

УДК 541.49+546.762:548.736.5

НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫЙ СПИНОВЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ $M \leftarrow \text{OH}_2$ В ИЗОСТРУКТУРНЫХ НИТРИЛО-*трис*-МЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ $[M^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ ($M^{\text{II}} = \text{Cr-Zn}$)

© 2019 г. Н. В. Ломова¹*, Ф. Ф. Чаусов¹, В. Г. Петров¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук”, Ижевск, Россия

*E-mail: natalomkell@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Проведен корреляционный анализ параметров координационных связей $M \leftarrow \text{OH}_2$ (магнитных моментов атомов переходных металлов, межатомных расстояний, силовых констант и энергий разрыва) в изоструктурных нитрило-*трис*-метилефосфонатных комплексах переходных металлов 3d-ряда $[M^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ ($M^{\text{II}} = \text{Cr-Zn}$). Показано, что корреляция силовых констант с межатомными расстояниями согласуется с правилом Баджера, а энергия разрыва связи $M \leftarrow \text{OH}_2$ сильно отклоняется от эмпирической зависимости Полинга. Показано, что отклонения энергии разрыва связи $M \leftarrow \text{OH}_2$ от правила Полинга обусловлены наличием нескомпенсированной спиновой плотности на центральном атоме. Это объясняет устойчивость Fe-содержащих гетерометаллических координационных полимеров $[(\text{Fe}, M)(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$, которая обуславливает высокую эффективность нитрило-*трис*-метилефосфонатных комплексов как ингибиторов коррозии стали в водных средах.

DOI: 10.1134/S0367676519060218

ВВЕДЕНИЕ

Установлено [1], что при взаимодействии некоторых переходных металлов с ионами железа образуются прочные Fe-содержащие гетерометаллические комплексы, которые формируют на поверхности стали коррозионно-защитный слой. Однако физико-химические закономерности, определяющие высокую устойчивость Fe-содержащих НТР-комплексов, оставались неисследованными.

Основными характеристиками химической связи являются межатомное расстояние r , энергия разрыва E и силовая константа k . Баджер [2] теоретически обосновал и экспериментально подтвердил соотношение $k(r - d_{ij})^3 = \text{const}$, где d_{ij} – константа для химической связи между атомами элементов i -го и j -го периодов Периодической системы. Полинг показал [3], что в некоторых случаях справедливо соотношение $Er = \text{const}$.

Описаны линейные координационные полимеры нитрило-*трис*-метилефосфоновой кислоты $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_6$ (НТР) с Cr(II) [4], Mn(II) [5], Fe(II) [6], Co(II) [7], Ni(II) [8] и Cu(II) [9] и Zn

[10]. Все комплексы [4–10] изоструктурны и кристаллографически изоморфны (рис. 1).

В настоящей работе проведен корреляционный анализ параметров связи $M \leftarrow \text{OH}_2$ в комплексах [4–10] (межатомных расстояний, силовых констант и энергий разрыва), а также магнитных моментов центрального атома.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Силовые константы связей $M \leftarrow \text{OH}_2$ определяли из спектров комбинационного рассеяния (микроскоп-микроспектрометр Centaur U-NR, возбуждение лазером с длиной волны 473 нм) в приближении для гармонического осциллятора.

Энергии разрыва связей $M \leftarrow \text{OH}_2$ находили из термогравиграмм (дериватограф Shimadzu DTG-60H, скорость нагрева $0.05 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$, атмосфера Ar) методом Хоровица–Мецгера.

РФЭ-спектры регистрировали на отечественном рентгеноэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [11] с магнитным энергоанализатором при возбуждении Al-K α излуче-

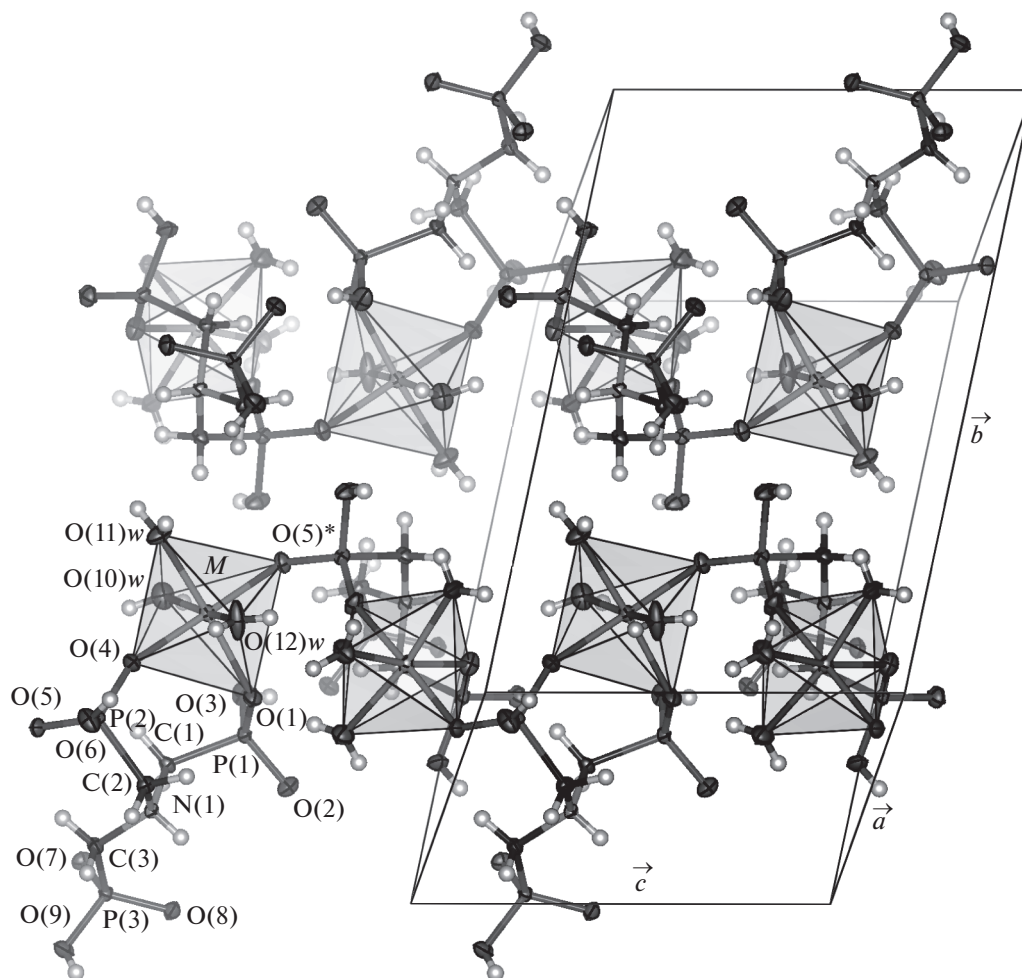


Рис. 1. Строение и кристаллическая упаковка комплексов $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$.

нием ($h\nu = 1486.6$ эВ). Магнитные моменты атомов d -элементов определяли по формуле $\mu = 2\mu_B[S(S+1)]^{1/2}$, где S – суммарный спин некомпенсированных d -электронов, определяемый из соотношения $I_1 : I_2 = (S+1) : S$, I_1 и I_2 – интегральные интенсивности составляющих $3s$ -дублета d -элемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Найденные характеристики связей $M \leftarrow OH_2$ в комплексах [4–10] приведены в табл. 1.

Корреляция между межатомными расстояниями $M-O(w)$ и силовыми константами соответствующих связей $M \leftarrow OH_2$ иллюстрируется рис. 2а, который показывает удовлетворительное согласие с правилом Баджера для всех соединений [4–10]. Корреляция межатомных расстояний $M-O(w)$ и энергий разрыва соответствующих

связей $M \leftarrow OH_2$ показана на рис. 2б. Отклонения от эмпирического правила Полинга для комплексов $Cr(II)$ и $Cu(II)$, обусловленные янтеллеровским искажением координационного полиэдра, проявляются так же, как и для корреляции с силовыми константами связей. Наиболее сильные отклонения от эмпирической зависимости Полинга наблюдаются для комплексов $Fe(II)$ и $Mn(II)$. Для комплексов Co и Ni отклонения выражены слабее.

Фрагменты РФЭ-спектров указанных координационных соединений $Cr-Cu$ приведены на рис. 3. Наблюдаемые в комплексах $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]$ значения μ больше, чем в чистых металлах и сплавах Mn , Fe и Co . Это объясняется как увеличением числа неспаренных $3d$ -электронов при ионизации атома металла, так и отсутствием в неорганической полимерной цепи $-M-O(4)-P(2)-O(5)-$ (рис. 1) $d-d$ перекрытия электронных состояний атомов переходных металлов.

Таблица 1. Характеристика связей $M \leftarrow \text{OH}_2$ в комплексах $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$

M^{II}	$r_i, \text{Å}$	$\tilde{\nu}_i, \text{cm}^{-1}$	$k_i, \text{H} \cdot \text{m}^{-1}$	$E_i, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$I_2 : I_1$	Терм основного состояния M	μ, μ_B	$E_{\text{расч}},$ кДж/моль (уравнение 4)
Cr	2.141	567	231.8	124.6	0.39	5D	2.07	114.97
	2.274	444	142.1	88.9				94.45
	2.412	325	76.1	62.7				75.55
Mn	2.236	425	131.9	144.5	0.62	6S	4.14	134.4
	2.216	455	151.2	144.5				137.43
	2.168	483	170.4	144.5				144.93
Fe	2.127	487	173.9	146	0.61	5D	4.01	149.32
	2.152	487	173.9	146				145.21
	2.205	447	146.5	146				136.82
Co	2.159	444	146.2	109.2	0.42	4F	2.23	114.84
	2.109	465	160.4	111.5				123.08
	2.089	501	186.1	122.7				126.49
Ni	2.102	432	138.4	107.8	0.29	3F	1.50	112.18
	2.079	475	167.3	128.9				116.13
	2.037	504	188.4	142.2				123.58
Cu	2.309	332	83.0	63.3	0.20	2D	1.11	73.65
	2.049	407	124.7	85.8				114.93
	2.018	451	153.2	95.6				120.56
Zn	2.146	437	144.5	95.4	—	1S	—	80.03
	2.144	481	175.0	100.1				80.36
	2.07	532	214.1	101.6				92.88

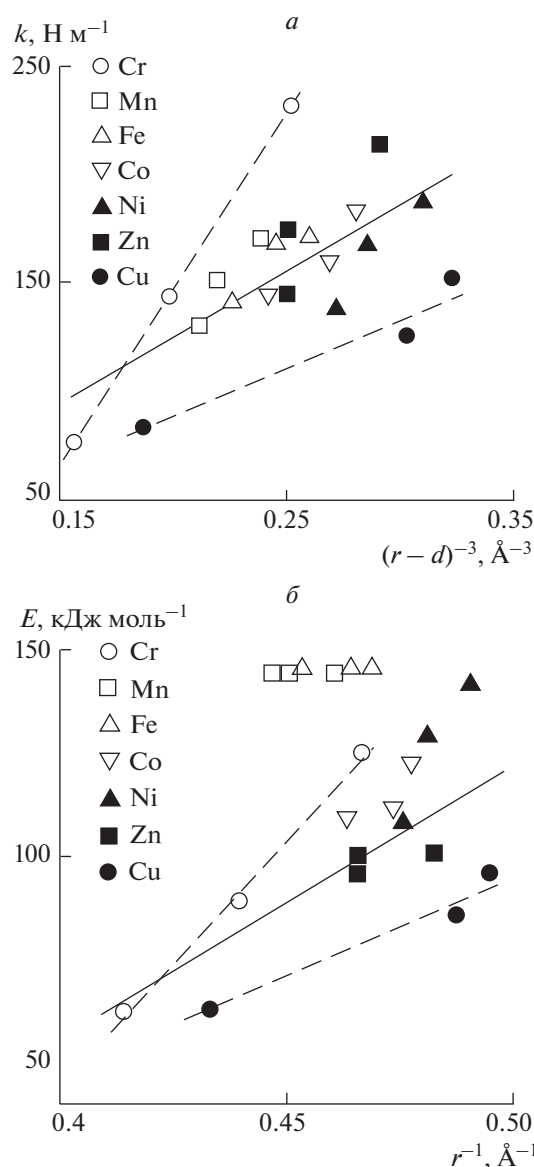


Рис. 2. Корреляционные графики связи межатомного расстояния r и силовой константы k (а) и межатомного расстояния r и энергии разрыва связи E (б) для связей $M \leftarrow \text{OH}_2$.

Двойная линейная регрессия энергии связи E по отношению к r^{-1} и μ дает уравнение

$$E = 751r^{-1} + 16\mu - 270 \pm 14;$$

расчетные значения E приведены в правом столбце табл. 1. Коэффициент детерминации составляет 0.761, что соответствует коэффициенту корреляции 0.873. Остаточные отклонения обусловлены, в основном, влиянием эффекта Яна–Теллера в комплексах Cr(II) и Cu(II); при исключении Cr(II) и Cu(II) из выборки экспериментальных данных коэффициент детерминации возрастает

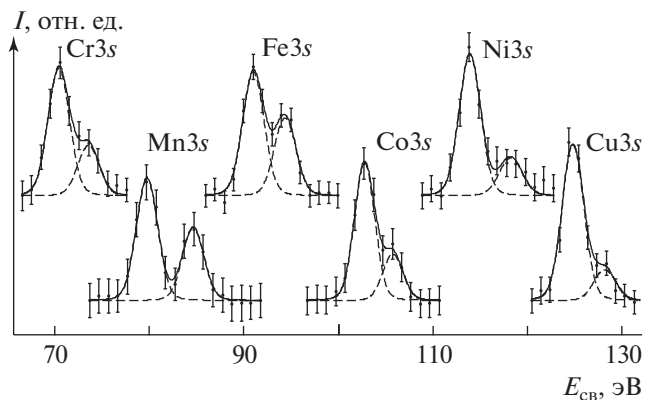


Рис. 3. Фрагменты РФЭ-спектров координационных соединений $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$.

до 0.817, что соответствует коэффициенту корреляции 0.904.

ВЫВОДЫ

Определены силовые константы (методом спектроскопии КР), энергии связей $M \leftarrow \text{OH}_2$ (по данным ТГА) и магнитный момент атомов переходных металлов (по мультиплетному расщеплению РФЭ-спектров) в комплексах изоструктурного ряда $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_3\mu\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ ($M = \text{Cr-Zn}$).

Показано, что корреляция силовых констант связей $M \leftarrow \text{OH}_2$ с межатомными расстояниями $M\text{-O}(w)$ удовлетворяет известному эмпирическому правилу Баджера, а для корреляции энергии связей с межатомными расстояниями $M\text{-O}(w)$ наблюдаются резкие отклонения.

Двойная линейная регрессия энергии связи по отношению к обратным величинам межатомных расстояний $M\text{-O}(w)$ и атомным магнитным моментам показывает тесную взаимосвязь энергии связей $M \leftarrow \text{OH}_2$ со спиновым магнитным моментом атомов $3d$ -металлов.

Наблюдаемая аномально высокая прочность связи Fe–O объясняет устойчивость Fe-содержащих гетерометаллических полимерных НТР-комплексов, которая обуславливает высокую эффективность комплексов НТР как ингибиторов коррозии сплавов железа в водных средах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Закирова Р.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 3. С. 394; Chausov F.F., Somov N.V., Zakirova R.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. № 3. P. 365.

2. *Badger R.M.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 128.
3. *Pauling L.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 8. P. 662.
4. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Координац. химия. 2015. Т. 41. № 10. С. 634; *Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. No. 10. P. 688.
5. *Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325.
6. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 915; *Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al.* // Cryst. Rep. 2015. V. 60. № 6. P. 853.
7. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Координац. химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729; *Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 12. P. 798.
8. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238; *Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V.* // Cryst. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 216.
9. *Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233; *Somov N.V., Chausov F.F.* // Cryst. Rep. 2015. V. 60. № 2. P. 210.
10. *Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M.* // Inorg. Chem. Comm. 2005. № 8. P. 254.
11. *Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Холзиков А.В., Ронюмарюв А.Г.* // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2004. V. 137–140. P. 383.