КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 5, с. 795–801

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОЦИНКАТОВ ТРИЭТИЛЕНДИАМИНИЯ И ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНИЯ

© 2024 г. В. В. Семенов[1,*], Н. В. Золотарева[1], Н. М. Лазарев[1], Б. И. Петров[1], Т. И. Лопатина[1], Е. Н. Разов[2]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
[2]Институт 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 ($[HN(CH_2CH_2)_3NH]ZnL \cdot 3H_2O$) и дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[H(CH_3)_2N\text{-}CH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL \cdot 2H_2O$) синтезировали взаимодействием оксида цинка с этилендиаминтетрауксусной кислотой и затем с ее триэтилендиаминиевой или тетраметилэтилендиаминиевой солями. Полученные соединения выделяются из водного или органических растворителей 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 комплексонами 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 комплексонами (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 переведения синтезированных малорастворимых соединений в раствор используется обработка вискеров 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 вискеров 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 ($[HN(CH_2CH_2)_3NH]ZnL \cdot 3H_2O$) и дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL \cdot 2H_2O$, 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 KBr 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 (диазобицикло-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 ($[HN(CH_2CH_2)_3NH]Zn\mathit{L} \cdot 3H_2O$, **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 H_2O 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 H_2O. 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, размалывающейся 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: C – 37.10, H – 6.07, N – 10.76 мас. %. $C_{16}H_{32}N_4O_{11}Zn$. Вычислено: C – 36.83, H – 6.18, N – 10.74 мас. %. Мелкие шарики из слипшихся нитевидных кристаллов (“ежи”) выпадали из пересыщенного водного раствора.

Дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката ($[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]Zn\mathit{L} \cdot 2H_2O$, **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 H_2O при перемешивании. Через 1.5 ч к реакционной смеси приливали раствор тетраметилэтилендиаминиевой соли ЭДТА ($[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]_2\mathit{L}$), полученной из 1.67 г (5.76×10^{-3} моль) ЭДТА и 1.34 г (1.15×10^{-2} моль) ТМЕДА в 10 мл H_2O. 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, размалывающейся до белого гигроскопичного порошка, не растворяющегося в ацетоне, диоксане, этилацетате, плохо растворяющегося в метаноле и ацетонитриле. Кристаллы для микроскопии получали из горячих растворов в *Me*OH и CH_3CN.

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: C – 37.43, H – 6.80, N – 10.87 мас. %. $C_{16}H_{34}N_4O_{10}Zn$. Вычислено: C – 37.84, H – 6.75, N – 11.03 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы двухвалентных металлов $\mathit{M}[\mathit{ML}] \cdot n H_2O$, M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, 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 $Zn[Zn\mathit{L}]$ взаимодействует [10] с тетранатриевой, тетракалиевой, тетрааммониевой, моноэтаноламиниевой и гексаметилен-1,6-диаминиевой солями ЭДТА, давая растворимые этилендиаминтетраацетатоцинкаты:

$$2ZnO + H_4\mathit{L} = Zn[Zn\mathit{L}] + 2H_2O, \quad (1)$$

$$Zn[Zn\mathit{L}] + Na_4\mathit{L} = 2Na_2[Zn\mathit{L}], \quad (2)$$

$$Zn[Zn\mathit{L}] + (H_3NCH_2CH_2OH)_4\mathit{L} = 2(H_3NCH_2CH_2OH)_2[Zn\mathit{L}], \quad (3)$$

$$Zn[Zn\mathit{L}] + \{H_3N(CH_2)_6NH_3\}_2\mathit{L} = 2\{H_3N(CH_2)_6NH_3\}[Zn\mathit{L}]. \quad (4)$$

Производные $Na_2[Zn\mathit{L}]$, $K_2[Zn\mathit{L}]$, $(NH_4)_2[Zn\mathit{L}]$, $(H_3NCH_2CH_2OH)_2[Zn\mathit{L}]$, $\{H_3N(CH_2)_6NH_3\}[Zn\mathit{L}]$ 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**):

$$Zn[ZnL] + \{HN(CH_2CH_2)_3NH\}_2L = 2\{HN(CH_2CH_2)_3NH\}[ZnL], \quad (5)$$

$$Zn[ZnL] + \{H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H\}_2L = 2[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL. \quad (6)$$

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

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

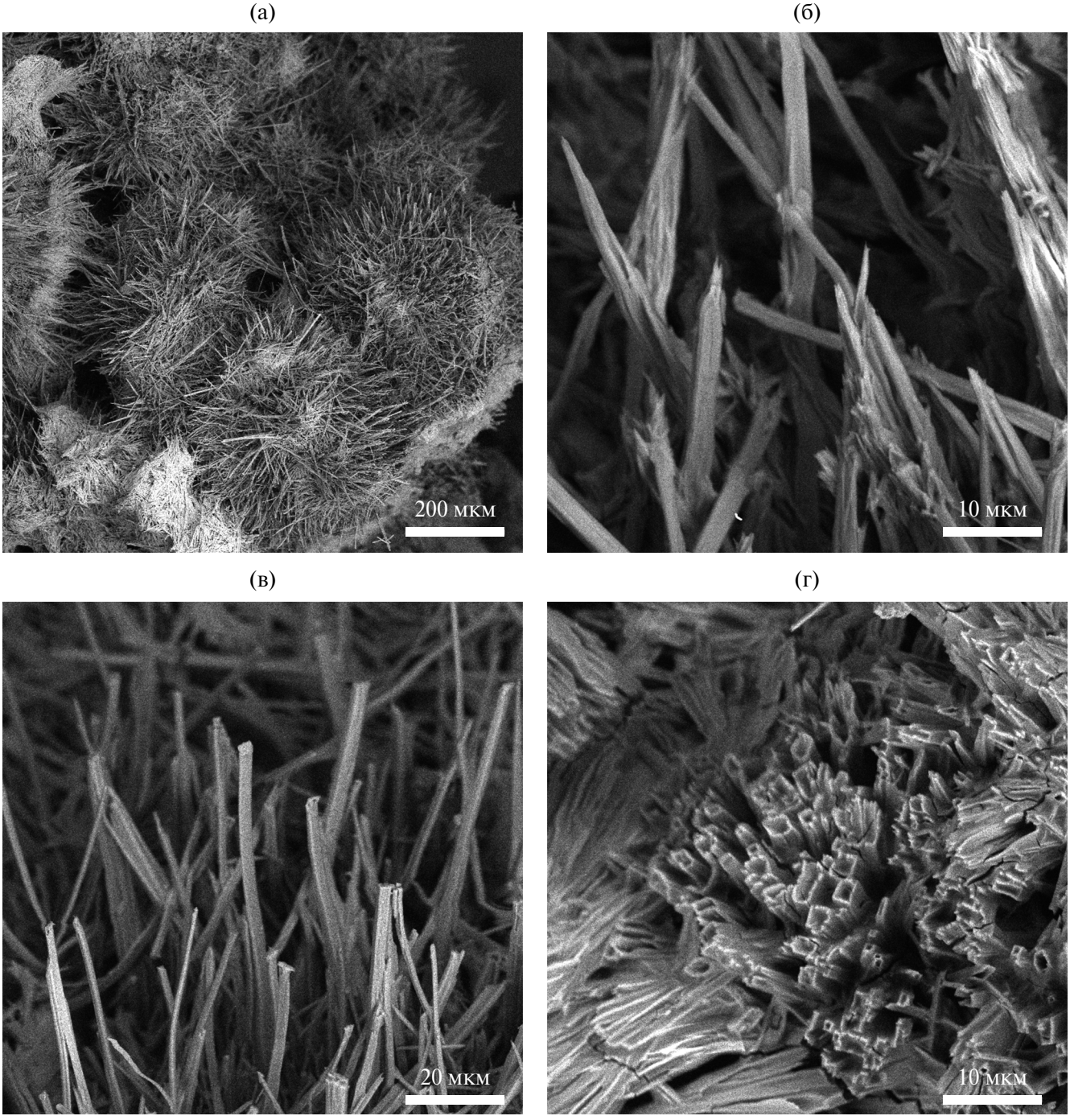

Рис. 1. СЭМ-изображение нитевидных кристаллов тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[HN(CH_2CH_2)_3NH]ZnL\cdot 3H_2O$ (**I**): а – шарики, б – иглы острые, в – отрезки нитей, г – трубки.

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. Плотноупакованные 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

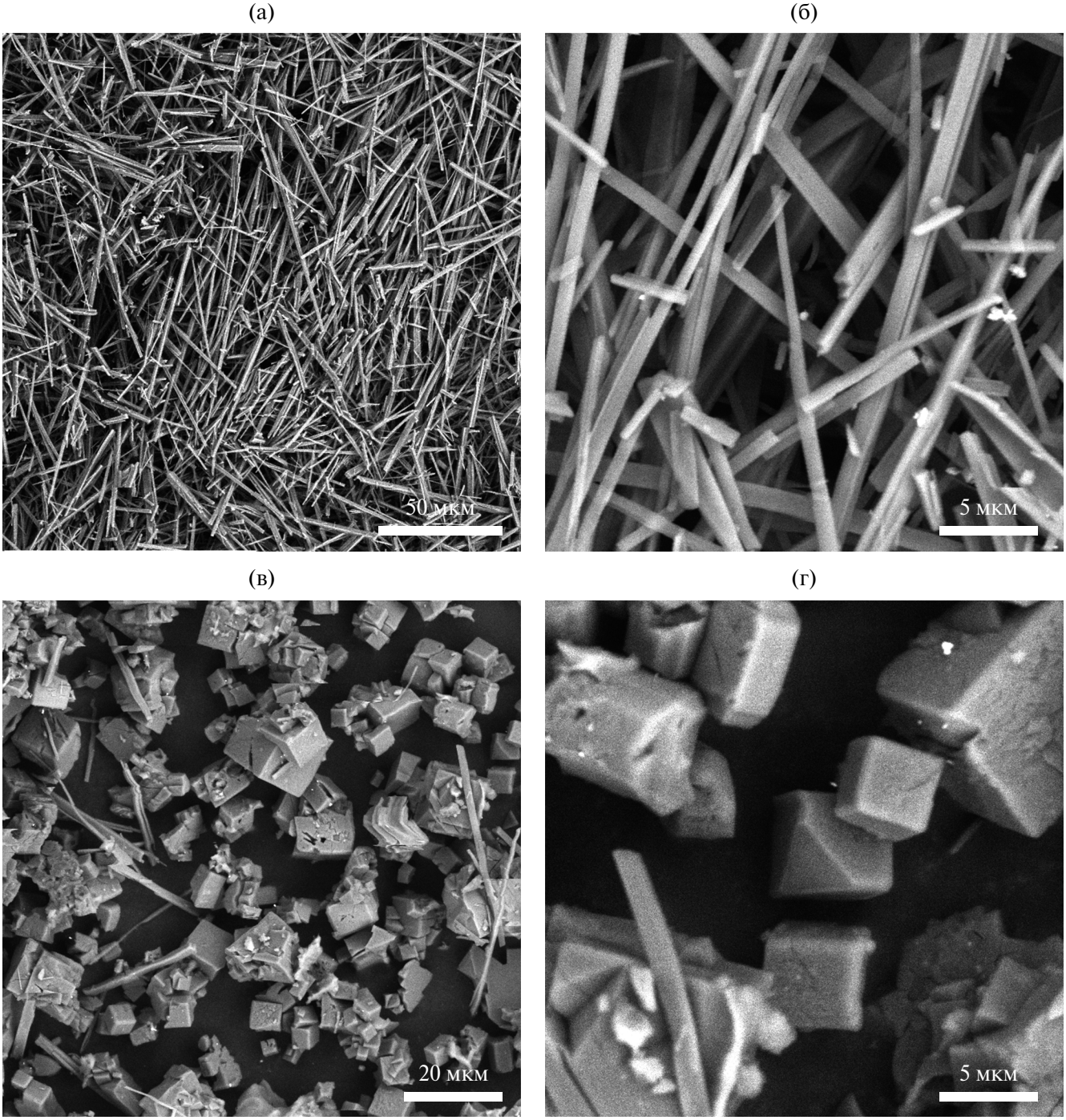

Рис. 2. СЭМ-изображение кристаллов дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL\cdot 2H_2O$ (**II**), выпадающих из метанола (а, б) и ацетонитрила (в, г).

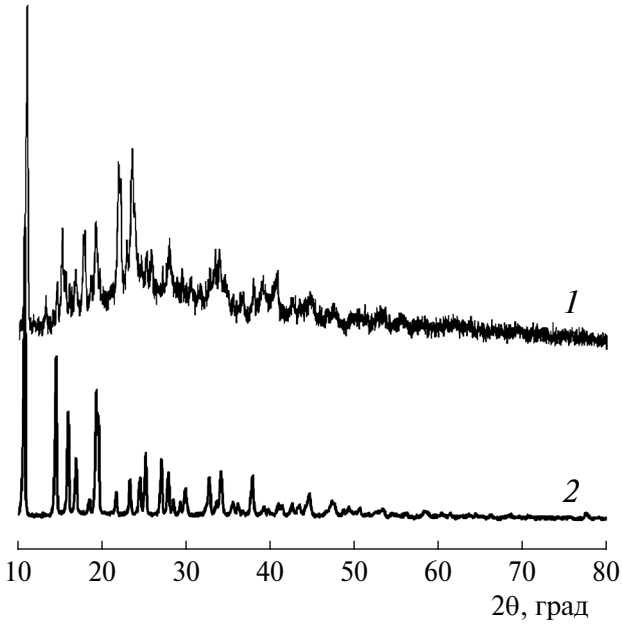

Рис. 3. Дифрактограммы кристаллов тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL{\cdot}2H_2O$ (**II**), сформированных в метиловом спирте (*1*) и в ацетонитриле (*2*).

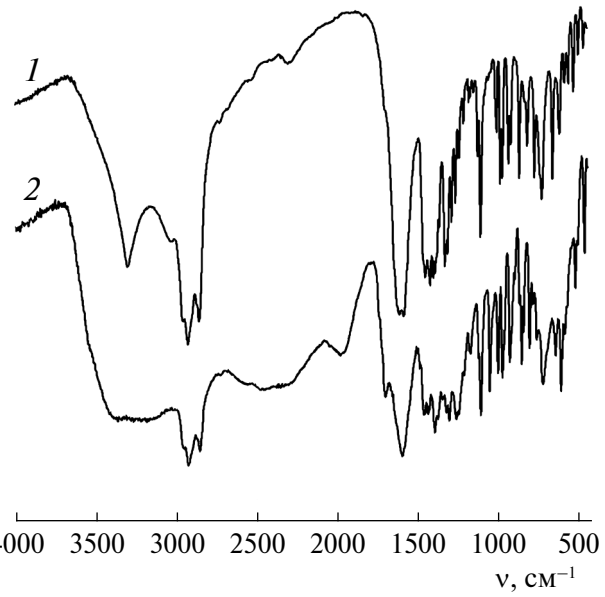

Рис. 4. ИК-спектры гексагидрата этилендиаминтетраацетата цинка $Zn[ZnL]{\cdot}6H_2O$ (*1*) и тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[HN(CH_2CH_2)_3NH]ZnL{\cdot}3H_2O$ (**I**) (*2*).

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 $Zn[ZnL] \cdot 6H_2O$ кардинальным образом изменяет вид его ИК-спектра (рис. 4). Узкая полоса поглощения связей O–H 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 O–H (H_2O) и N–H аминиевого катиона. Известно [11], что полосы деформационных колебаний N–H в третичных аминах при 1620–1560 $см^{-1}$ очень слабые. В связи с этим присоединение аминиевой соли оказывает незначительное влияние на поглощение карбоксилатного аниона $-COO^-$ в области 1610–1580 $см^{-1}$.

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. $[ZnL]^{2-}$, 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: 290–350 и 350–400°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 200–250, 280–330, 350–390°C. Кривая дифференциальной термогравиметрии (**ДТГ**) (в потоке аргона) показывает, что первая стадия разложения основы 200–250°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 280–330°C тратится больше тепловой энергии, чем на две другие стадии 200–250 и 350–390°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

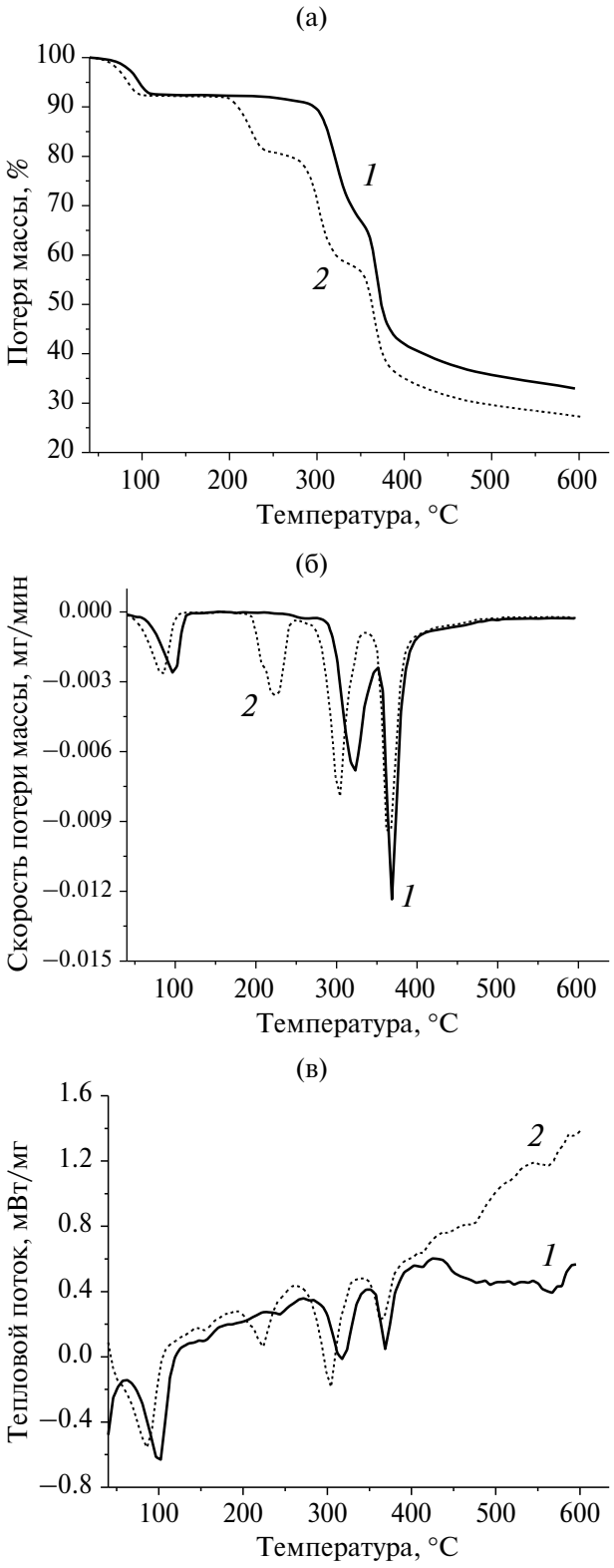

Рис. 5. Зависимости потери массы от температуры (а – ТГА, б – ДТГ) и кривые ДСК (в) кристаллов тригидрата триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[HN(CH_2CH_2)_3NH]ZnL{\cdot}3H_2O$ (*1*) и дигидрата тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL{\cdot}2H_2O$ (*2*).

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Этилендиаминтетраацетатоцинкаты натрия, калия, аммония, моноэтаноламиния и гексаметилендиаминия выпадают из водных растворов в виде порошкообразных аморфных или мелкокристаллических продуктов. В отличие от этого производные триэтилендиамина $N(CH_2CH_2)_3N$ и тетраметилэтилендиамина $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ 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/aheh.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.* Спектрометрическая 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 $[HN(CH_2CH_2)_3NH]ZnL \cdot 3H_2O$ and tetramethylethylenediamine ethylenediaminetetraacetate zincate dihydrate $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL \cdot 2H_2O$ 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