

ЛИНЕЙНЫЕ ОРГАНИЧЕСКО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ [(Fe,Zn)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n И [(Fe,Cd)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n: НЕДОСТАЮЩЕЕ ЗВЕНО МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ФОСФОНАТАМИ

Ф.Ф. Чаусов^{1,2,3}, Н.В. Сомов⁴, Р.М. Закирова¹, А.А. Алалыкин¹, С.М. Решетников¹, В.Г. Петров³, В.А. Александров³, М.А. Шумилова³

¹ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»,
ул. Университетская, 1, Ижевск, Российская Федерация;

²Физико-технический институт УрО РАН, ул. Кирова, 132, Ижевск, Российская Федерация;

³Институт механики УрО РАН, ул. Татьяны Барамзиной, 34, Ижевск, Российская Федерация;

⁴Национальный исследовательский университет им. Н. И. Лобачевского
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, Российская Федерация;

E-mail: chaus@udsu.ru

LINEAR ORGANIC-INORGANIC HETEROMETALLIC COPOLYMERS [(Fe,Zn)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n AND [(Fe,Cd)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n: THE MISSING CHAIN-LINK OF THE MECHANISM OF INHIBITION OF LOCAL STEEL CORROSION BY PHOSPHONATES

F.F. Chausov^{1,2,3}, N.V. Somov⁴, R.M. Zakirova¹, A.A. Alalykin¹, S.M. Reshetnikov¹, V.G. Petrov³, V.A. Aleksandrov³, M.A. Shumilova³

¹FSBEI HE «Udmurt State University»,

1 Universitetskaya str., Izhevsk, Russian Federation;

²Physical and Technical Institute of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
132 Kirova str., Izhevsk, Russian Federation;

³Institute of Mechanics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
34 Tatiyany Baramzinoy str., Izhevsk, Russian Federation;

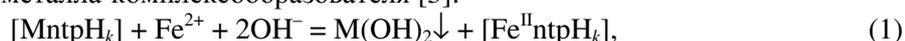
⁴National Research University n.a. N.I. Lobachevsky,
23 Gagarina ave., Nizhniy Novgorod, Russian Federation;

E-mail: chaus@udsu.ru

Впервые выделены гетерополинуклеарные комплексы $[\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ и $[\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.875}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$, образующиеся при взаимодействии ингибиторов коррозии с ионами Fe^{2+} и играющие важную роль в ингибировании локальной коррозии стали комплексами нитрилотрисметилефосфоновой кислоты. Методами РСА, ЭДРС, ИК- и КР-спектроскопии исследован их состав, структура и свойства.

Heteropolynuclear complexes $[\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$ and $[\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.875}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]_n$, which are formed at interaction of inhibitors of corrosion with Fe^{2+} ions and play an important role in inhibition of local steel corrosion by complexes of nitrilotrismethylenephosphonic acid, are isolated for the first time. Their composition, structure and properties are investigated by the single-crystal X-ray diffraction, EDRS, IR- and Raman-spectroscopy.

Исследования процесса ингибирования коррозии стали металлокомплексами нитрилотрисметилефосфоновой кислоты $\text{ntpH}_6 = \text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ [1, 2] показали, что механизм защитного действия органофосфонатов сложен и обусловлен совместным влиянием нескольких факторов. Торможение генерализованной коррозии происходит вследствие образования гидроксида металла-комплексобразователя [3]:





где $\text{ntp} = \text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3$. Однако, влияние этого фактора недостаточно для подавления локальной коррозии. Ингибирование локальной коррозии металлокомплексами ntpH_6 обусловлено [3] осаждением труднорастворимых полинуклеарных комплексов:



или



Помимо реакций (3), (4) возможно образование гетерополинуклеарного комплекса



Возможность протекания реакций (3)–(5) и преобладающее направление процесса зависит от констант устойчивости участвующих в них комплексов и их производений растворимости. Однако эти константы в литературе, в основном, отсутствуют. Те же данные, которые авторам работы [3] удалось обнаружить в цитируемой ими литературе, в частности, [4], не всегда достоверны. Так, для $\text{M}=\text{Zn}$ в области $\text{pH} = 4.5\text{--}8.0$ приводится лишь одно значение константы устойчивости $\lg K_y = 11.06 \pm 0.2$ комплекса. Позднее в указанном интервале pH были синтезированы и выделены в индивидуальном виде два комплекса – $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$ [5] и $[\text{Znntp}]^4+$ [6], резко отличающихся по свойствам. Остаётся невыясненным вопрос, к какому из указанных соединений относится приведённое значение K_y . Открыт вопрос о количественных значениях k и m в уравнениях (3)–(5). Есть мнение [3, 4], что для всех труднорастворимых металлокомплексов ntpH_6 $k > m$. Однако комплексы $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$ [7] и $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$ [8] с $k = m$ практически нерастворимы в воде.

Продукты реакций (3)–(5), которые, собственно, и образуют защитный слой, предотвращающий локальную коррозию стали, не были выделены и исследованы. Поскольку на протекание реакций (3)–(5) влияет большое число малоизученных факторов, актуально прямое экспериментальное исследование взаимодействия металлокомплексов ntpH_6 с ионами Fe^{2+} .

В настоящей работе исследовано взаимодействие комплексов $\text{Na}_4[\text{Znntp}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{ntp}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ с ионами Fe^{2+} , выделены продукты реакции (5) $[\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$ (I) и $[\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.875}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$ (II), определена их структура и некоторые свойства.

Взаимодействие $\text{Na}_4[\text{Znntp}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{ntp}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ с ионами Fe^{2+} исследовали методом встречной диффузии [9]. В пробирку емкостью 20 см³ помещали 0.5 г одного из указанных выше металлокомплексов ntpH_6 , 80 мм 1%-го раствора агар-агара, 20 мм полидиметилсилоксана ПМС-100 для изоляции реакционной системы от кислорода воздуха и под слой ПМС-100 вносили 5 см³ 10%-го раствора FeSO_4 . Через месяц в объеме агар-агара стало заметно образование фазы продуктов взаимодействия, а через год кристаллы продуктов взаимодействия достигли 0.1–0.2 мм (рис. 1). Часть агар-агара с полученными прозрачными бесцветными моноклинными кристаллами продуктов взаимодействия расплавляли на кипящей водяной бане, кристаллы промывали спиртом, эфиром и высушивали на воздухе.

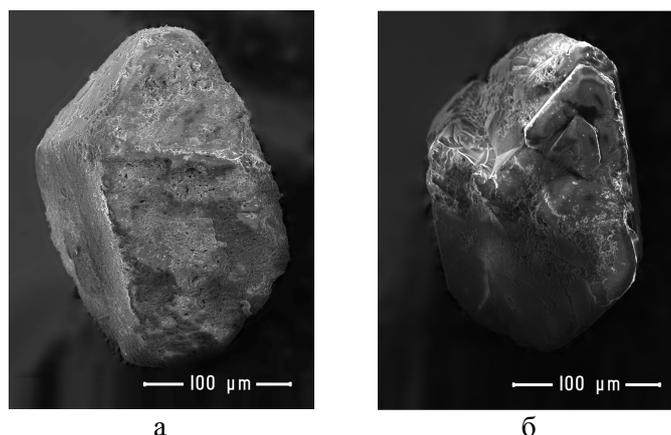


Рис.1 - Вид кристаллов полученных гетерополинуклеарных комплексов (I) (а) и (II) (б).
Растровый электронный микроскоп, увеличение 3500[×]

Электронно-микроскопическое исследование (I) и (II) проводили на сканирующем электронном микроскопе Inspect S50 (FEI Inc., США) при ускоряющем напряжении 5 кВ и увеличении $\times 1000$.

Элементный анализ (**I**) и (**II**) проводили на энергодисперсионном спектрометре TEAM с детектором Octane Pro (EDAX Inc., США), агрегированном с электронным микроскопом Inspec S50, при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Структуру (**I**) и (**II**) определяли методом PCA на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором Sapphire III с использованием MoK α -излучения и графитового монохроматора в режиме сканирования по Ω . Обработку результатов проводили в программе CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015), с учётом поглощения эмпирическим методом Multi-scan. Первичные фрагменты структур находили прямым методом в программном комплексе SHELX 2014/7 [10] с использованием программы WinGX [11]. Все остальные атомы найдены в разностном синтезе электронной плотности. Положения неводородных атомов уточняли методом наименьших квадратов по F^2 . Положения атомов водорода уточняли в изотропном приближении с ограничениями на некоторых параметрах. Итоговое уточнение проводилось с использованием расчетной весовой схемы $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0199P)^2 + 0.2181P]^{-1}$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Атомное отношение Zn:Fe и Cd:Fe определяли методом сканирования параметров заселенности по данным рентгеноструктурного анализа.

ИК-спектры поглощения (**I**) и (**II**) получали на спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в интервале 450–5000 см⁻¹, прессуя таблетки, содержащие 1 мг вещества в 250 мг KBr.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) (**I**) и (**II**) регистрировали в интервале 475–570 нм на микроскопе-микроспектрометре Centaur U-HR с возбуждением лазером с длиной волны 473 нм.

Комплексы (**I**) и (**II**) являются изоструктурными (рис. 2). Каждый атом металла октаэдрически координирован. В двух соседних вершинах октаэдра расположены атомы кислорода двух разных PO₃-групп молекулы лиганда, в третьей вершине – атом кислорода PO₃-группы соседней молекулы лиганда и в остальных вершинах – молекулы воды. Основная полимерная цепь $[-M-O-P-O-]_n$ неорганическая; боковые группы – удерживаемые координационными связями молекулы воды и молекулы лиганда. Валентные углы при атомах P, C и N в хелатном цикле (109.39(13)–118.23(17)°) близки к тетраэдрическому углу 109.47°, а угол O–M–O (87.78(9)–87.79(9)°) близок к октаэдрическому углу 90°. Небольшие отклонения углов от характерных значений свидетельствуют о малых механических напряжениях в цикле.

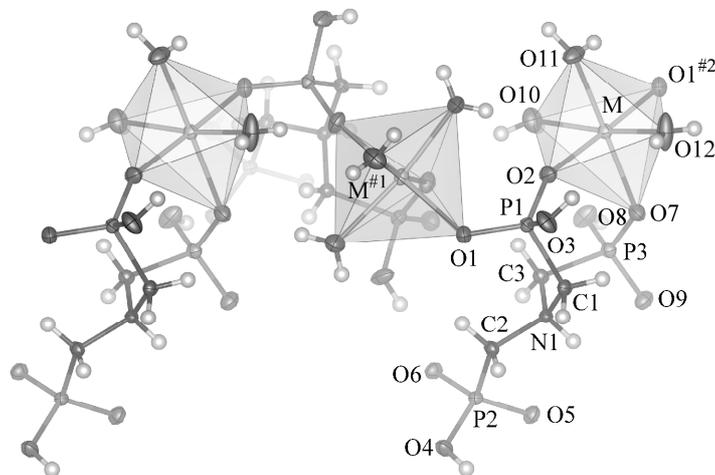


Рис. 2 - Структура полученных гетерополинуклеарных комплексов (**I**) и (**II**). Симметрично эквивалентные позиции: ^{#1} $x, -y-1/2, z+1/2$; ^{#2} $x, -y-1/2, z-1/2$

Расстояния M–O в комплексах $[Fe^{II}(H_2O)_3ntrN_4]_n$, (**I**) и (**II**) приведены в табл. 2. Видно, что при замене в полимерной структуре части атомов Fe на атомы Zn или Cd с меньшим, чем у железа, ковалентным радиусом ($r_c(Fe) = 1.52(6)$, $r_c(Zn) = 1.22(4)$, $r_c(Cd) = 1.44(9)$ Å [12]), межатомные расстояния M–O увеличиваются на 0.0017–0.0265 Å. При образовании гетерометаллического комплекса заметно уменьшаются искажения координационных октаэдров металла за счёт выравнивания расстояний M–O. Изменения расстояний M–O обусловлены заменой части атомов Fe(II), проявляющих эффект Яна–Теллера из-за электронного строения d^6 , на атомы Zn или Cd со сферически-симметричной внешней оболочкой d^{10} . Минимальные расстояния M–O соответствуют атомам кислорода O1 и O2,

входящим в главную полимерную цепь, что обуславливает прочность координационных полимеров (I) и (II).

Таблица 2:

Расстояние	Межатомные расстояния в координационной сфере атомов металла		
	$d, \text{Å}$		
	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$ [7]	(I)	(II)
M–O1	2.0584(9)	2.0849(14)	2.0832(13)
M–O2	2.0810(9)	2.0827(14)	2.0866(13)
M–O7	2.1623(7)	2.1692(12)	2.1697(11)
M–O10	2.2048(9)	2.2113(14)	2.2137(14)
M–O11	2.1519(8)	2.1659(12)	2.1670(11)
M–O12	2.1271(13)	2.142(3)	2.1449(17)
$\langle \text{M–O} \rangle$	2.1309(9)	2.1427(12)	2.1442(13)
$(\text{M–O})_{\text{max}} - (\text{M–O})_{\text{min}}$	0.1464(18)	0.1286(28)	0.1305(27)

Элементный анализ комплексов (I) и (II) показывают хорошее соответствие с данными РСА.

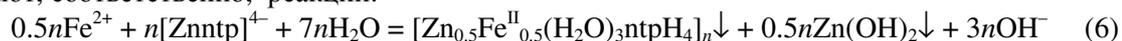
Для (I) найдено, % масс.: O 44.75 ± 3.02 ; P 20.17 ± 0.85 ; Zn 10.07 ± 0.56 ; Fe 9.06 ± 0.75 .

Вычислено для $[\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$, % масс.: O 46.63; P 22.57; Zn 7.94; Fe 6.78.

Для (II) найдено, % масс.: O 48.00 ± 2.57 ; P 22.83 ± 1.05 ; Cd 3.13 ± 0.89 ; Fe 10.06 ± 0.73 .

Вычислено для $[\text{Cd}_{0.125}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.875}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ntpH}_4]_n$, % масс.: O 46.38; P 22.44; Cd 3.39; Fe 11.80.

Сопоставление состава исходных веществ и продуктов показывает, что при взаимодействии $\text{Na}_4[\text{Znntp}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\text{ntp}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ с ионами Fe^{2+} в водной среде протекают, соответственно, реакции:



и



Это прослеживается также по КР- и ИК-спектрам (рис. 3) исходных веществ и продуктов. Протекание реакций (6), (7) спектроскопически проявляется в исчезновении в спектрах исходных веществ полос (cm^{-1}): 400–420 $\delta(\text{M–O–P–O})$, 760 $\delta(\text{O–P–O})$, 990–1000 $\nu(\text{P–O})$ в спектрах КР, 960–980 $\nu(\text{P–O})$ и 1230 $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ИК-спектрах. Образование продуктов реакций (6), (7) обнаруживается по появлению полос (cm^{-1}): 230–270 (колебания звеньев полимерной цепи), 450–490 $\delta(\text{M–O–P–O})$, 720 $\delta(\text{O–P–O})$, 940, 1025, 1040 $\nu(\text{P–O})$ в спектрах КР, 470–490 $\delta(\text{M–O–P–O})$, 720 $\delta(\text{O–P–O})$, 940, 1025, 1040, 1100, 1140, 1170 $\nu(\text{P–O})$ и 1270 $\nu(\text{P=O})$ в ИК-спектрах. Понижение симметрии молекулярной структуры продуктов реакций (6), (7) по сравнению со структурой исходных веществ проявляется в увеличении числа полос колебаний $\nu(\text{P–O})$ в области 940–1170 cm^{-1} , усложнении структуры полос $\delta(\text{CH}_2)$ в области 1400–1500 cm^{-1} и в снятии альтернативного запрета на большинство колебательных мод, проявляющихся одновременно в ИК-спектрах и спектрах КР. Характер изменений, проявляющихся в изменении спектров КР и ИК-спектров, хорошо согласуется со структурой полученных гетерополинуклеарных соединений.

Список использованных источников:

1. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 122–131.
2. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79–93.
3. Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 2. С. 247–256.
4. Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. // Inorg. Chem. Comm. 2005. N. 8. P. 254–258.
6. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71–75.

7. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 915–921.
8. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 10. С. 634–640.
9. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 112 с.
10. Sheldrick G. M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112–122.
11. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
12. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., et al. // Dalton Trans. 2008. No. 21. P. 2832–2838.