широкой плохо структурированной полосой, простирающейся от 3400 до 2200 см^{-1} и происходящей от валентных колебаний связей О–Н (H_2O) и N–H аминиевого катиона. Известно [11], что полосы деформационных колебаний N–H в третичных аминах при $1620\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ очень слабые. В связи с этим присоединение аминиевой соли оказывает незначительное влияние на поглощение карбоксилатного аниона COO^- в области $1610\text{--}1580\text{ см}^{-1}$.

Масс-спектры соединений I и II оказались полностью идентичными между собой и между ранее измеренными спектрами [12] аналогичных соединений с другими аминами. Абсолютное совпадение спектров возможно в том случае, когда в результате электронной бомбардировки положительно заряженная часть комплекса превращается в нейтральную молекулу и не регистрируется. Ионизации с получением положительно заряженных осколков подвергается «ядро», одинаковое для всего ряда соединений, т.е. $[\text{ZnL}]^{2+}$, вследствие чего и

наблюдается практически полное совпадение спектров исследованных комплексов.

На рис. 5 представлены данные ТГА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) соединений I и II. При нагревании до 600°C комплекс I теряет 68% массы. Первая стадия (-8% , 110°C) соответствует потере трех молекул воды. До 250°C комплекс проявляет относительную устойчивость, после чего разлагается на две приблизительно равные ступени (-25 и -26%), следующие одна за другой: $290\text{--}350$ и $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Кривая ДСК указывает на отсутствие каких-либо фазовых превращений.

Термическое разложение производного ТМЕДА протекает в четыре стадии. Подъем температуры до 100°C вызывает удаление H_2O (-8%). Разложение основы кристаллов начинается с 200°C и осуществляется в три постепенно увеличивающиеся ступени -12 , -22 , -24% , располагающиеся в интервалах $200\text{--}250$, $280\text{--}330$, $350\text{--}390^\circ\text{C}$. Кривая дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) (в потоке аргона) показывает, что первая стадия разложения основы $200\text{--}250^\circ\text{C}$, в свою очередь, протекает неравномерно и имеет три максимума. Третий эндотермический пик на кривой ДСК свидетельствует о том, что на разложение в интервале температур $280\text{--}330^\circ\text{C}$ тратится больше тепловой энергии, чем на две другие стадии $200\text{--}250$ и $350\text{--}390^\circ\text{C}$. В то же время на удаление воды требуется приблизительно столько же тепла. Уход вверх кривой ДСК после 400°C свидетельствует о том, что разложение протекает не с поглощением, а с выделением

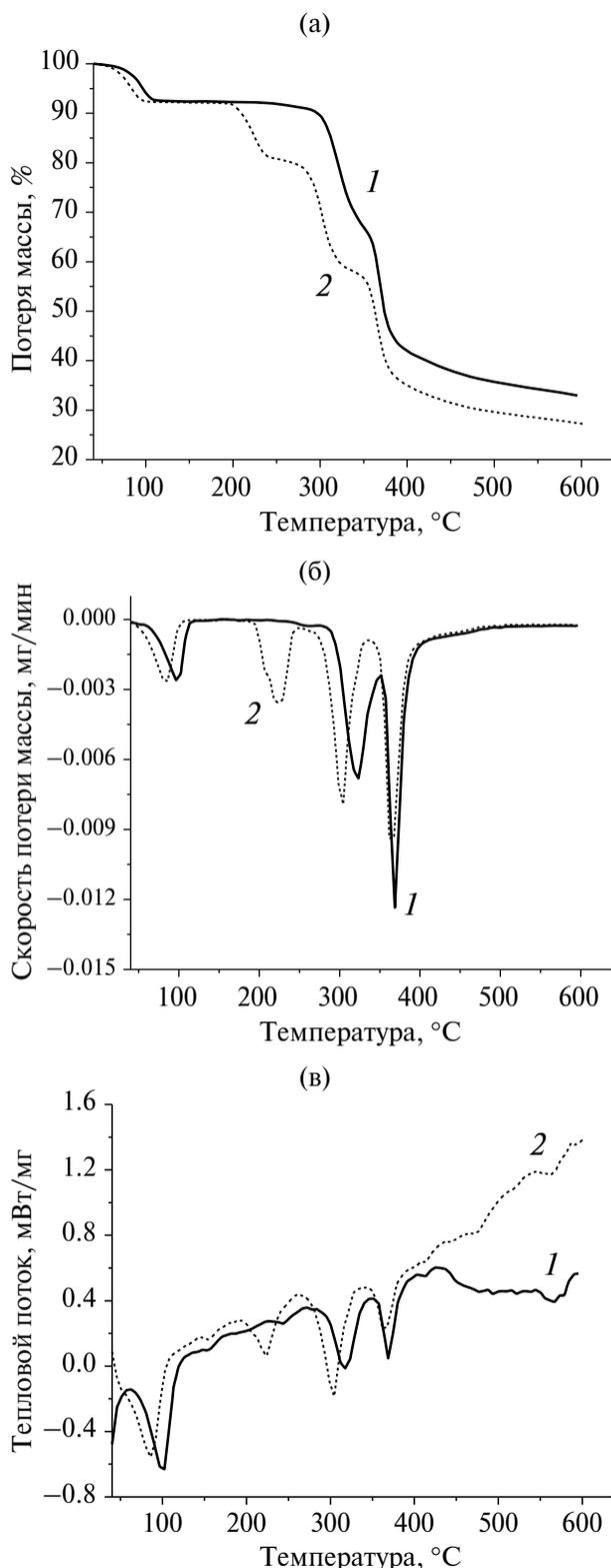


Рис. 5. Зависимости потери массы от температуры (а – ТГА, б – ДТГ) и кривые ДСК (в) кристаллов тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) и дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2).

тепла. Исходя из общих потерь массы соединения II (–73%) следует признать термически менее устойчивым по сравнению с I (–68%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Этилендиаминтетраацетатоцинкаты натрия, калия, аммония, моноэтаноламина и гексаметилендиаминия выпадают из водных растворов в виде порошкообразных аморфных или мелкокристаллических продуктов. В отличие от этого производные триэтилендиамина $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ и тетраметилэтилендиамина $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ кристаллизуются в виде нитевидных кристаллов различной морфологии.

На примере тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката показано, что замена растворителя (метанола на ацетонитрил) приводит к образованию кристаллов кубической и пирамидальной форм, а формирование нитевидных кристаллов в метаноле сопровождается образованием аморфной фазы. Соединения теряют до 73% массы при нагревании до 600°C.

Исследования выполнены в рамках госзадания (Тема № FFSE-2023-0005 “Органические, элементоорганические и координационные соединения – компоненты материалов для современных наукоемких технологий”, рег. № 123031000051-4) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (грант Минобрнауки РФ “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670). При выполнении работы использовались приборы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра “Физика твердотельных наноструктур”. Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2024–2026 гг. FFUF-2024-0031 № НИОКТР 1023032800130-3-2.3.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 71.
<https://doi.org/10.1134/S1063774513050118>
2. Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С. // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. С. S111. UDC548.545:532.785.
3. Rao S., Zhang D., Yang T. et al. // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 508.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.012>
4. Collins R.N., Merrington G., McLaughlin M.J., Knudsen C. // Environ. Toxicol. Chem. 2002. V. 21. P. 1940.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620210923>

5. *Woitke P., Henrion G.* // Acta Hydrochimica Hydrobiologica. 1991. V. 19. P. 85.
<https://doi.org/10.1002/ahch.19910190111>.
6. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 6. С. 1231.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3524-0>
7. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 235.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120020216>.
8. *Семенов В.В., Новикова О.В., Золотарева Н.В. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. С. 56.
<https://doi.org/10.1134/S002347612001021X>
9. *Леонтьева М.В., Дятлова Н.М.* // Координац. химия. 1990. Т. 16. С. 823.
10. *Фридман А.Я., Леонтьева М.В., Дятлова Н.М.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. С. 736.
11. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* Спектротрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
12. *Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В. и др.* // Координац. химия. 2023. Т. 49. С. 205.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X22600436>

CRYSTALS MORPHOLOGY OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETATOZINCATE TRIETHYLENEDIAMINIUM AND TETRAMETHYLETHYLENEDIAMINIUM

© 2024 V. V. Semenov^{a,*}, N. V. Zolotareva^a, N. M. Lazarev^a,
B. I. Petrov^a, T. I. Lopatina^a, E. N. Razov^b

^a*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 603950 Nizhny Novgorod, Russia*

^b*Institute for Mechanical Engineering Problems, Russian Academy of Sciences, 603024 Nizhny Novgorod, Russia*

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

Abstract. Trimethylenediamine ethylenediaminetetraacetate zincate trihydrate $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{ZnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and tetramethylethylenediamine ethylenediaminetetraacetate zincate dihydrate $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized by reacting zinc oxide with ethylenediaminetetraacetic acid (H_4L) and then with its triethylenediamine or tetramethylethylenediamine salts. The resulting compounds precipitate from aqueous or organic solvents in the form of thread-like, cubic and pyramidal crystals, which are characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy, IR spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry.

Keywords: zinc, ethylenediaminetetraacetic acid, triethylenediamine, tetramethylethylenediamine