

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕН)ДИФОСФОНАТОВ ЦИНКА(II) И МАРГАНЦА(II) С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ 3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА

© 2023 г. Т. И. Куликова¹, Н. В. Золотарёва¹, Т. И. Лопатина¹, Е. Н. Разов^{2,3}, В. В. Семенов^{1,*}

¹ Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тropicина 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

² Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950 Россия

³ Институт проблем машиностроения Российской академии наук – филиал Федерального исследовательского центра «Институт прикладной физики Российской академии наук», Нижний Новгород, 603024 Россия

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

Поступило в редакцию 24 декабря 2022 г.

После доработки 1 марта 2023 г.

Принято к печати 2 марта 2023 г.

Взаимодействием водного раствора 3-аминопропилтриэтоксисилана с (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатами цинка(II) $H_2ZnL \cdot 2H_2O$ и марганца(II) $H_2MnL \cdot 3H_2O$ получены тетрагидрат бис(3-аминийпропилсилсесквиоксан)(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка(II) и тригидрат бис(3-аминийпропилсилсесквиоксан)(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната марганца(II). Полученные соединения исследованы методами элементного, термического, рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Измерены удельные площади поверхности исходных ксерогелей и продуктов их термического разложения.

Ключевые слова: 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-аминопропилсилсесквиоксан, цинк(II), марганец(II), (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновая кислота, золь-гель процессы

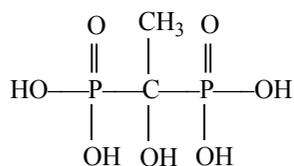
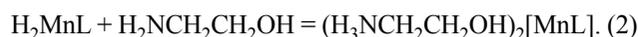
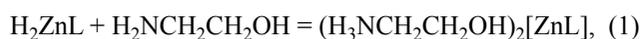
DOI: 10.31857/S0044460X23030113, **EDN:** PBNOQO

(1-Гидроксиэтилиден)дифосфонаты цинка $H_2ZnL \cdot 2H_2O$ и марганца $H_2MnL \cdot 3H_2O$ плохо растворяются в водной среде из-за полимерного строения и являются малопригодными для использования в качестве хелатных микроудобрений [1]. Производные цинка с установленной методом РСА структурой получены гидротермальным синтезом из оксида или галогенидов цинка и (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты в присутствии органических аминов, таких как 4,4'-бипиридин [2], 1,10-фенантролин [3], 2,4,6-трис(4-пиридил)-1,3,5-триазин [4], диметиламин [5], алкилдендиамины $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n = 2, 4, 5, 6$) [6–8]. Без дополнительных лигандов совершенные

кристаллы получить не удастся. Второй способ заключается в синтезе кристаллических двойных солей [9], обычно калия или натрия. Соединения цинка с фосфоновыми кислотами использованы в составе сложных микроудобрений [10, 11], ингибиторов коррозии стали [12–18] и косметических препаратов [19].

Перевод труднорастворимых хелатных соединений цинка и марганца в растворимую форму достигается обработкой их аминами [20–22]. Наилучшим промотором растворимости оказался 2-аминоэтанол (моноэтаноламин, коламин). Процесс сопровождается протеканием реакций (1), (2).

Схема 1.

 H_4L (2)

Для соединения цинка было показано [23], что реакции могут быть успешно реализованы также с триэтил-, диэтил-, ди-*n*-бутиламинами, не имеющими в своем составе гидроксильной группы, способствующей увеличению растворимости в водной среде. Было сделано заключение, что растворение обусловлено не только присоединением амина, но также процессом деструкции координационного полимера.

3-Аминопропилтриэтоксисилан **1** отличается от многих широко распространенных золь-гель мономеров [24, 25] способностью образовывать устойчивый водный раствор. Большинство прочих мономеров конденсируются до органосилсесквиоксидов $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ и выпадают в осадок. Существующие в водном растворе частицы можно представить как молекулы частично и полностью гидролизованного силана **1**, в том числе и сконденсированные до олигомеров: $(\text{HO})(\text{EtO})_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{HO})_2(\text{EtO})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{HO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Высушенный гидролизат – ксерогель 3-аминопропилсесквиоксид $\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – не теряет растворимости в воде. В настоящей работе изучены реакции водного раствора 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** с (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатами цинка $\text{H}_2\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и марганца $\text{H}_2\text{MnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В работе [26] были изучены реакции аминопропилтриэтоксисилана **1** с (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислотой **2** (схема 1) в этиловом спирте.

В молекулах (1-гидроксиэтилиден)дифосфонатов цинка $\text{H}_2\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и марганца $\text{H}_2\text{MnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ металл нейтрализует две из имеющихся четырех

кислотных групп (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **2**. Оставшиеся две свободные группы $\text{P}(\text{O})\text{OH}$ придают соединениям в целом кислотный характер и обеспечивают легкое присоединение двух молекул амина. Водные суспензии хелатов марганца и цинка имеют кислую среду, поскольку $\text{H}_2\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{MnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, хотя и незначительно, но в воде растворяются. Взаимодействие с раствором аминопропилтриэтоксисилана **1** может привести к двум независимо протекающим процессам: растворению, вызванному присоединением кремнийорганического амина, и образованию осадка из-за конденсации гидролизованного силана **1**. Проверка показала, что визуально проявляется, прежде всего, второй процесс. Особенно наглядно он проявляется в случае соединения цинка. Через 10 мин после смешивания реагентов мутная реакционная смесь становится прозрачной из-за быстрого образования тяжелого крупнозернистого осадка цинксодержащего органосилсесквиоксидов. Реакция с хелатом марганца протекает медленно и завершается через 2 ч. Образовавшиеся осадки промывали водой и сушили на воздухе. Упаривание фильтратов показало, что в реакции соединения цинка растворимых соединений не образуется, а в реакции соединения марганца они представляют только очень малую часть (менее 2%).

Состав и строение твердых продуктов определяли методами элементного анализа, ИК спектроскопии, рентгеновского фазового анализа (РФА), а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Данные элементного анализа свидетельствовали о том, что (1-гидроксиэтилиден)дифосфонат цинка связывает две молекулы 3-аминопропилсесквиоксидов. В образовавшемся кремнийорганическом цинксодержащем соединении содержались также 4 молекулы воды $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_2\text{ZnL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

По данным РФА, $\text{H}_2\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{MnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляют собой кристаллические продукты. Кристаллическая структура $\text{H}_2\text{ZnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выражена (рис. 1, кривая 1) более ярко, в то время как $\text{H}_2\text{MnL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, кривая 1) имеет примесь аморфной фазы. Взаимодействие с водным раствором аминопропилтриэтоксисилана **1** вызвало аморфизацию твердых продуктов. Рентгенограммы имеют вид аморфных гало, на которые накла-

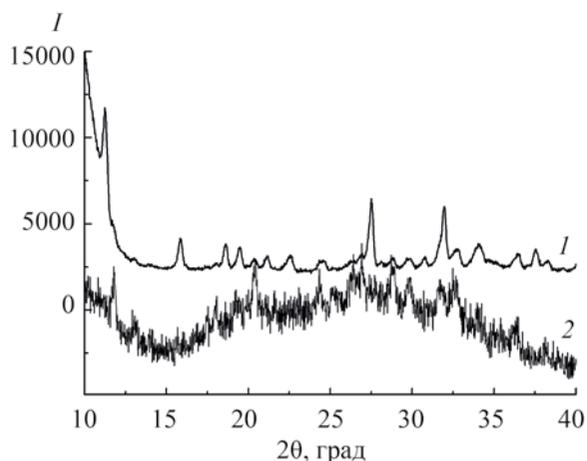


Рис. 1. Дифрактограммы $H_2ZnL \cdot 2H_2O$ (1) и продукта его реакции с водным раствором 3-аминопропилсилсесквиоксана 1 (2).

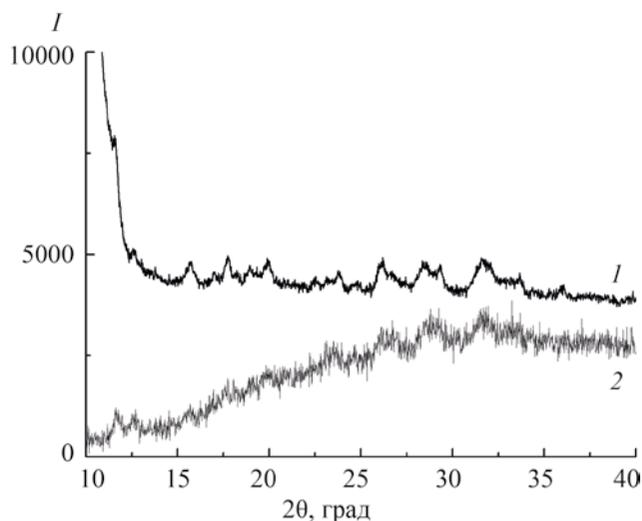


Рис. 2. Дифрактограммы $H_2MnL \cdot 3H_2O$ (1) и продукта его реакции с водным раствором 3-аминопропилсилсесквиоксана 1 (2).

дываются слабо выраженные рефлексы плохо закристаллизованных соединений (рис. 1, 2, кривая 2).

Известно, что полиорганосилсесквиоксаны представляют собой аморфные тела. Полученные данные свидетельствовали о том, что полученный осадок представлял собой аморфный тетрагидрат бис(3-аминийпропилсилсесквиоксан)(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка ($H_3NCH_2CH_2CH_2SiO_{1.5}$) $_2ZnL \cdot 4H_2O$, который

содержал микропримесь непрореагировавшего исходного дифосфоната цинка. Данные сканирующей электронной микроскопии подтвердили результаты, полученные методом РФА. На рис. 3 показаны СЭМ-изображения исходного $H_2ZnL \cdot 2H_2O$ и продукта его реакции с водным раствором аминопропилтриэтоксисилана 1. Из рисунка следует, что исходное соединение имеет вид нитевидных кристаллов, а продукт реакции пред-

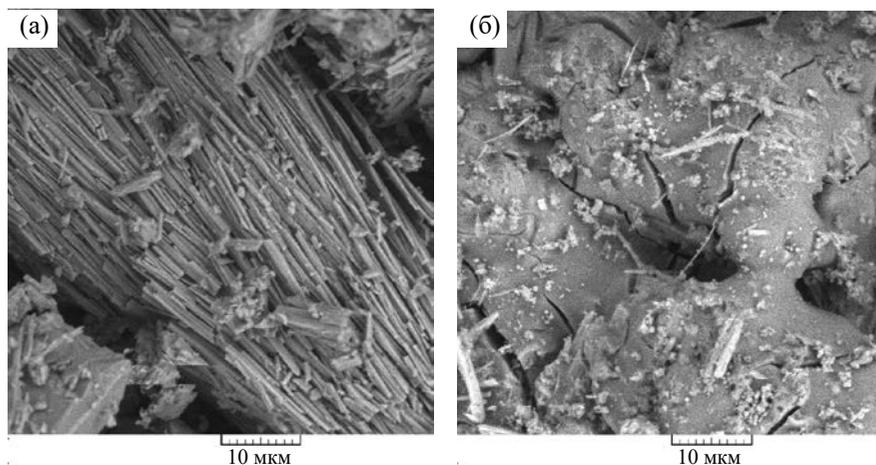


Рис. 3. СЭМ-Изображение $H_2ZnL \cdot 2H_2O$ (а) и продукта его реакции с водным раствором 3-аминопропилсилсесквиоксана 1 (б).

Таблица 1. Удельные площади поверхности и потери массы ксерогелей тетрагидрата бис(3-аминийпропилсилсесквиоксан)(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка **1-2-Zn**, бис(3-аминийпропилсилсесквиоксан)(1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **1-2**, 3-аминопропилсилсесквиоксана **1** и продуктов их отжига на воздухе (O_2 , 700°C) и в потоке аргона (Ar, 700°C)

Соединение	Исходный	O_2 , 700°C		Ar, 700°C	
	$S_{уд}$, м ² /г	$S_{уд}$, м ² /г	Δm , %	$S_{уд}$, м ² /г	Δm , % ^a
1-2-Zn	1.3	0.7	32	0.5	29 (23)
1-2	4.3	17.3	40	5.1	42 (37)
1	0.3	3.0	44	0.2	42 (35)

^a В скобках указаны значения потери массы по данным ТГА.

ставляет собой аморфное соединение с характерными извилистыми трещинами и округлыми кратерами. Некоторая часть трансформировавшихся (склеенных) нитевидных кристаллов сохраняется и проявляется на рентгенограмме в виде размытых рефлексов на фоне аморфного гало.

Металлосодержащие ксерогели используются в качестве гетерогенных катализаторов и адсорбентов. Нагревание до высокой температуры на воздухе или в инертной атмосфере приводит к трансформации металлосодержащей компоненты. Важной характеристикой материала является удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), которая может суще-

ственно изменяться в процессе термообработки. В табл. 1 представлены значения $S_{уд}$ для исходных ксерогелей и продуктов их термообработки на воздухе и в потоке аргона. Металлосодержащий ксерогель состоит из фрагментов аминопропилтриэтоксисилана **1**, (1-гидроксиэтилиден)дифосфоновой кислоты **2** и цинка. Для сравнения были выполнены аналогичные эксперименты с безметалльными ксерогелями **1-2** и аминопропилтриэтоксисиланом **1**. Синтез ксерогеля **1-2** представлен в работе [26].

Из данных табл. 1 следует, что полученные ксерогели имеют малую площадь поверхности. Нагревание цинксодержащего продукта вызывает еще большее уменьшение величины $S_{уд}$, фосфорсодержащего – увеличение, особенно заметное при отжиге на воздухе. Удельная площадь поверхности гидролизованного аминопропилтриэтоксисилана **1** возрастает в 10 раз после нагревания на воздухе и незначительно уменьшается при отжиге в потоке аргона.

На рис. 4 показаны кривые потери массы ксерогелей при нагревании до 650°C в потоке аргона. Значения Δm (табл. 1) несколько меньше, чем полученные при более продолжительном (30 мин) нагревании в экспериментах по отжигу образцов с целью последующего измерения $S_{уд}$. Присутствие цинка стабилизирует соединение. Удаление продуктов термического разложения происходит равномерно без каких-либо экзо- или эндотермических эффектов. Потеря массы (23%) меньше, чем при разложении безметалльных ксерогелей (37 и 35%). Фосфорсодержащий ксерогель разлагается в две стадии при 220–350 и 370–540°C. Основная

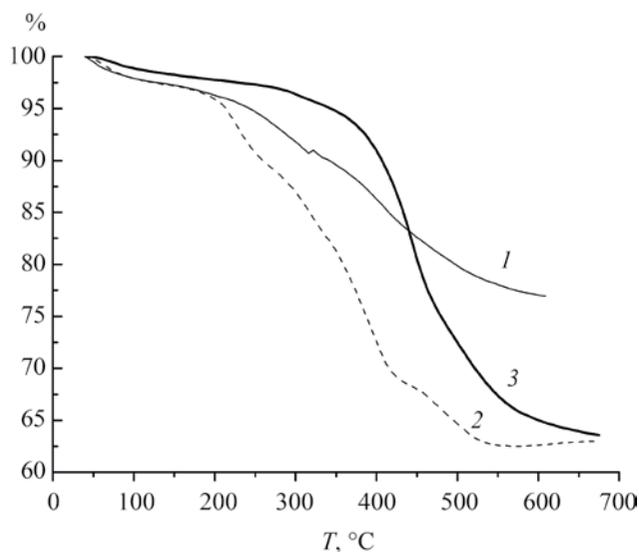


Рис. 4. Термогравиметрический анализ ксерогелей **1-2-Zn** (**1**), **1-2** (**2**), 3-аминопропилсилсесквиоксана (**3**).

потеря массы полиметилсилсесквиоксана происходит в диапазоне 350–570°C.

Таким образом, проведенное исследование показало, что водный раствор кремнийорганического амина способен вызывать эффект аминирования, подобный действию водорастворимого амина, но он осложняется конденсацией гидролизованного аминопропилтриэтоксисилана и образованием металлосодержащего полиорганосилсесквиоксана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали (1-гидроксиэтилиден)-дифосфовую кислоту $H_4L \cdot H_2O$ квалификации Ч (ТУ 6-09-713-76, ЧПО «Химпром», Новочебоксарск) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (АО «Алтайхимпром»).

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. Удельные площади поверхности образцов определяли методом тепловой десорбции азота из газовой гелиево-азотной смеси на газометре ГХ-1, оснащенном детектором по теплопроводности. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе синхронного термического анализа TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO, скорость нагрева составляла 5 град/мин, скорость подачи аргона – 20 мл/мин. Измерения проводили в температурном интервале от 25 до 650°C.

Реакция дигидрата (1-гидроксиэтилиден)-дифосфоната цинка с водным раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана. К суспензии 2.00 г (6.55×10^{-3} моль) мелкорастертого $H_2ZnL \cdot 2H_2O$ в 30 мл H_2O прибавляли при перемешивании 14.90 мл (1.31×10^{-2} моль) раствора, полученного растворением 9.52 г (4.30×10^{-2} моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** в 30 мл H_2O . Наблюдали быстрое (за 10 мин) образование тяжелого крупнозернистого осадка. Смесь перемешивали 2 ч, затем фильтровали. Осадок промывали водой, метанолом и ацетоном, сушили в вакууме без нагревания. Получили 3.51 г (6.25×10^{-3} моль, 95%) тетрагидрата бис(3-аминийпропилсилсесквиоксан)(1-

гидроксиэтилиден)дифосфоната цинка в виде белого порошка. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3700–2200 ш, 1689, 1632, 1531, 1411, 1337, 1307, 1221, 1093, 1045, 994, 950, 923, 810, 747, 720, 667, 580, 476. Найдено, %: С 17.14; Н 5.81; N 4.62. $C_8H_{30}N_2O_{14}P_2Si_2Zn$. Вычислено, %: С 17.10; Н 5.38; N 4.99.

Реакция тригидрата (1-гидроксиэтилиден)-дифосфоната марганца с водным раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана. К суспензии 1.00 г (3.19×10^{-3} моль) $H_2MnL \cdot 3H_2O$ в 20 мл H_2O прибавляли при перемешивании 7.50 мл (6.39×10^{-3} моль) раствора, полученного растворением 9.52 г (4.30×10^{-2} моль) 3-аминопропилтриэтоксисилана **1** в 30 мл H_2O . Смесь перемешивали 2 ч, затем фильтровали. Осадок промывали водой и сушили при 110°C. Получили 1.15 г тригидрата бис(3-аминийпропилсилсесквиоксан)(1-гидроксиэтилиден)дифосфоната марганца в виде красноватого порошка. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3700–2200 ш, 1632, 1584 пл, 1551, 1304, 1158, 1137, 1090, 1075, 1045 пл, 1006 пл, 953, 917, 812, 661, 583, 556, 485, 458. Найдено, %: С 17.89; Н 5.45; N 5.03. $C_8H_{28}N_2O_{13}P_2Si_2Mn$. Вычислено, %: С 18.01; Н 5.29; N 5.25.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куликова Татьяна Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8397-0146>

Золотарёва Наталья Вадимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3209-2929>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках госзадания (тема № 45.4 «Химия функциональных материалов», рег. № 0094-2016-0012) с использованием оборудования Аналитического центра Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН за счет средств гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (уникальный идентификатор RF 2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670). При выполнении работы использовано оборудование Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Эксперименты с использованием

сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2021–2023 г. г. (тема № 0030-2021-0025).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Ma Y.J., Han S.D., Mu Y., Pan J., Li J.H., Wang G.M. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. N 5. P. 1650. doi 10.1039/C7DT04542E
3. Wang W.N., Sun Z.G., Zhu Y.Y., Dong D.P., Li J., Tong F., Huang C.Y., Chen K., Li C., Jiao C.Q. // Cryst. Eng. Comm. 2011. Vol. 13. N 20. P. 6099. doi 10.1039/C1CE05291H
4. Wang G., Li J., Han S., Bao Z. // Faming Zhuanli Shenqing. 2017. CN 106281301 A 20170104.
5. Tong F., Zhu Y., Sun Z., Wang W., Zhao Y., Xu L., Gong J. // Inorg. Chim. Acta. 2011. Vol. 368. N 1. P. 200. doi 10.1016/j.ica.2011.01.009
6. Paul A.K., Kanagaraj R., Pant N., Naveen K. // Crystal Growth Design. 2017. Vol. 17. N 11. P. 5620. doi 10.1021/acs.cgd.7b01110
7. Chen H., Sun Z., Dong D., Meng L., Zheng X., Zhu Y., Zhao Y., Zhang J. // J. Coord. Chem. 2008. Vol. 61. N 8. P. 1316. doi 10.1080/00958970701573186
8. Song H.H., Zheng L.M., Wang Z., Yan C.H., Xin X.Q. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. N 19. P. 5024. doi 10.1021/ic010033v
9. Трунова О.К., Шовкова Г.В., Бон В.В., Гудима А.О. // Укр. хим. ж. 2009. Т. 75. № 11–12. С. 71.
10. Пат. РФ 2580962. (2016).
11. Пат. РФ 2419272. (2011).
12. Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов И.А. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 12. С. 1107; Kuznetsov Yu.I., Chirkunov A.A., Filippov I.A. // Russ. J. Electrochem. 2013. Vol. 49. N 12. P. 1107. doi 10.1134/S1023193513120045
13. Appa R.B.V., Srinivasa R.S. // Res. J. Recent Sci. 2012. Vol. 1. P. 93.
14. Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С. // ЖСХ. 2011. Т. 52. № 7. С. S113; Shabanova I.N., Chausov F.F., Naimushina E.A., Kazantseva I.S. // J. Struct. Chem. 2011. Vol. 52. N 7. P. S109.
15. Gogoi P.K., Barhai B. // Indian J. Chem. Technol. 2010. Vol. 17. N 4. P. 291.
16. Пат. РФ 2391348. (2010).
17. Reznik L.Y., Sathler L., Cardoso M.J.B., Albuquerque M.G. // Mater. Corrosion. 2008. Vol. 59. N 8. P. 685. doi 10.1002/maco.200804108
18. Awad H.S. // Anti-Corrosion Methods and Materials. 2005. Vol. 52. N 1. P. 22. doi 10.1108/00035590510574880
19. Pat. Jpn. 2001010920 A (2001).
20. Пат. РФ 2609787. (2017). Бюлл. № 4.
21. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И., Новикова О.В., Куликова Т.И., Разов Е.Н., Круглов А.В., Котомина В.Е., Гейгер Е.Ю., Варламова Л.Д., Титова В.И., Корченкина Н.А., Саков А.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 336; 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. // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. N 2. P. 336. doi 10.1007/s11172-018-2079-6
22. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Петров Б.И., Лазарев Н.М., Разов Е.Н., Сюбаева А.О., Кодочилова Н.А. // Агрохимия. 2020. № 2. С. 51. doi 10.31857/S000218812002012X
23. Семенов В.В., Золотарева Н.В., Новикова О.В., Петров Б.И., Лазарев Н.М., Фукин Г.К., Черкасов А.В., Разов Е.Н. // Известия АН. Сер. хим. 2022. №5. С. 980; Semenov V.V., Zolotareva N.V., Petrov B.I., Lazarev N.M., Fukin G.K., Cherkasov A.V., Razov E.N. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. N. 5. P. 980. doi 10.1007/s11172-022-3500-8
24. Золотарева Н.В., Семенов В.В. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 10. С. 964. doi 10.1070/RC2013v082n10ABEH004364; Zolotareva N.V., Semenov V.V. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 10. P. 964. doi 10.1070/RC2013v082n10ABEH004364
25. Семенов В.В. // Вестн. ЮУГУ. Сер. Химия. 2021. Т. 13. № 4. С. 19; Semenov V.V. // Bull. South Ural State Univ. Chem. 2021. Vol. 13. N 4. P. 19. doi 10.14529/chem21040
26. Куликова Т.И., Золотарева Н.В., Новикова О.В., Семенов В.В. // ЖОХ. 2021. Вып. 91. № 12. С. 1929. doi 10.31857/S0044460X2112012X; Kulikova T.I., Zolotareva N.V., Novikova O.V., Semenov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 12. P. 2441. doi 10.1134/S1070363221120124

Reaction of Zinc(II) and Manganese(II) (1-Hydroxyethylidene)diphosphonates with Aqueous Solution of 3-Aminopropyltriethoxysilane

T. I. Kulikova^a, N. V. Zolotareva^a, T. I. Lopatina^a, E. N. Razov^{b,c}, and V. V. Semenov^{a,*}

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

^b N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^c Institute for Mechanical Engineering Problems of the Russian Academy of Sciences, Branch of the Federal Research Center "Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences", Nizhny Novgorod, 603024 Russia

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

Received December 24, 2022; revised March 1, 2023; accepted March 2, 2023

An aqueous solution of 3-aminopropyltriethoxysilane reacts with suspensions of crystalline zinc(II) (1-hydroxyethylidene)diphosphonates $H_2ZnL \cdot 2H_2O$ and manganese(II) $H_2MnL \cdot 3H_2O$ to give heavy precipitates of amorphous bis(3-aminiumpropylsilsesquioxane)(1-hydroxyethylidene)zinc(II) diphosphonate tetrahydrate and bis(3-aminium propylsilsesquioxane)(1-hydroxyethylidene)manganese(II) diphosphonate trihydrate. Structure of the prepared compounds was studied by elemental, thermal, X-ray phase analysis, IR spectroscopy, and scanning electron microscopy. The specific surface areas of the initial xerogels and products of their thermal decomposition were measured.

Keywords: 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-aminopropylsilsesquioxane, zinc(II), manganese(II), (1-hydroxyethylidene)diphosphonic acid, sol-gel processes