

УДК 547.1'1+548.735.4:539.194

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ —
ТЕТРАНАТРИЙ НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТОЦИНКАТА
ТРИДЕКАГИДРАТА $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$**

Ф.Ф. Чаусов¹, Е.А. Наймушина¹, И.Н. Шабанова², Н.В. Сомов³

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

E-mail: chaus@uni.udm.ru

²Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

³Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия

Статья поступила 3 октября 2013 г.

С доработки — 21 ноября 2013 г.

Органофосфонатоцинкатный ингибитор коррозии (CCDC 919565) содержит связь Zn—N, замыкающую три пятичленных хелатных цикла с образованием общей связывающей электронной подсистемы атомов N—Zn—O—P. Цинк координирован в искаженной тригонально-бипирамидальной конфигурации, включающей атом кислорода соседней молекулы комплекса. Пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11,2208(2)$, $b = 11,2666(3)$, $c = 12,3286(3)$ Å, $\alpha = 108,455(2)$, $\beta = 97,168(2)$, $\gamma = 117,103(2)^\circ$. Ингибитор не образует полимерных структур, обеспечивает стабильность и воспроизводимость технологических показателей качества. Температура начала разложения 250 °С. Коэффициент ингибирования коррозии 14,3 (ГОСТ 9.502-82, сталь 20, среда №2, статические условия, естественная аэрация, экспозиция 10 сут.).

DOI: 10.15372/JSC20150327

Ключевые слова: ингибитор коррозии, координационные соединения, цинк, органофосфонатный комплекс, нитрилотрисметиленфосфонат, внутримолекулярная координация, хелатные комплексы.

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодные потери мировой экономики от коррозии составляют около 10 % находящегося в эксплуатации металлофонда и примерно 30 % годовой продукции черной металлургии. Использование ингибиторов коррозии позволяет снизить скорость коррозии и, соответственно, потери металла в несколько раз (эта величина называется коэффициентом ингибирования коррозии — γ), что обуславливает актуальность исследований в области физико-химии ингибиторов коррозии.

Ингибиторы кислородной коррозии стали в водных средах на основе комплексов органофосфоновых кислот с *d*-металлами, преимущественно цинком, получили достаточно широкое распространение [1, 2], но создание ингибиторов данного класса со стабильно высокой противокоррозионной эффективностью представляет большую трудность.

В известных соединениях этого класса [3—7] ион цинка координирован атомами кислорода в вершинах искаженного октаэдра, а атомы азота не принимают участия в координации иона цинка. Структура 1-гидроксиэтилидендифосфонатоцинката натрия была уточнена методами рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) [8],

причем оказалось, что ион цинка в данном соединении может занимать положения с различной координацией атомами кислорода. Атомы кислорода в группе PO_3 также неэквивалентны.

Как и всем органофосфонатам металлов [9], описанным ингибиторам свойственно образование полимерных структур, вследствие чего они имеют нестабильные от партии к партии показатели эффективности, плохо растворяются в воде, недостаточно устойчивы при хранении и использовании и имеют недостаточно высокую температуру начала разложения. Можно рассчитывать на повышение химической и термической устойчивости органофосфонатных ингибиторов коррозии в случае участия атома азота в координации цинка, образующего прочную донорно-акцепторную связь со многими d -элементами. Однако фосфонатоцинкаты с такой структурой в литературе не описаны.

Механизм ингибирующего действия органофосфонатоцинкатов выяснен не полностью. Отдельные авторы [9] связывают ингибирующие свойства с наличием у группы PO_3 тройной оси симметрии, однако недостаток структурных данных по органофосфонатоцинкатным ингибиторам оставляет эту гипотезу под вопросом.

По этим причинам представляет интерес синтез органофосфонатоцинкатных ингибиторов коррозии, действующих в координации иона цинка атом азота и не образующих полимерных структур, а также исследование их строения и ингибирующих свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез вели в водном растворе. К 0,45 моль гидроксида натрия (ХЧ) при 70—80 °С добавили 0,1 моль оксида цинка (ЧДА), после полного растворения добавили 0,1 моль нитрило-триметиленфосфоновой кислоты, дважды перекристаллизованной из водного раствора. Смесь перемешивали 2 ч при 70—80 °С, упаривали и медленно охладили до комнатной температуры. Выпавший из раствора комплекс перекристаллизовали из воды.

Для проведения рентгеноструктурного эксперимента выбрали визуально прозрачный монокристалл, из которого выточили и отшлифовали образец в форме шара со средним радиусом 0,16 мм. Использовали автоматический четырехкружный дифрактометр Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором Sapphire III. Съемку вели при комнатной температуре с использованием MoK_{α} -излучения и графитового монохроматора. Область съемки по θ составила 3,48—30,51°, индексы отражений $-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$. Всего измерено 23537 рефлексов, из них независимых 7509 и значимых ($I > 2\sigma_I$) — 7211. Фактор R_{int} для эквивалентных рефлексов 0,014. Сбор и обработку дифракционных данных, определение параметров элементарной ячейки и пространственной группы симметрии проводили в программе CrysAlisPro 1.171.36.21 (Agilent Technologies), с учетом поглощения эмпирическим методом Multi-scan. Первичный фрагмент структуры найден прямыми методами в программном комплексе SHELX 97-2 (Sheldrick G.M., University of Göttingen, Germany). Положения остальных атомов (включая водород) определены в разностном синтезе электронной плотности. Уточнение параметров модели кристалла осуществляли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программном комплексе SHELX 97-2 с использованием программы WinGX [10]. Число уточняемых параметров 436, ограничений на уточняемые параметры не накладывали. Итоговое уточнение проводили с использованием расчетной весовой схемы $w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0199P)^2 + 0,2181P]^{-1}$, где $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$. Конечное значение факторов по значимым рефлексам $R_1 = 0,0153$, $wR_1 = 0,0385$; по всем рефлексам $R_1 = 0,0163$, $wR_1 = 0,0389$. Остаточная электронная плотность $-0,364 \dots 0,42 \text{ e}/\text{Å}^3$. CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, депонирован в CCDC под номером 626122, доступен в системе Интернет по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Для получения рентгеноэлектронных спектров исследуемое вещество наносили тонким (5—10 мкм) слоем на подложку из чистого кобальта. Рентгеноэлектронные спектры получали при помощи электронного спектрометра с двойной фокусировкой магнитным полем [11] при возбуждении AlK_{α} -излучением. Использование магнитного энергоанализатора позволяет получить высокую светосилу и разрешение в широком интервале кинетических энергий электронов,

а конструктивное отделение магнитного энергоанализатора от высоковакуумной камеры спектрометра — электронные спектры *in situ* в процессе физико-химических воздействий на образец. Температуру начала разложения измеряли на том же приборе при нагревании образца в рабочей камере спектрометра по снижению контрастности спектра углерода C1s, регистрируемого *in situ*, по методике, описанной авторами в работе [12], с погрешностью, не превосходящей ± 5 °С.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) монокристаллического образца размерами $3 \times 3 \times 1$ мм получали на микроспектрометре комбинационного рассеяния Centaur U HR с возбуждением лазером с длиной волны 532 нм.

Коррозионные испытания проводили в нейтральной водной среде № 2 по ГОСТ 9.502-82 в статических условиях при естественной аэрации, экспозиция 10 сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные данные о межатомных расстояниях и валентных углах приведены в табл. 1.

На рис. 1 приведен фрагмент кристаллической структуры $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в координационных полиэдрах. Из 13 молекул воды, приходящихся на формульную единицу, 11 участвуют в образовании координационных полиэдров натрия: координационные полиэдры ионов Na1, Na2, Na3 и Na4 содержат 4, 3, 5 и 6 молекул воды соответственно. Ионы Na1 и Na2 координированы пятью атомами кислорода, образующими неправильные тригональные бипирамиды. Ионы Na3 и Na4 координированы шестью атомами кислорода, причем их координационные полиэдры представляют собой сильно искаженные октаэдры. Две молекулы воды являются сольватами. Сложность кристаллической упаковки комплекса создает пространственные препятствия для размещения некоторых молекул воды. Включение входящих в молекулы воды атомов кислорода в четырехчленные циклы с ионами натрия приводит к значительному отклонению валентных углов при атомах кислорода от энергетически выгодного при sp^3 -гибридизации угла $109,47^\circ$, а также затрудняет образование водородных связей с участием некоторых молекул кристаллизационной воды.

Структура комплексного аниона $[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}]^{4-}$ представлена на рис. 2. Расстояние Zn—N составляет $2,2548(7)$ Å.

Рентгеноструктурный анализ не решает однозначно вопрос о наличии координационной связи Zn—N, поэтому было проведено моделирование структуры комплексного аниона на ЭВМ

Т а б л и ц а 1

Важнейшие межатомные расстояния d , Å и валентные углы ω , град.
в структуре $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Zn1—N1	2,2548(7)	P3—O8	1,5127(7)	N1—Zn1—O3	86,57(3)	O4—P2—C2	101,62(4)
Zn1—O9	1,9882(7)	P1—O2	1,5131(7)	N1—Zn1—O4	82,50(3)	O5—P2—C2	106,85(4)
Zn1—O4*	2,0151(6)	P2—O6	1,5147(7)	N1—Zn1—O9	87,11(3)	O6—P2—C2	109,90(4)
Zn1—O3	2,0184(7)	P3—O7	1,5162(7)	N1—Zn1—O4*	163,29(3)	O7—P3—C3	109,26(4)
Zn1—O4	2,0876(7)	P1—O1	1,5193(7)	O3—Zn1—O4	128,82(3)	O8—P3—C3	107,54(4)
P2—C2	1,8204(9)	P3—O9	1,5416(7)	O3—Zn1—O9	114,49(3)	O9—P3—C3	103,80(4)
P3—C3	1,8214(9)	P1—O3	1,5472(7)	O3—Zn1—O4*	102,68(3)	O1—P1—O3	110,80(4)
P1—C1	1,8217(9)	P2—O4	1,5567(7)	O4—Zn1—O9	114,66(3)	O2—P1—O3	112,24(4)
P2—O5	1,5108(7)			O4—Zn1—O4*	80,86(3)	O6—P2—O4	111,64(4)
				O9—Zn1—O4*	101,27(3)	O5—P2—O4	112,87(4)
				O7—P3—O8	112,41(4)	O7—P3—O9	111,29(4)
				O1—P1—C1	107,79(4)	O8—P3—O9	112,09(4)
				O2—P1—C1	108,38(4)	O1—P1—O2	113,34(4)
				O3—P1—C1	103,71(4)	O6—P2—O5	113,19(4)

* Симметрично эквивалентная позиция:
-x, -y, -z.

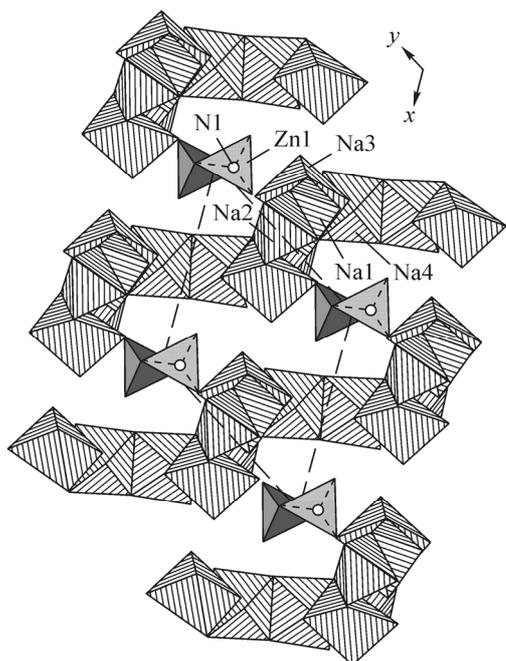


Рис. 1. Структура $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в координационных полиэдрах цинка и натрия

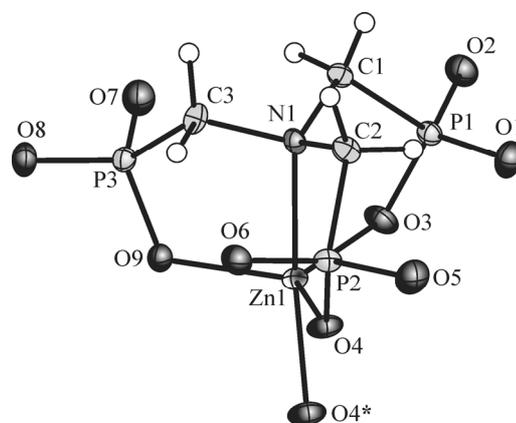
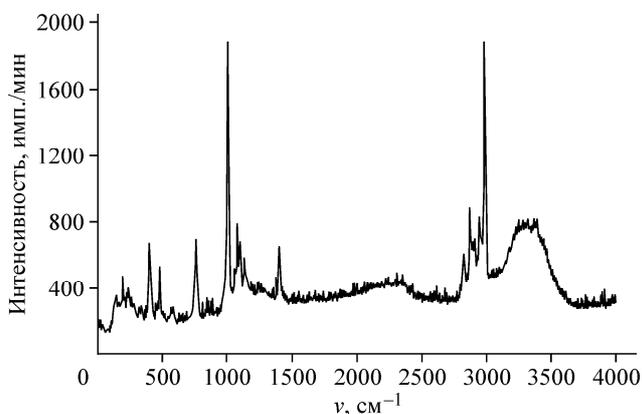


Рис. 2. Структура комплексного аниона $[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Zn}]^{4-}$

(программа HyperChem 8.0.7, метод ММ+). Расчет показывает, что при наличии связи $\text{Zn}-\text{N}$ минимум потенциальной энергии достигается при расстоянии $\text{Zn}-\text{N}$ 2,38 Å, а при отсутствии указанной связи — при расстоянии $\text{Zn}-\text{N}$ 3,62 Å.

Спектр комбинационного рассеяния монокристалла $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ приведен на рис. 3. Спектр хорошо соответствует расчетному спектру молекулярной структуры, содержащей связь $\text{Zn}-\text{N}$; отнесение наиболее интенсивных полос спектра приведено в табл. 2. Валентным колебаниям связи $\text{Zn}-\text{N}$ соответствует интенсивная полоса при 1243 см^{-1} (расчетное значение 1235 см^{-1}), что также указывает на участие атома азота в координации иона цинка.

Из изложенного следует, что в полученном соединении атом азота вступает в координационную связь с цинком, замыкая три цикла $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O}-\text{Zn}$. Ион цинка пятикоординирован в конфигурации искаженной тригональной бипирамиды, в экваториальных позициях и одной из аксиальных позиций, в которой находятся четыре атома кислорода, а в другой, удаленной от центра аксиальной позиции, находится депротонированный атом азота. Валентный угол $\text{N1}-\text{Zn1}-\text{O4}^* = 163,29(3)^\circ$ отличается от правильной тригональной бипирамиды, что объясняется энергетическим выигрышем при димеризации комплекса образованием связей $\text{Zn1}-\text{O4}^*$ и $\text{Zn1}^*-\text{O4}$ и образованием плоского четырехчленного цикла $\text{Zn1}-\text{O4}^*-\text{Zn1}^*-\text{O4}$ с комплексом, координированным в симметрично эквивалентной позиции $-x, -y, -z$ (соответствующие атомные позиции обозначены звездочкой). Полиэдры цинка (тригональные бипирамиды) в структуре димера соединены по ребру $\text{O4}-\text{O4}^*$.



Представляет интерес вопрос об эквивалентности атомов кислорода групп PO_3 в связи с механизмом ингибирующего дей-

Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния монокристалла $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Отнесение основных полос спектра КР монокристалла $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Частота, см^{-1}		Отнесение
Эксперимент	Расчет*	
100...300	100...300	<i>твист</i> -Колебания внешней координационной сферы
334...400	307...418	δ -Колебания O—P—O
478	465	δ -Колебания Zn—O—P
571	500...590	δ -Колебания $(\text{Zn})\text{O—P—O}$
620...700	620...700	Колебания внешней координационной сферы
761	720...778	δ -Колебания N—C—P
846	824	Колебания внешней координационной сферы
878	882...895	δ -Колебания Zn—O—P
918	920	Колебания внешней координационной сферы
1003	999...1002	Симм. <i>твист</i> -колебания циклов Zn—N—C—P—O
1080...1160	1080...1160	Комбинационные моды внешней координационной сферы и циклов Zn—N—C—P—O
1184	1176	<i>твист</i> -Колебания цикла Zn—O—Zn—O
1243	1235	ν -Колебания Zn—N
1399	1393	Плоские колебания цикла Zn—O—Zn—O
1435	1427...1428	Антисимметричные <i>твист</i> -колебания циклов Zn—N—C—P—O
2824	2802...2830	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Na}(\text{O—P})$
2827...2988	2911...3022	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Na}(n\text{H}_2\text{O})$
3200...3500	3200...3500	$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$

* HyperChem 8.0.7, метод ММ+.

ствия полученного вещества. Этот вопрос касается электронного строения валентной оболочки пятивалентного фосфора и участия $\text{P}3d$ -электрона в образовании связей P—O—Zn .

Рентгеноэлектронный спектр $\text{P}2p$ полученного соединения (рис. 4) включает две составляющие с максимумами при энергии связи 131,2 и 132,8 эВ. В прежних исследованиях другого фосфонатоцинкатного ингибитора коррозии авторы [8] показали, что составляющая с максимумом при 131,2 эВ соответствует участию атома фосфора в связи с атомом кислорода, взаимодействующим с атомом цинка, а составляющая с максимумом при 132,8 эВ — участию атома фосфора в кратной связи с атомом кислорода. Соотношение интенсивностей этих составляющих 1:2 показывает, что в полученном веществе каждый атом фосфора связан с атомом кислорода, который участвует в координационной связи с атомом цинка, и двумя одинаковыми кратными связями с атомами кислорода, которые несут одинаковые парциальные отрицательные заряды.

По данным табл. 1, длины связей $\text{P—O}(\text{Zn})$ в среднем на 0,034 Å больше, чем длины связей $\text{P—O}^{\delta-}$. Длины простой $\text{P—O}(\text{H})$ и двойной P=O связей, по данным [13], составляют 1,534(3) и 1,477(3) Å соответственно. Корреляция длины связи

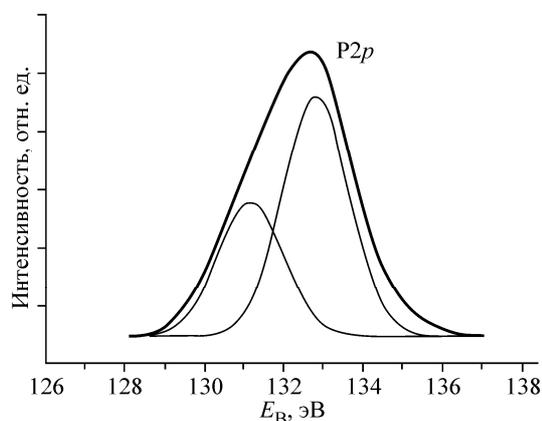


Рис. 4. Рентгеноэлектронный спектр $\text{P}2p$ $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

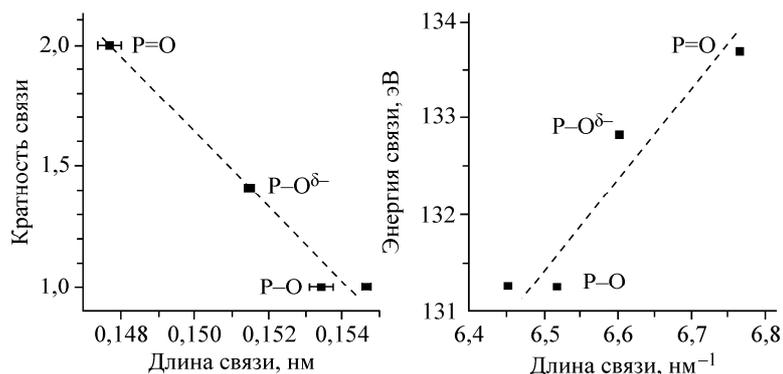


Рис. 5. Корреляции длины связи P—O с кратностью связи и энергией связи $2p$ -электрона

P—O с кратностью связи и энергией связи $2p$ -электрона [14] графически представлена на рис. 5. Линейная интерполяция для связей P—O^{δ-} при их средней длине дает кратность около 1,4.

$3d$ -электрон локализуется в системе кратных связей O^{δ-}—P—O^{δ-}; существует вероятность участия $3d$ -электрона в образовании связей P—O—Zn, однако это участие, по-видимому, слабое. Атомы кислорода в группах PO₃ неэквивалентны, тройная ось симметрии отсутствует. Это дает основание поставить под сомнение предложенную ранее гипотезу [9] ингибирующего действия органофосфонатов.

Сравнение эффективности ингибирования и температуры начала разложения описанных в литературе ингибиторов и Na₄ [N(CH₂PO₃)₃Zn] · 13H₂O приведены в табл. 3. Коэффициент ингибирования коррозии полученного соединения существенно выше, чем ранее известные. Термодинамическая устойчивость, проявляющаяся в высокой температуре начала разложения, обусловлена образованием прочной связи Zn—N с замыканием трех пятичленных хелатных циклов. Полученный ингибитор не образует полимерных структур, легко растворяется в горячей и холодной воде, не пылит и не слеживается при хранении. Эти факторы, а также простота синтеза и доступность сырьевой базы, позволяют рассчитывать, что предложенный продукт получит применение для ингибирования кислородной коррозии стали в системах отопления и охлаждения, оборотного водоснабжения с градирнями и без таковых, а также сбора и подготовки нефти и поддержания пластового давления.

Вместе с тем остается неясным вопрос о механизме ингибирующего действия полученного соединения. Вероятно, решить эту проблему можно путем детального изучения структуры органофосфонатоцинкных комплексов в водных растворах (отличающейся от структуры тех же комплексов в кристаллах), а также строения и свойств защитных слоев, образуемых указанными соединениями на поверхности металлов.

Т а б л и ц а 3

Технологические показатели качества известного и полученного ингибитора

Используемый ингибитор	Коэффициент ингибирования коррозии, %	Температура начала разложения, °С	Список литературы
Гексаметилендиаминтетраakisметилен-фосфонатоцинк	1,7	—	[4]
Нитрилотрисметиленфосфонатоцинк	2,7	—	[6]
Эктоскейл-450-2	11,1	218	[7]
Полученный продукт	14,3	250	

ВЫВОДЫ

Синтезирован ингибитор коррозии стали в нейтральных средах с хелатной структурой, включающий связь Zn—N и обладающий более высокой эффективностью и стабильностью по сравнению с описанными соединениями.

Внутримолекулярный комплекс включает атом цинка в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении N- и O-денатных центров молекулы нитрилотрисметилефосфоновой кислоты. Комплексные анионы димеризованы связями Zn—O. Внешняя координационная сфера включает ионы натрия в искаженном тригонально-бипирамидальном и октаэдрическом окружении атомов кислорода и молекулы сольватной воды.

Фосфонатные группировки содержат простую связь P—O(Zn) и две приблизительно 1,4-кратные связи P—O^{δ-}. Участие РЗd-электрона в образовании связей P—O—Zn, по-видимому, слабое; атомы кислорода в группах PO₃ неэквивалентны; тройная ось симметрии у групп PO₃ отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Удмуртской Республики (проект 13-02-96007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чаусов Ф.Ф. // Изв. РАН. Сер. Физич. – 2013. – 77, № 3. – С. 358.
2. Чаусов Ф.Ф. // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 8. – С. 26.
3. Lukeš I., Rejšková D., Odvárko R., Vojtíšek P. // Polyhedron. – 1986. – 5. – P. 2063.
4. Demadis K.D., Mantzaridis C., Raptis R.G., Mezei G. // Inorg. Chem. – 2005. – 44. – P. 4469.
5. Demadis K.D., Barouda E., Zhao H., Raptis R.G. // Polyhedron. – 2009. – 28. – P. 3361.
6. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – 8. – P. 254.
7. Ковальчук А.П., Иванова Н.А. // Патент РФ № 2115631. – 1998. – МПК С 02 F 5/14.
8. Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С. // Журн. структур. химии. – 2011. – 52, Приложение. – С. S113.
9. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988.
10. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – 32. – P. 837.
11. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Теребова Н.С., Мурин А.В., Наймушина Е.А. Исследование электронной структуры систем на основе переходных металлов при изменении концентрации, температуры и давления. – Ижевск: Удмуртский государственный университет, 2011.
12. Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н., Казанцева И.С. // Экология и промышленность России. – 2013. – № 10. – С. 40.
13. Dali J.J., Wheatley P.J. // J. Chem. Soc. (A). – 1967. – 24. – P. 212.
14. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984.