

ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХ ТИПОВ ПЛАСТИНЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ИТТЕРБИЯ(0) И ОКСИДА ИТТЕРБИЯ(III) С (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

**В.В. Семенов¹, Н.В. Золотарева¹, О.В. Новикова¹,
Б.И. Петров¹, Е.Н. Разов^{2,3}, А.В. Круглов²**

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

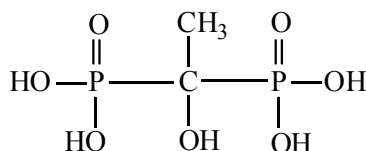
³ Институт проблем машиностроения Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия

Взаимодействие стружки иттербия(0) с одним эквивалентом (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты (H₄L) в водной среде приводит к получению трудно растворимого гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III) YbHL·H₂O. По данным сканирующей электронной микроскопии соединение выпадает из водного раствора в виде тонких пластинчатых кристаллов длиной до 7 мкм и шириной до 2 мкм. Их толщина может достигать 0,3–0,5 мкм. Пластинки изгиба практически не имеют, перепад высот на плоской ровной части достигает всего 5–7 нм. В реакции с оксидом иттербия Yb₂O₃ также образуется YbHL·H₂O. Выделяющееся из водного раствора соединение состоит из пластинчатых кристаллов, отличающихся по форме от полученных из металла. Пластинки более тонкие, сильнее изогнуты, упакованы в стопки, по форме приближаются к квадрату со стороной 5–7 мкм. По данным атомно-силовой микроскопии толщина пластинки составляет 1 мкм, средняя шероховатость гладкой поверхности Ra = 27 нм (среднее арифметическое отклонение), RMS = 35 нм (среднеквадратичное отклонение). При взаимодействии с 2-аминоэтанолом гидрат (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III) YbHL·H₂O не переходит в раствор, а дает вязкий золь, после сушки которого получен комплекс YbHL·H₂NCH₂CH₂OH·4H₂O. Выделенные соединения изучены методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновского фазового анализа.

Ключевые слова: иттербий, оксид иттербия, (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота, пластинчатые кристаллы.

Введение

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота представляет собой один из наиболее эффективных комплексонов и образует [1] с металлами, в том числе редкоземельными, комплексы высокой устойчивости. Она является четырехосновной кислотой и обозначается как H₄L.



H₄L

Производные марганца, железа, кобальта, меди и цинка оказались перспективными [2–5] для использования в качестве микродобавок в минеральные удобрения. Синтезы на основе нерастворимых карбонатов марганца [2, 5, 6] и кобальта [3], а также на основе карбонильного или восстановленного мелкодисперсного железа(0) приводили [4] к образованию труднорастворимых (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатов металлов в виде нитевидных кристаллов (вискеров), собранных в жгуты, которые, в свою очередь, упаковывались в лепидоидные структуры (листы). С целью повышения растворимости в водной среде суспензии вискерообразующих соединений обрабатывались 2-аминоэтанолом. В настоящей статье представлены результаты исследования продуктов реакций (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты с металлическим иттербием и с его оксидом.

Координационные соединения РЗМ с данной кислотой изучены в работах [7–12]. Соединения формулы $\text{LnHL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ синтезированы [7] для элементов цериевой подгруппы. Показано [8], что нерастворимые в воде комплексы состава $\text{HLn}(\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получают в кислых растворах, содержащих 2 моль H_4L на 1 моль LnCl_3 . Производное эрбия [9] изучено методом РСА. Соединения ряда РЗМ с дополнительными лигандами получали [10–12] также гидротермальным синтезом из хлоридов. Для образования кристаллов, пригодных для изучения методом РСА, использовали нагревание их в автоклаве в присутствии каталитических количеств фторидов натрия или калия и эквивалентных количеств аммиака или гексаметилендиамина. Сведения об использовании в этих целях доступных и хорошо растворимых аминов, таких как 2-аминоэтанол и 1,5-дигидрокси-3-аминопентан, не найдены. Причина, по-видимому, заключается в том, что производные этих органических аминов хорошо растворяются в воде, имеют аморфный характер и не выпадают из водных растворов в виде высококачественных кристаллов.

Образование и устойчивость в водных растворах координационных соединений с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой кальция в паре с эрбием [13], гадолинием [14], лантаном, самарием, европием, тербием, иттербием и диспрозием [15] изучено в связи с перспективой использования их в качестве препаратов для регенерирования [16] костной ткани. Люминесценция комплексов церия(III) предложена [17] для высокочувствительного метода определения этого металла в люминофорах.

Экспериментальная часть

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 КВг 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 500х до 50000х. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм, использовали детекторы вторичных электронов (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE). Характеристики поверхности были определены на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO-M (производство компании NT-MDT, г. Зеленоград, Россия) методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме на воздухе. Использовались кремниевые зонды NSG01 компании NT-MDT. В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновую кислоту $\text{H}_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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.

Реакция иттербия(0) с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. К 0,35 г ($2,02 \cdot 10^{-3}$ г-ат) стружки иттербия прибавили 0,45 г ($2,02 \cdot 10^{-3}$ моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 20 мл дистиллированной воды и перемешивали при нагревании ($60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$) до полного растворения металла (7 дней). Выпавший белый осадок фильтровали, промывали водой, сушили на воздухе при $100\text{ }^\circ\text{C}$. Получили 0,70 г ($1,78 \cdot 10^{-3}$ моль, 88%) гидрата (1-гидроксиэтилиден) дифосфоната иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) в виде белого порошка. Найдено (%): С 6,57; Н 2,04; Р 15,65; Yb 43,72. $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{P}_2\text{Yb}$. Вычислено (%): С 6,10; Н 1,79; Р 15,72; Yb 43,91. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3539 пл, 3416, 3351, 2725, 1641, 1304, 1158, 1096, 1060, 985, 958, 917, 830, 720, 664, 586 пл, 574, 553, 461.

Реакция оксида иттербия с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой. К 3,10 г ($7,87 \cdot 10^{-3}$ моль) мелкодисперсного оксида иттербия прибавили 3,52 г ($1,57 \cdot 10^{-2}$ моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 80 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали 12 ч при нагревании до $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой, сушили при $110\text{ }^\circ\text{C}$. Получили 5,00 г ($1,27 \cdot 10^{-2}$ моль, 81%) гидрата (1-гидроксиэтилиден) дифосфоната иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) в виде белого мелкодисперсного порошка. Найдено (%): С 5,90; Н 2,17; Р 15,63; Yb 43,66. $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_8\text{P}_2\text{Yb}$. Вычислено (%): С 6,10; Н 1,79; Р 15,72; Yb 43,91. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3500 пл, 3315, 1176, 1146 пл, 1066, 1060, 980, 944, 911, 827, 723, 661, 568, 458.

Реакция оксида иттербия с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой и с 2-аминоэтанолом. К 3,25 г ($8,24 \cdot 10^{-3}$ моль) мелкодисперсного оксида иттербия прибавили 3,70 г ($1,65 \cdot 10^{-2}$ моль) (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в 100 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали 10 ч при $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, охладили до $25\text{ }^\circ\text{C}$, прибавили 1,01 г ($1,65 \cdot 10^{-2}$ моль)

Химия элементоорганических соединений

2-аминоэтанола в 5 мл воды, перемешивали 2 ч при 80 °С до растворения осадка. К полученному вязкому опалесцирующему золью прибавили 1,00 г 2-аминоэтанола и перемешивали смесь 5 ч при 70 °С, фильтровали, фильтрат упаривали, сушили при 110 °С. Получили 7,85 г ($1,54 \cdot 10^{-2}$ моль, 93) тетрагидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната 2-этаноламиний иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) в виде светло-желтой прочной толстой пленки. Найдено (%): С 10,04; Н 4,06; Р 12,24; Yb 34,19. $\text{C}_4\text{H}_{20}\text{NO}_{12}\text{P}_2\text{Yb}$. Вычислено (%): С 9,44; Н 3,96; Р 12,16; Yb 33,98. ИК спектр, v/cm^{-1} : 3193 ш, 2114, 1620, 1572, 1522, 1340, 1280 пл, 1173, 1072, 1009, 961 пл, 914 пл, 812, 664, 568, 556, 512, 476.

Обсуждение результатов

Взаимодействие стружки иттербия с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой медленно протекает в водной среде, заканчивается через 7 дней и приводит к труднорастворимому гидрату (1-гидроксиэтилиден) дифосфонату иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**). Из данных порошковой рентгенографии (рис. 1) следует, что соединение имеет кристаллическую структуру.

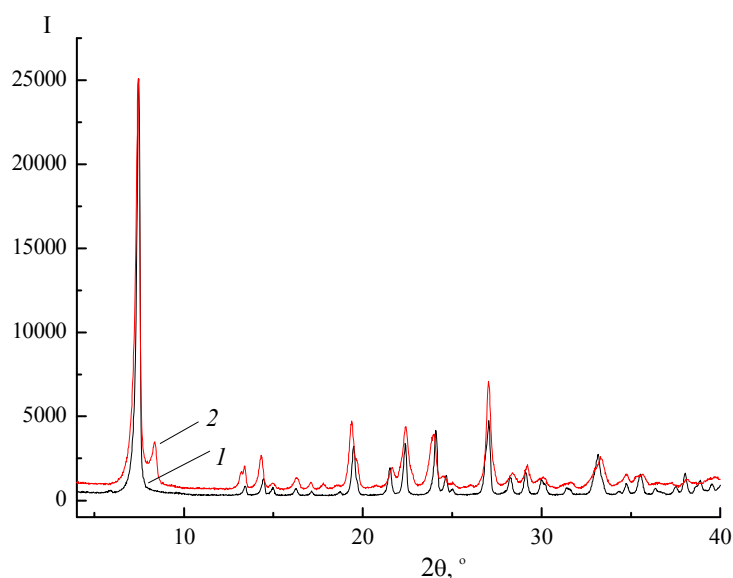


Рис. 1. Дифрактограммы гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III), полученного из металла Yb(0) (**1**) и оксида Yb_2O_3 (**2**)

В ИК-спектре соединения имеется серия широких полос в области $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, а также интенсивных узких полос в области от 900 до 1160 cm^{-1} . Первые из них (3539 , 3416 , 3351 cm^{-1}) принадлежат колебаниям связи O–H кислоты и кристаллизационной воды, вторые (1060 , 985 cm^{-1}) можно отнести [18] к фрагменту фосфоната иттербия $\text{Yb}^+\text{O}^-\text{P}(\text{O})\text{O}^-$.

В спектре исходной кислоты валентные колебания связи P=O характеризуются интенсивными полосами поглощения с частотами 1173 cm^{-1} и 1109 cm^{-1} . В спектре комплекса в этой области наблюдаются также два максимума при 1158 и 1096 cm^{-1} . Валентным колебаниями связи P–O во фрагменте P–OH соответствует [19, 20] набор полос 958 и 917 cm^{-1} . Деформационные колебания $\delta(\text{PO}_3)$ выражены поглощением с частотами 586 и 574 cm^{-1} .

На рис. 2 представлено СЭМ-изображение соединения (**1**), из которого следует, что оно представляет собой тонкие пластинчатые кристаллы длиной до 7 мкм и шириной до 2 мкм. Оценка толщины, сделанная на основании вида малой доли ортогонально расположенных микрорекристаллов, свидетельствует о том, что она составляет 0,1–0,2 мкм. Данные АСМ позволяют более надежно измерить данный параметр.

Пластинки полупрозрачные, имеют разные размеры, их расположение не упорядочено. Малая толщина допускает возможность небольших изгибов, однако основная масса пластинок имеет плоскую или почти плоскую форму.

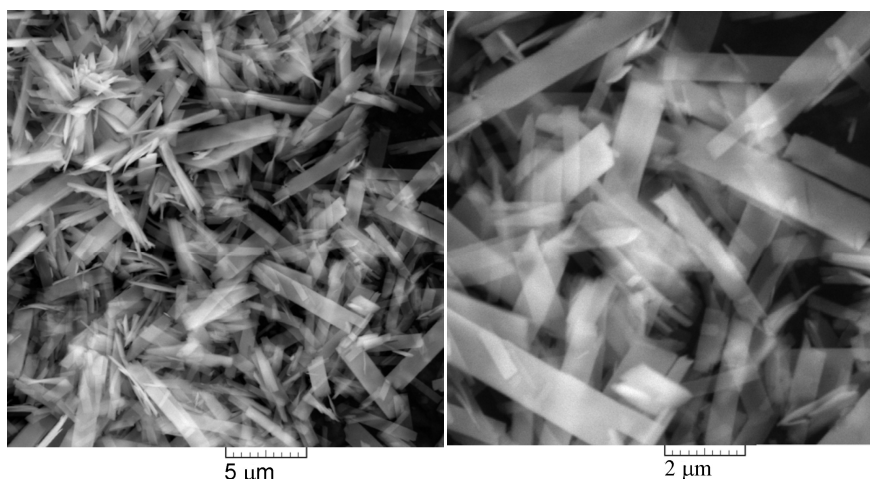


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение пластинчатых кристаллов гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III), полученного из металлического иттербия

Результаты атомно-силовой микроскопии (АСМ) в целом подтверждают (рис. 3) строение микрокристаллов как тонких удлиненных плоских пластинок с различающимися размерами. На поверхность выступают как плоские «верхние» части, так и «ребра» и торцы. Толщина может достигать 0,3–0,5 мкм. Пластинки изгиба практически не имеют, перепад высот на плоской ровной части достигает всего 5–7 нм.

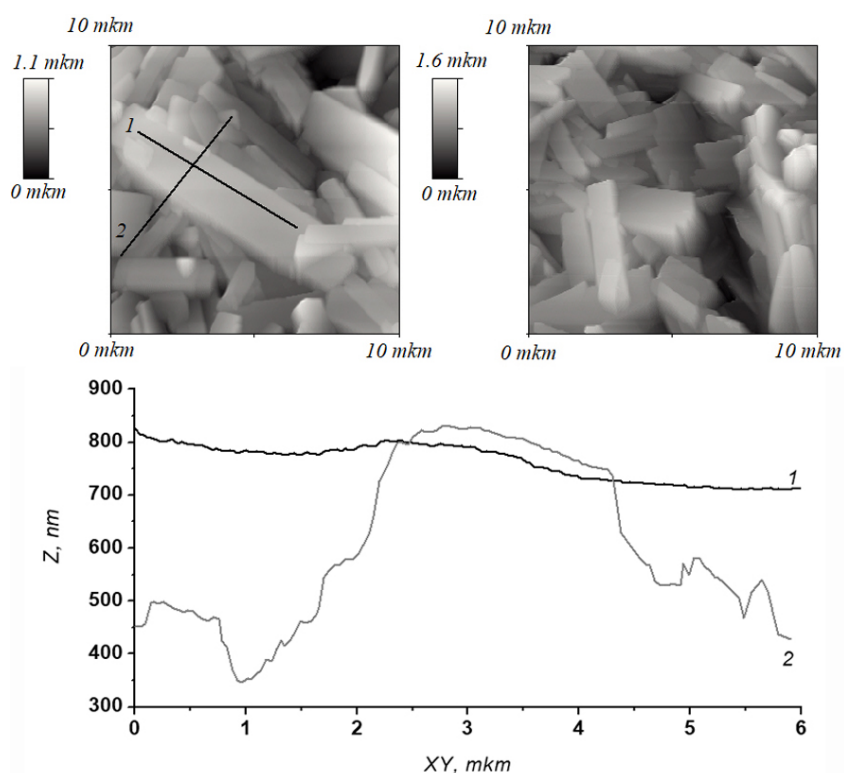


Рис. 3. АСМ изображение поверхности пластинчатых кристаллов гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III), полученного из металлического иттербия

Водная суспензия мелкодисперсного оксида иттербия Yb_2O_3 медленно взаимодействует с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой, давая гидрат (1-гидроксиэтилиден) дифосфоната иттербия(III) $YbHL \cdot H_2O$ (1) в виде белого мелкодисперсного порошка. Идентичность химического состава с соединением, полученным из металлического иттербия, следует из данных элементного

Химия элементоорганических соединений

анализа, ИК спектроскопии и порошковой рентгенографии. Электронная микроскопия (рис. 4) свидетельствует о том, что выделяющееся из водного раствора соединение состоит из пластинчатых кристаллов, несколько отличающихся по форме от полученных из металла.

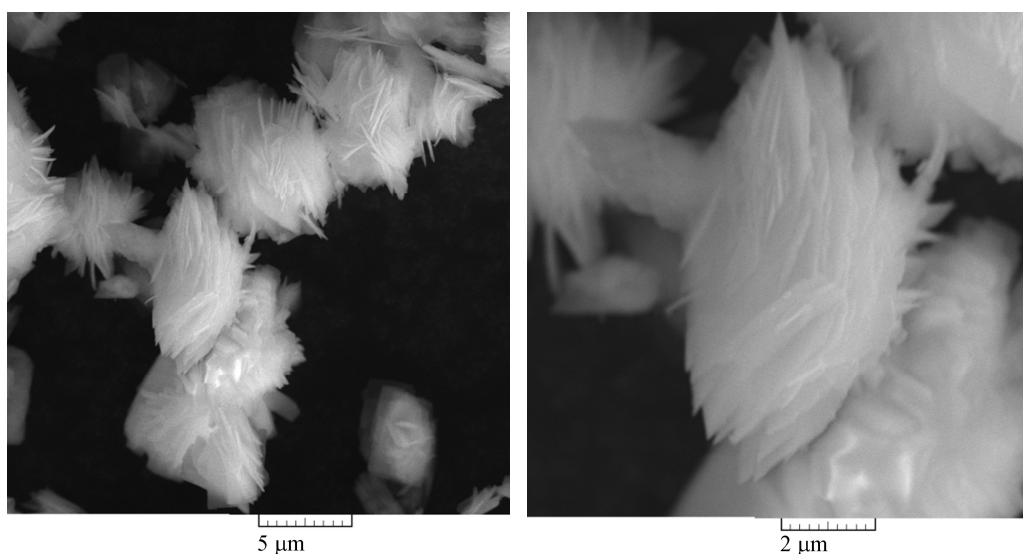


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение пластинчатых кристаллов гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III), полученных из оксида иттербия(III)

Пластинки более тонкие, сильнее изогнуты, упакованы в стопки, по форме приближаются к квадрату со стороной 5–7 мкм. На рис. 5 представлено изображение края пластинки, полученное методом АСМ.

Данные АСМ позволяют оценить толщину одной пластинки и шероховатость ее гладкой поверхности. Толщина составляет 1 мкм, средняя шероховатость $R_a = 27$ нм (среднее арифметическое отклонение), $RMS = 35$ нм (среднеквадратичное отклонение).

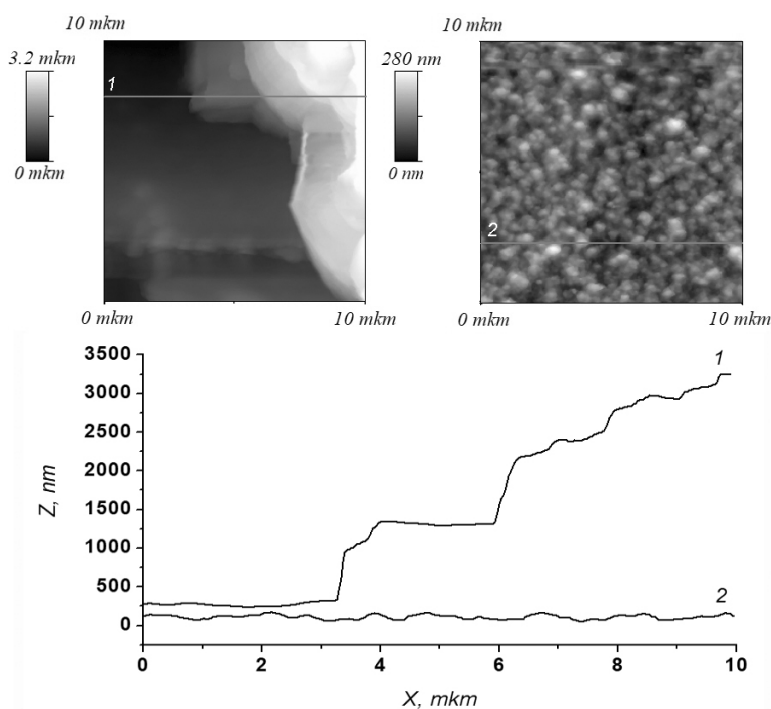


Рис. 5. АСМ изображение края пластинчатого кристалла и участка гладкой поверхности гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III), полученного из оксида иттербия

Феномен образования (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатов металлов в виде нитевидных кристаллов и их сростков установлен для производных марганца(II) [5, 6], кобальта(II) [3] и железа(II) [4]. Образование пластинчатых кристаллов ранее не наблюдалось. Наличие или отсутствие рентгеноаморфной примеси существенным образом сказывается на форме выпадающих из водного раствора осадков. Присутствие аморфной фазы замедляет процесс выпадения кристаллов, они успевают сгруппироваться в двумерные образования типа листов, уложенных в стопки, которые могут оказаться достаточно прочными. Механическое воздействие в этом случае вызывает первоначальное разрушение стопок на листы, и только затем последние распадаются до мелкодисперсных порошков. В случае соединения **1** аморфная составляющая практически отсутствует (см. рис. 1). Пластинки не связаны друг с другом и располагаются либо беспорядочным образом (рис. 2), либо упаковываются в стопки за счет сил Ван-дер-Ваальса (рис. 4).

Установлено [2–5], что трудно растворимые производные металлов (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты при обработке их 2-аминоэтанолом переходят в водный раствор, давая новые этаноламиниевые аморфные координационные соединения. Прибавление эквивалентного количества 2-аминоэтанола к суспензии гидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ не приводит к получению истинного водного раствора комплекса. Имеет место образование бесцветного опалесцирующего золя повышенной вязкости, которая уменьшается после добавления второй порции промотора растворимости. Фильтрование и упаривание фильтрата дает светло-желтую прочную толстую пленку тетрагидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната 2-этаноламиний иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Согласно данным порошковой рентгенографии (рис. 6), полученное соединение содержит как кристаллическую, так и аморфную составляющие.

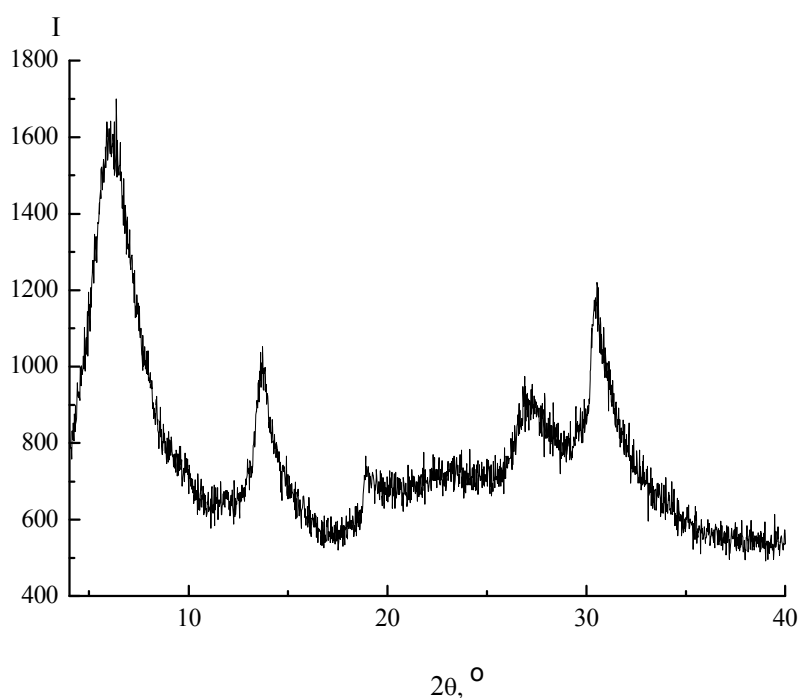


Рис. 6. Дифрактограмма тетрагидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната 2-этаноламиний иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Для такого рода продуктов при выделении из водного раствора ранее мы наблюдали упаковку в слоистые структуры. В данном случае для соединения иттербия происходит ориентация, по-видимому, кристаллической составляющей преимущественно в одном направлении и закрепление ее аморфной фазой при высыхании. СЭМ-изображение поверхности толстой высохшей пленки (рис. 7) демонстрирует наличие параллельных направленных в одну сторону бороздок, по которым для массивного образца происходит образование трещин.

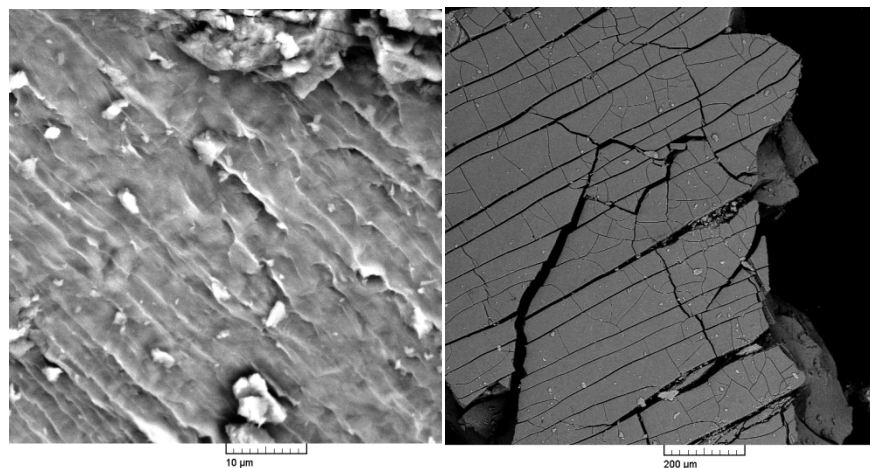


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение поверхности толстой пленки тетрагидрата (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната 2-этаноламиний иттербия(III) $\text{YbHL} \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, проведенное исследование показало, что выделяющиеся из водных растворов плохо растворимые координационные соединения металлов с (1-гидроксиэтилиден)-дифосфоновой кислотой могут образовывать не только тонкие длинные вис커еры, но также более крупные пластинки. Образование нитевидных кристаллов наблюдается для 3d-металлов (Fe, Mn, Co), пластинчатых кристаллов – для РЗМ (Yb).

Работа выполнена с помощью приборной базы Центра коллективного пользования ННГУ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» и Аналитического центра Института металлоорганической химии РАН.

Работа поддержана Российской академией наук, Программа № 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

Литература

1. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Аморфные водорастворимые комплексы биометаллов на основе оксиэтилидендифосфоновой кислоты, моноэтанолamina и трис(гидроксиэтил)аминометана. Синтез и оценка агрономической эффективности в качестве новых микроудобрений / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 822–830.
3. Водорастворимые комплексы кобальта с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и 2-аминоэтанолом / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Н.М. Лазарев и др. // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, № 1. – С. 97–103.
4. Получение водорастворимых соединений железа(II) на основе железа(0), (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты и органических аминов / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – № 3. – С. 482–486.
5. Термически инициированное диспропорционирование тетрагидрата бис(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната марганца(II). Образование и свойства лепидоидной структуры из нитевидных кристаллов (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната-2-гидроксиэтанаминий марганца(II). Агрономическая эффективность комплекса марганца(II) с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Известия АН. Серия химическая. – 2018. – № 2. – С. 336–344.
6. Диспропорционирование (1-гидроксиэтилиден)дифосфоната марганца(II) в реакции с 2-аминоэтанолом / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров и др. // Доклады АН. – 2017. – Т. 475, № 6. – С. 646–651. DOI: 10.7868/S0869565217240100]
7. Храмов, В.П. Физико-химические исследования оксиэтилидендифосфонатов редкоземельных элементов цериевой подгруппы / В.П. Храмов, А.А. Кольцов // Журн. неорганич. химии. – 1973. – Т. 18, № 11. – С. 2947–2951.
8. Афонин, Е.Г. Синтез и изучение протонированных бис(оксиэтилидендифосфонатов)

редкоземельных элементов / Е.Г. Афонин, Н.И. Печурова // Журн. неорганич. химии. – 1987. – Т. 32. – № 5. – С. 1021–1025.

9. Кристаллическая и молекулярная структура пентаполугидрата[(1-оксиэтилидендифосфонато(1-))(1-оксиэтилидендифосфонато(2-))]эрбий $[\text{Er}(\text{H}_3\text{Oedph})(\text{H}_2\text{Oedph})] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ / Л.М. Школьников, А.А. Масюк, Г.В. Полянчук и др. // Коорд. химия. – 1989. – Т. 15, № 10. – С. 1424–1429.

10. Liu F.Y. Crystal structure and photoluminescence properties of lanthanide diphosphonates / F.Y. Liu, L. Rocas, R.A. Sa Ferreira et al. // J. Mater. Chem. – 2007. – V. 17. – P. 3696–3701. DOI: 10.1039/b703487c

11. Synthesis, crystal structures, and luminescent and magnetic properties of 3D chiral and achiral lanthanide diphosphonates containing left- and right-handed helical chains / D.P. Dong, L. Liu, Z.G. Sun et al. // Cryst. Growth Des. – 2011. – V. 11. – P. 5346–5354. doi.org/10.1021/cg2009368.

12. Lanthanide complexes with 1,1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid: solvent organization and coordination geometry in crystalline and amorphous solids / K.L. Nash, D. Rogers, J. Ferraro, J. Zhang // Inorg. Chim. Acta. – 1998. – V. 269, N. 2. – P. 211–213. doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05765-4.

13. Девятков, В.Ф. Исследование образования гомо- и гетероядерных комплексов с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой эрбия(III) и эрбия(III) – кальция(II) в водной среде / В.Ф. Девятков, Д.Р. Мусин // Известия АН. Сер. хим. – 2015. – Т. 64, № 8. – С. 1866–1890.

14. Девятков, В.Ф. Образование комплексов с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой гадолиния(III) и кальция(II) в водных растворах / В.Ф. Девятков, Д.Р. Мусин // Журн. общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 11. – С. 1990–1996.

15. Афонин, Е.Г. Стабильность редкоземельных гидроксиэтилидендифосфонатов LnH_2X (Ln = La, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Y) в водных растворах / Е.Г. Афонин, Н.И. Перчукова, Л.И. Мартыненко // Журн. неорганич. химии. – 1987. – Т. 31, № 12. – С. 3124–3125.

16. Пат. 2248210 Российская федерация. Способ регенерации костной ткани в эксперименте / В.Ф. Девятков, Е.Г. Холмогорцев. – заявл. 07.07.2003; опубл. 20.03.2005.

17. Демешко, Д.В. Люминесценция церия(III) в растворах координационных соединений с гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой и их использование для высокочувствительного определения церия в люминофорах / Д.В. Демешко, В.А. Перфильев, В.Т. Мищенко // Высококачественные вещества. – 1992. – № 2. – С. 162–167.

18. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.

19. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

20. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry / K. Nakamoto. – New Jersey: Wiley, 2009. – 419 p.

Семенов Владимир Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Золотарева Наталья Вадимовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: natkamel@yandex.ru

Новикова Ольга Валерьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: olga.novikova@iomc.ras.ru

Петров Борис Иванович – доктор химических наук, заместитель директора, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950, Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49. E-mail: bip@iomc.ras.ru

Разов Евгений Николаевич – старший научный сотрудник, Институт проблем машиностроения Российской академии наук, 603024, Нижний Новгород, ул. Белинского, 85; Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: razov_e@mail.ru

Круглов Александр Валерьевич – научный сотрудник, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: kruglov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 25 ноября 2018 г.

**FORMATION OF TWO TYPES OF PLATE CRYSTALS
IN THE REACTION OF YTTERBIUM(0) AND YTTERBIUM(III) OXIDE
WITH (1-HYDROXYETHYLIDENE)DIPHOSPHONIC ACID**

V.V. Semenov¹, vvsemenov@iomc.ras.ru
N.V. Zolotareva¹, natkamel@yandex.ru
O.V. Novikova¹, olga.novikova@iomc.ras.ru
B.I. Petrov¹, bip.@iomc.ras.ru
E.N. Razov^{2,3}, razov_e@mail.ru
A.V. Kruglov², kruglov@phys.unn.ru

¹ G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the RAS,
Nizhny Novgorod, Russian Federation

² N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russian Federation

³ Institute for Mechanical Engineering Problems of the RAS,
Nizhny Novgorod, Russian Federation

The interaction of ytterbium(0) shavings with one equivalent of (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid (H₄L) in aqueous medium leads to the production of a sparingly soluble hydrate, (1-hydroxyethylidene)ytterbium(III) diphosphonate monohydrate YbHL·H₂O. According to the scanning electron microscopy data, the compound has been precipitated from the aqueous solution as thin plate crystals with a length up to 7 μm and a width up to 2 μm. Their thickness can reach 0.3–0.5 μm. The plates are practically not bended; the height difference is 5–7 nm on a flat part. In a reaction with ytterbium(III) oxide Yb₂O₃ the compound YbHL·H₂O has also been obtained. The YbHL·H₂O crystals precipitating from the aqueous solution are lamellar; their shape differs in appearance compared to the crystals obtained from metal. The plates are thinner, more curved, packed in piles, approaching a square with a side of 5–7 μm in shape. According to atomic force microscopy, the plate thickness is 1 μm, the average roughness of smooth surface is Ra = 27 nm (arithmetic average deviation), RMS = 35 nm (standard deviation). During interacting with 2-aminoethanol, (1-hydroxyethylidene)ytterbium(III) diphosphonate monohydrate does not pass into solution, but gives a viscous sol, after drying of which the YbHL·H₂NCH₂CH₂OH·4H₂O complex is obtained. The obtained compounds have been studied by elemental analysis, infrared spectroscopy, scanning electron and atomic force microscopy, X-ray phase analysis.

Keywords: ytterbium, ytterbium oxide, (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid, plate crystals.

References

1. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Kompleksony i kompleksony metallov* [Complexones and Metal Complexonates]. Moscow: Khimiya, 1988. 544 p. (in Russ.).
2. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Baranov E.V., Titova V.I., Varlamova L.D., Geiger E.Yu., Korolenko I.D., Dabakhova E.V. Preparation of Amorphous Water-Soluble Complexes of Biometals with (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid, 2-Aminoethanol, and 2-Amino-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol. *Rus. J. Gen. Chem.* 2015. vol. 85. no. 5. pp. 1116–1124. DOI: 10.1134/S1070363215050199.
3. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Lazarev N.M., Petrov B.I., Varlamova L.D., Geiger E.Yu., Titova V.I., Razov E.N. Water-soluble Cobalt Complexes with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid and 2-Aminoethanol. *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. vol. 87. no. 1. pp. 92–97. DOI 10.1134/S1070363217010157.
4. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Novikova O.V., Razov E.N., Kruglov A.V. Preparation of Iron(II) Water-soluble Compounds Based on Iron(0), (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic Acid, and Organic Amines. *Rus. J. Gen. Chem.* 2018. vol. 88, no. 3. pp. 509–513. DOI 10.1134/S1070363218030180.
5. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Novikova O.V., Kulikova T.I., Razov E.N., Kruglov A.V., Kotomina V.E., Geiger E.Yu., Varlamova L.D., Titova V.I., Korchenkina N.A., Sakov A.P. Thermal Disproportionation of Manganese(II)bis(1-hydroxyethylidene)diphosphonate. Preparation and Properties of Lepidoid Structure with a Viskers of Manganese(II) (1-Hydroxyethylidene)diphosphonate-

2-hydroxyethaneaminium. Agronomic Efficiency of Manganese(II) Complex with (1-Hydroxyethylidene)diphosphonic acid. *Rus. Chem. Bul. Intern. Ed.* 2018. vol. 67. no. 2. pp. 336–344.

6. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Razov E.N., Domrachev G.A. Disproportionation of Manganese(II) (1-Hydroxyethylidene)diphosphonate in Reaction with 2-Aminoethanol. *Dokl. Chem.* 2017, vol. 475, no. 2, pp. 179–183. DOI: 10.1134/S0012500817080092.

7. Khramov V.P., Kol'zov A.A. Physico-chemical Studies of Rare-earth Oxyethylidene Diphosphonates of the Cerium Subgroup. *Rus. J. Inorg. Chem.* 1973. vol. 18. no. 11. pp. 2947–2951.

8. Aphonin E.G., Pechurova N.I. Synthesis and Study of Rare-earth Protonated Bis(oxyethylidenediphosphonates). *Rus. J. Inorg. Chem.* 1987. vol. 32. no. 5. pp. 1021–1025.

9. Shkol'nikova L.M., Masuk A.A., Polyanchuk G.V., Aphonin E.G., Pozdnyak A.L., Zavodnik V.E. The Crystal and Molecular Structure of Pentapolyhydrate [(1-Hydroxyethylidene diphosphonato (1 -)) (1-hydroxyethylidene diphosphonato (2 -))] Erbium [Er(H₃Oedph)(H₂Oedph)]·5.5H₂O. *Rus. J. Coord. Chem.* 1989, vol. 15, no. 10, pp. 1424–1429.

10. Liu F.Y., Roces L., Sa Ferreira R.A., Garsia-Granda S., Garsia J.R., Carlos L.D., Rocha J. Crystal Structure and Photoluminescence Properties of Lanthanide Diphosphonates. *J. Mater. Chem.* 2007. vol. 17. pp. 3696–3701. DOI: 10.1039/b703487c.

11. Dong D.P., Liu L., Sun Z. G., Jiao C. Q., Liu Z. M., Li C., Zhu Y.Y., Chen K., Wang C.L. Synthesis, Crystal Structures, and Luminescent and Magnetic Properties of 3D Chiral and Achiral Lanthanide Diphosphonates Containing Left- and Right-hand Helical Chains. *Cryst. Growth Des.* 2011. vol. 11. pp. 5346–5354. doi.org/10.1021/cg2009368.

12. Nash K.L., Rogers D., Ferraro J., Zhang J. Lanthanide Complexes with 1,1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic Acid: Solvent Organization and Coordination Geometry in Crystalline and Amorphous Solids. *Inorg. Chim. Acta.* 1998. vol. 269. no. 2. pp. 211–213. doi.org/10.1016/S0020-1693(97)05765-4.

13. Devyatov V.F., Musin D.P. Study of the Formation of Homo - and Heteronuclear Complexes with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid Erbium(III) and Erbium(III) – Calcium(II) in the Aqueous Phase. *Rus. Chem. Bul. Intern. Ed.* 2015. vol. 64. no. 8. pp. 1866–1890.

14. Devyatov V.F., Musin D.P. The Formation of Complexes with 1-Hydroxyethylidenediphosphonic Acid Gadolinium(III) and Calcium(II) in Aqueous Solutions. *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. vol. 83. no. 11. pp. 1990–1996.

15. Aphonin E.G., Perchukova N.I., Martynenko L.I. Stability of Rare Earth Hydroxyethylidenediphosphonates LnH₂X (Ln = La, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Y) in Aqueous Solutions. *Rus. J. Inorg. Chem.* 1987. vol. 31. no. 12. pp. 3124–3125.

16. Devyatov V.F., Kholmogorzev E.G. *Sposob regeneratsii kostnoy tkani v eksperimente* [The method of bone tissue regeneration in the experiment]. Patent RF, no. 2248210, 2003.

17. Demeshko D.V., Perfil'ev V.A., Mishenko V.T. Luminescence of Cerium(III) in Solutions of Coordination Compounds with Hydroxyethylidenediphosphonic Acid and their Use for Detection of Cerium in the Phosphors. High-purity Substances. 1992, no. 2, pp. 162–167.

18. Bellamy L.J. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul* [The Infra-Red Spectra of Complex Molecules]. Moscow: Publishing House of Foreign Literature. 1963. 590 p. (in Russ.).

19. Pretsch E., Bullmann P., Affolter C. *Opredeleniye stroyeniya organicheskikh soyedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data]. Moscow: BINOM. Knowledge Laboratory, 2006. 438 p. (in Russ.).

20. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry.* New Jersey: Wiley, 2009. 419 p.

Received 25 November 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Образование двух типов пластинчатых кристаллов в реакции иттербия(0) и оксида иттербия(III) с (1-гидроксиэтилден)дифосфононовой кислотой / В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, О.В. Новикова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 58–67. DOI: 10.14529/chem190107

FOR CITATION

Semenov V.V., Zolotareva N.V., Novikova O.V., Petrov B.I., Razov E.N., Kruglov A.V. Formation of Two Types of Plate Crystals in the Reaction of Ytterbium(0) and Ytterbium(III) Oxide with (1-Hydroxyethylidene)Diphosphonic Acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019, vol. 11, no. 1, pp. 58–67. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190107