

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРИЛО-трис-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© Ф. Ф. Чаусов, И. С. Казанцева, Н. В. Ломова, А. В. Холзаков,
И. Н. Шабанова, Н. Е. Суксин

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426068, г. Ижевск, ул. Татьяны Барамзиной, д. 34
E-mail: chaus@udman.ru

Поступила в Редакцию 9 февраля 2022 г.

После доработки 26 мая 2022 г.

Принята к публикации 5 июня 2022 г.

Методами термогравиметрического, дифференциально-термического анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано термохимическое поведение и механизм разложения кристаллических гетерометаллических хелатных комплексов в концентрационном ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$). Показано, что температура разложения зависит от состава гетерометаллических комплексов и конфигурации димерных кластеров в их кристаллической упаковке. Наибольшей термической устойчивостью (начало разложения около 280°C) характеризуется гетерометаллический комплекс с $x = 1/4$ из-за наименьших напряжений в структуре комплексного аниона. Изменение химического строения комплекса с $x = 1/2$, кристаллическая структура которого построена из кластеров одинакового состава, начинается уже при $250\text{--}290^\circ\text{C}$, но отщепление газообразных продуктов происходит только при $300\text{--}408^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: нитрило-трис-метиленфосфоновая кислота; медно-цинковые комплексы; термическое разложение; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044461822040065, EDN: DGYKSG

Комплексы цинка с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_6$ (NTP) являются эффективными ингибиторами коррозии в нейтральных водных средах [1, 2] и в этом качестве получили широкое распространение в промышленности. Показано, что цинковые комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с разной структурой обладают при прочих равных условиях различной противокоррозионной эффективностью, причем наиболее эффективным ингибитором коррозии является комплекс $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с хелатной структурой внутренней координационной сферы [3]. Комплексы меди с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой, в том числе хелатный комплекс $\text{Na}_8[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ [4], известны как бактерициды, в частности, против сульфатовосстанавливающих бактерий.

В связи с тем что Cu(II) и Zn(II) во многих случаях могут образовывать комплексы с одинаковой

структурой, представляет интерес получение гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[(\text{Cu},\text{Zn})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]$ и исследование комплексов в концентрационном ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$). Показано, что гетерометаллические медно-цинковые комплексы образуют полностью изоморфный ряд смешанных кристаллов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$), включая изоморфные крайние члены $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [5]. При этом зависимость содержания меди в кристаллическом продукте практически прямо пропорциональна концентрации меди в растворе, что свидетельствует об отсутствии существенных энергетических барьеров при замещении в кристалле атомов одного металла другим [5]. Это дает возможность получать в промышленных масштабах однородные партии кристаллических медно-цинковых комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с заданным соотношением

Cu:Zn и со структурой, обеспечивающей наилучшие противокоррозионные свойства.

От таких кристаллических соединений можно ожидать выгодного сочетания противокоррозионных и бактерицидных свойств, что может дать существенный экономический эффект при их применении в теплотехнических системах, системах оборотного водоснабжения, системах охлаждения с градирнями и в системах сбора пластовой воды и поддержания пластового давления на нефтегазовых промыслах. Применение комплексных соединений в качестве ингибиторов в указанных системах связано с различными температурными режимами хранения и дозирования. Следовательно, для достижения максимально возможной эффективности описанных ингибиторов необходимо знать закономерности термического поведения, в том числе температуру начала разложения, механизм, продукты термического разложения комплексов с различным составом.

Температура разложения монометаллических комплексов меди и цинка с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой зависит от геометрической структуры координационного полиэдра атома металла [6]. Монометаллические хелатные комплексы меди и цинка с полностью депротонированной нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой в кристаллической форме представляют собой димеры. Координационный полиэдр атома металла представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в центре которой находится атом металла, в углах основания находятся три атома кислорода различных групп PO_3 молекулы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты, в одной из вершин находится атом азота той же молекулы лиганда, а в другой вершине — атом кислорода одной из PO_3 -групп соседней молекулы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты в составе димера [2]. Характер искажений тригональной бипирамиды различен: в комплексе цинка координационный полиэдр вытянут вдоль связи $\text{Zn}-\text{N}$ [2], а в комплексе меди — вдоль одной из связей $\text{Cu}-\text{O}$ в основании тригональной бипирамиды [4].

Поскольку термическая стойкость и механизм термического разложения комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты зависит от структуры координационного полиэдра, очевидно, что термохимическое поведение гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ будет отличаться от такового для крайних членов изоструктурного ряда — $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. В изоморфном ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ характер искажений изменяется постепенно с изменением x

от 0 до 1, вследствие чего искажения в той или иной мере компенсируют друг друга, и координационный полиэдр оказывается наиболее близок к правильной тригональной бипирамиде при некотором промежуточном значении x [5] (рис. 1). Интересной особенностью строения гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ является то, что атомы кислорода O^7 , O^8 и O^9 одной из фосфонатных групп молекулы лиганда разупорядочены между позициями А и В, в то время как в положении атомов кислорода двух других фосфонатных групп разупорядочение отсутствует. В структуре монометаллических комплексов цинка и меди разупорядочение отсутствует для всех трех фосфонатных групп. Основные расстояния в координационном окружении атома металла приведены в табл. 1.

Цель работы — исследование термохимического поведения гетерометаллических комплексов концентрационного ряда замещения $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть

Нитрило-трис-метиленфосфоновую кислоту (ч., Wuhan Mulei New Material Co., Ltd) предвари-

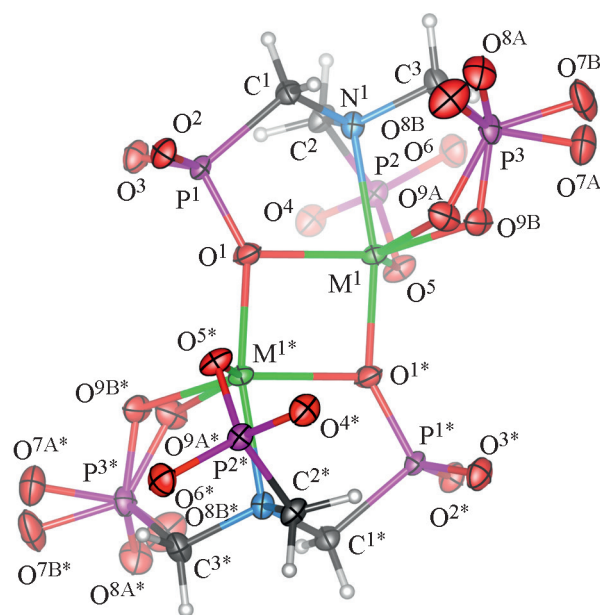


Рис. 1. Димерное строение комплексного аниона $[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]^{2-}$ в структуре гетерометаллических комплексов цинка и меди с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой по данным рентгеноструктурного анализа [5].

Атомы, занимающие симметрично эквивалентную позицию $-x$, $-y$, $-z$, отмечены звездочкой.

Таблица 1

Основные межатомные расстояния d , Å, в соединениях ряда $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при $x = 0-1$ по данным рентгеноструктурного анализа [5]

Позиция (по рис. 1)	x				
	0	¼	½	¾	1
$d(\text{M}^1-\text{N}^1)$	2.2549(8)	2.1132(10)	2.0921(9)	2.0410(15)	2.0111(10)
$d(\text{M}^1-\text{O}^9\text{A})$	2.0181(8)	1.9869(16)	1.9950(14)	2.0063(17)	2.0088(8)
$d(\text{M}^1-\text{O}^{1*})$	2.0150(7)	1.9793(8)	1.9681(8)	1.9427(13)	1.9263(8)
$d(\text{M}^1-\text{O}^1)$	2.0882(5)	2.1151(9)	2.1336(9)	2.1655(13)	2.1933(8)
$d(\text{M}^1-\text{O}^5)$	1.9880(8)	1.9811(11)	1.9821(10)	1.9738(17)	1.9730(8)

тельно дважды перекристаллизовали, добившись содержания PO_4^{3-} не более 0.3%. ZnO (ч.д.а., АО «Вектон»), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (ч.д.а., АО «Вектон»), NaOH (х.ч., АО «Башкирская содовая компания»), диметилсульфоксид (х.ч., АО «Купавнареактив»), двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты («Трилон Б») (х.ч., АО «РЕАХИМ»), индикатор 4-(2-пиридилазо)резорцинол («ПАР») (ч.д.а., ООО «НПФ «Татхимпродукт»), индикатор эриохром черный Т (ч.д.а., ООО «НПФ «Татхимпродукт»), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (ООО «НПП «ЭКОС-Урал»), газообразный аргон (высший сорт, ООО «ТД «Технические газы») использовали без дополнительной очистки.

Комплекс $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по ранее описанной методике [2].

Комплекс $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ получали взаимодействием $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой и NaOH по методике [5].

Гетерометаллические комплексы $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ получали путем растворения в небольшом количестве воды навески комплексов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, соответствующие выбранному значению x . Полученный раствор выдерживали 24 ч, добавляли 1 часть (по объему) диметилсульфоксида и выращивали кристаллы смешанного комплекса при медленном испарении растворителя при комнатной температуре. Гетерометаллические комплексы $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ представляют собой прозрачные триклинные кристаллы от светлого желтовато-зеленого (при малых значениях x) до ярко-зеленого (при величине x около единицы) цвета.

Элементный анализ полученных продуктов проводили комплексонометрическим методом, аналогичным описанному ранее для количественного определения меди и никеля в гетерометаллических комплексах с нитрило-трис-метиленфосфоновой

кислотой [7]. Кристаллические образцы вскрывали кипячением с подкисленным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Сумму $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$ определяли титрованием Трилоном Б при pH 5.0–6.0 в присутствии индикатора 4-(2-пиридилазо)резорцинол. Содержание Zn^{2+} определяли после полного осаждения меди избытком $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [8, 9] титрованием Трилоном Б при pH 8.0–9.0 в присутствии индикатора эриохром черный Т. Содержание Cu^{2+} определяли расчетным путем. Результаты элементных анализов приведены в табл. 2.

Результаты рентгеноструктурного анализа депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC).^{*} Визуализация молекулярных структур по результатам PCA проводилась с использованием программы VESTA 3.5.7.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ кристаллических продуктов проводили на автоматизированном дериватографе Shimadzu DTG-60H в атмосфере аргона в интервале температур 30–500°C при скорости нагрева 3 град·мин⁻¹.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на отечественном автоматизированном рентгеновском электронном спектрометре ЭМС-3 (Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН) с использованием AlK_α -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ). Для проведения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследуемые образцы втирали во влажную поверхность подложки из пиролитического графита и немедленно помещали в рабочую камеру спектрометра. Остаточное давление в рабочей камере спектрометра не превышало 10^{-5} Па. Шкалу энергии связи калибровали по максимуму интенсивности спектра

^{*} <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>. CCDC 919565 ($\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), 2024334 ($\text{Na}_4[\text{Cu}_{0.253}\text{Zn}_{0.747}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), 2024337 ($\text{Na}_4[\text{Cu}_{0.515}\text{Zn}_{0.485}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), 2024389 ($\text{Na}_4[\text{Cu}_{0.725}\text{Zn}_{0.275}\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) и 1908017 ($\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 2

Результаты элементного анализа полученных кристаллических образцов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (ZnNTP), $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{NTP}$) и $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (CuNTP)

Соединение	ZnNTP	$\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{NTP}$							CuNTP
Мольная доля $[\text{Cu}]/([\text{Cu}] + [\text{Zn}])$ в реакционной массе	0	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.875	1
Найдено, мас%:									
P	13.6 ± 0.5	13.6 ± 0.5	13.7 ± 0.5	13.6 ± 0.5	13.6 ± 0.5	13.7 ± 0.5	13.6 ± 0.5	13.6 ± 0.5	13.5 ± 0.5
Zn	9.7 ± 0.2	8.6 ± 0.2	7.1 ± 0.2	6.2 ± 0.2	4.6 ± 0.2	4.0 ± 0.2	2.6 ± 0.2	1.4 ± 0.2	0.0 ± 0.2
Cu	—	0.9 ± 0.2	2.4 ± 0.2	3.3 ± 0.2	4.8 ± 0.2	5.4 ± 0.2	6.7 ± 0.2	7.9 ± 0.2	9.7 ± 0.2
Мольная доля Cu $x = [\text{Cu}]/([\text{Cu}] + [\text{Zn}])$ в кристаллическом продукте	0	0.100	0.253	0.350	0.515	0.585	0.725	0.852	1
Вычислено для $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при данном значении x									
P	13.57	13.58	13.58	13.59	13.59	13.60	13.60	13.61	13.61
Zn	9.55	8.60	7.14	6.21	4.64	3.97	2.63	1.42	—
Cu	—	0.92	2.35	3.25	4.79	5.44	6.74	7.93	9.31

$\text{C}1s$, принимая $E_B(\text{C}1s) = 285$ эВ. Регистрировали спектры остовных уровней $\text{Cu}2p$, $\text{Cu}3s$, $\text{P}2p$, $\text{Zn}3s$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$ и спектры валентной полосы ($E_B = 0-30$ эВ). Используя встроенную термоприставку, образцы нагревали *in situ* (в рабочей камере спектрометра) в интервале температур 100–450°C.

Статистическую обработку полученных экспериментальных данных, включая определение погрешности измерений, вычитание фона неупруго рассеянных электронов по Ширли [10] и определение интегральной интенсивности отдельных линий спектра, проводили с использованием программы Fityk 0.9.8.

Обсуждение результатов

По данным термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (рис. 2), все исследованные комплексы характеризуются сильным эндоэффектом в широком интервале 40–200°C с максимумом поглощения теплоты при 64°C, соответствующим потере 11 молекул H_2O . Для комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/4}\text{Zn}_{3/4}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в интервале 280–340°C наблюдается потеря массы, соответствующая $1/2\text{NH}_3$, без теплового эффекта. Анализ зависимости интегральной интенсивности рентгеновского фотоэлектронного спектра азота $\text{N}1s$ от температуры (рис. 3) подтверждает потерю приблизительно $1/2\text{N}$ около 300°C, соответствующую половине молекул нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты.

В интервале 390–440°C наблюдается экзоэффект с максимумом при 420°C с потерей массы, соответствующей молекуле метанола. Экзоэффект в интервале 440–490°C, проявляющийся как плечо на кривой $Q(T)$, соответствующий потере $1/2\text{NH}_3$, сопровождается падением интегральной интенсивности рентгеновского фотоэлектронного спектра азота $\text{N}1s$ почти до нуля.

При термическом разложении комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в интервале 250–290°C наблюдается экзоэффект с максимумом при 266°C без изменения массы образца, при этом интегральная интенсивность рентгеновского фотоэлектронного спектра азота $\text{N}1s$ практически не снижается в этом интервале температур. Экзоэффект в интервале 300–408°C с максимумом при 385°C соответствует потере азота в виде NH_3 и согласуется с резким падением интегральной интенсивности рентгеновского фотоэлектронного спектра азота $\text{N}1s$ в этом интервале температур. Экзоэффект в интервале 408–420°C с максимумом при 413°C сопровождается незначительным повышением массы образца.

При термическом разложении комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в интервале 250–290°C наблюдается экзоэффект с максимумом при 266°C без изменения массы образца, при этом интегральная интенсивность рентгеновского фотоэлектронного спектра азота $\text{N}1s$ практически не снижается в этом интервале температур. Экзоэффект в интервале 300–408°C с максимумом при 385°C соответствует потере азота в виде NH_3 и согласуется с резким падением интегральной интенсивности рентгеновского фотоэлектронного спектра азота $\text{N}1s$ в этом интервале температур. Экзоэффект в интервале 408–420°C с максимумом при 413°C сопровождается незначительным повышением массы образца.

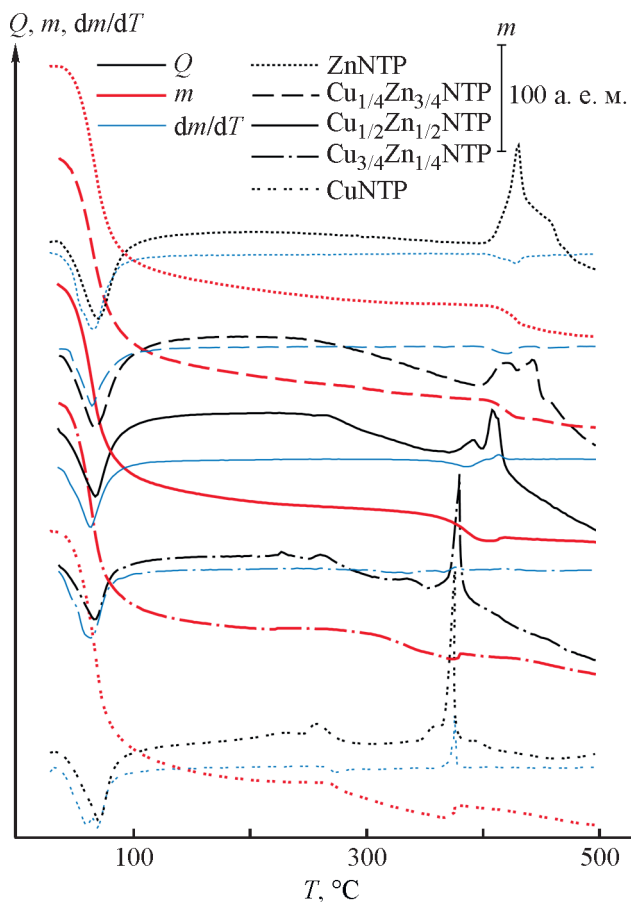


Рис. 2. Термограммы гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{NTP}$) при $x = 1/4, 1/2$ и $3/4$ в сравнении с термограммами комплексов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (ZnNTP) и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (CuNTP) [6].

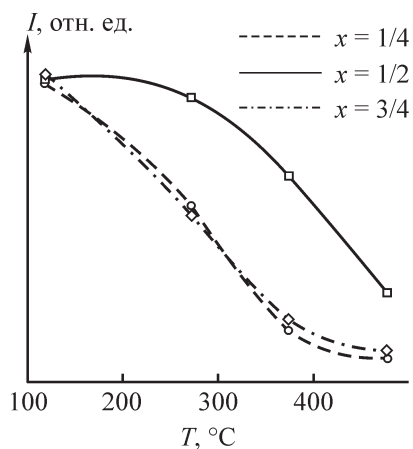


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности рентгеновского фотоэлектронного спектра азота N1s комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при $x = 1/4, 1/2$ и $3/4$ от температуры.

Вероятно, это объясняется захватом небольшого количества воды из атмосферы.

Термическое разложение комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{3/4}\text{Zn}_{1/4}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ сопровождается двумя выраженными экзоэффектами с максимумами при 230 и 260°C без изменения массы образца, соответствующими перестройке внутренней молекулярной структуры. В интервале 280–350°C наблюдается экзоэффект с максимумом при 335°C и потерей ($\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{NH}_3$), а в интервале 350–375°C — экзоэффект с максимумом при 365°C и потерей $1/2\text{NH}_3$. Соответственно при этом падает интегральная интенсивность рентгеновского фотоэлектронного спектра азота N1s. Экзоэффект в интервале 375–390°C с максимумом при 378°C и небольшим (около $1/4\text{H}_2\text{O}$) увеличением массы образца объясняется захватом воды из атмосферы.

Таким образом, термическая устойчивость исследованных соединений может быть охарактеризована как температурой начала изменения молекулярной структуры, так и температурой начала потери массы в виде отщепляемых газообразных продуктов (рис. 4).

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров исходных комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$ при $x = 1/4, 1/2$ и $3/4$ (рис. 5) показывает, что все атомы фосфора находятся в эквивалентном химическом состоянии (связаны с атомом металла через атом кислорода группы PO_3); об этом свидетельствует наличие в спектре электронов фосфора P2p только одного пика с максимумом при энергии связи $E_B = 133.5\text{--}133.7$ эВ. В спектре электронов цинка Zn3s также наблюдается только один пик с $E_B = 139.7\text{--}139.8$ эВ. Спектр электронов меди Cu2p имеет сложную структуру, характерную для переходных металлов с незаполненной 3d-оболочкой. Он содержит типичный спин-орбитальный дублет $\text{Cu}2p_{3/2}\text{--}\text{Cu}2p_{1/2}$ с энергиями связи составляющих его линий $E_B = 932.5\text{--}933.0$ и $952.8\text{--}953.2$ эВ соответственно. Каждая линия, составляющая дублет Cu2p, сопровождается несколькими интенсивными сателлитами, что свидетельствует о различиях в электронной структуре координационного окружения атома меди в комплексах с $x = 1/4, 1/2$ и $3/4$. Интенсивность линий спектра, относящихся к атомам металлов-комплексообразователей, изменяется соответственно доле меди x в составе комплексов.

Термическое разложение приводит к изменению структуры комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5, кривые 4). Спектр фосфора P2p заметно уширяется, что свидетельствует о неэквивалентности ближнего окружения атомов фосфора в продуктах разложения. Максимум интенсивности

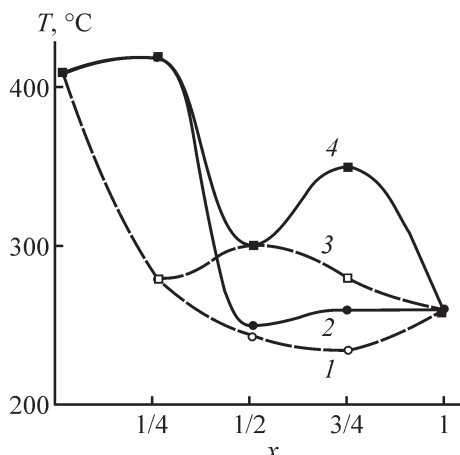


Рис. 4. Зависимость температуры начала изменения молекулярной структуры комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1, 2) и температуры начала потери массы (3, 4) от мольной доли Cu x .

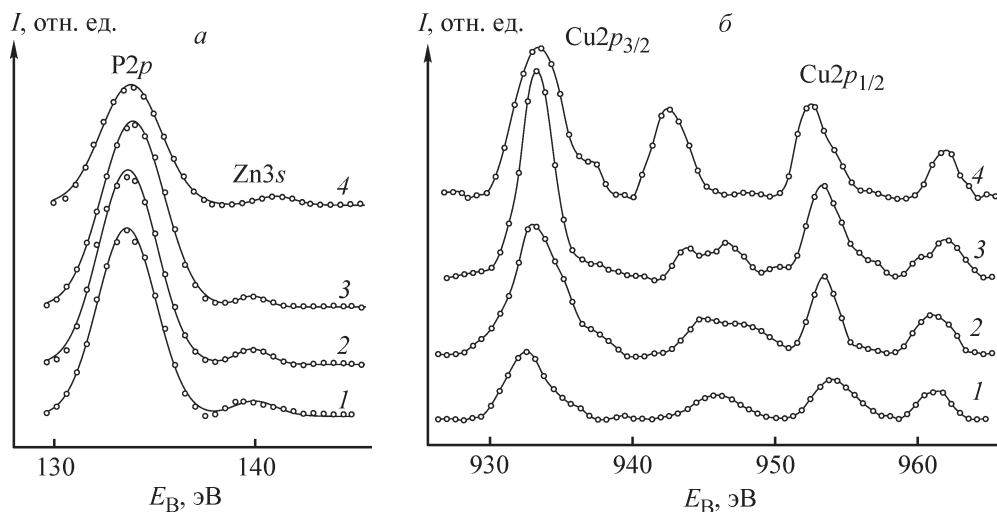


Рис. 5. Фрагменты рентгеновских фотоэлектронных спектров фосфора P2p и цинка Zn3s (а) и меди Cu2p (б) комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при $x = 1/4$ (1), $1/2$ (2) и $3/4$ (3) при температуре 120°C и продуктов разложения комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при 475°C (4).

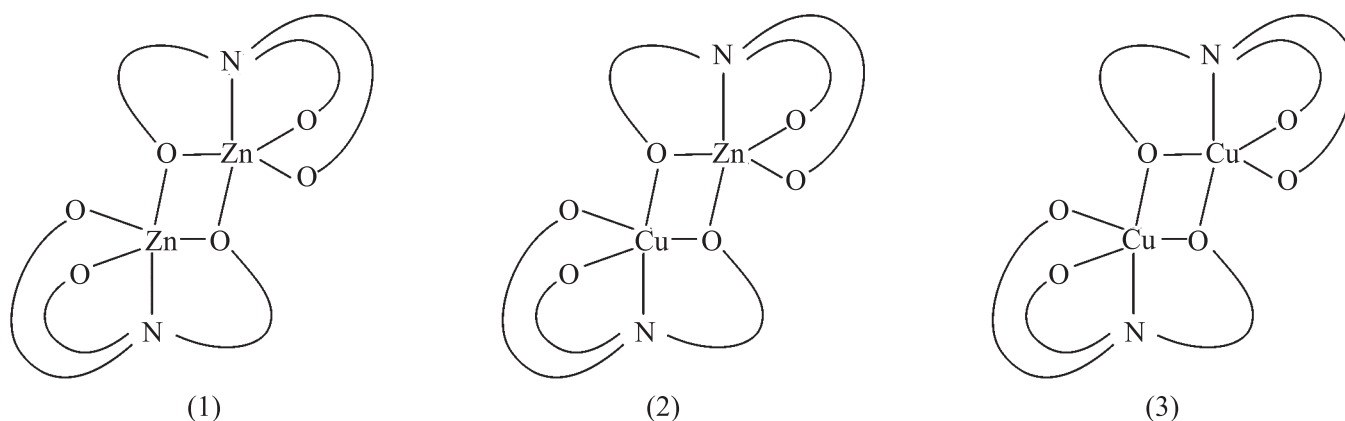
спектра цинка Zn3s смещается в сторону увеличения энергии связи ($E_B = 140.7\text{--}139.8$ эВ), что свидетельствует о смещении электронной плотности от атома цинка в сторону атомов кислорода в его окружении, т. е. о повышении степени ионности связи Zn—O. Линии, составляющие спин-орбитальный дублет Cu2p, также уширяются, а интенсивность сопровождающих их сателлитов существенно возрастает.

Наблюдаемые различия в значениях температуры начала разложения и механизмах термического разложения гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и монометаллических $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, нагляднее всего показанные на рис. 4, могут быть объяснены исходя из следующих предпосылок:

— разложение молекулы нитрило-трис-метилеифосфоновой кислоты, координированной атомом Cu, происходит легче (при более низкой температуре), чем такой же молекулы, координированной атомом Zn;

— внутренняя координационная сфера всех исследуемых комплексов в кристаллической структуре содержит две молекулы нитрило-трис-метилеифосфоновой кислоты, в каждой из которых координирует атом либо Cu, либо Zn.

Из сказанного следует, что внутренняя координационная сфера каждой структурной единицы кристаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$ может быть представлена одной из следующих структур:



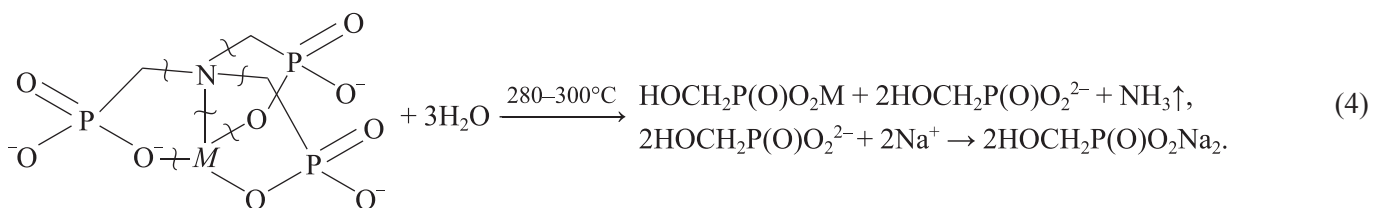
Кристаллическая структура монометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, изученных ранее [8], построена из кластеров только одного типа — (1) или (3) соответственно, что объясняет сравнительно простой механизм термического разложения и совпадение характерных температурных точек на рис. 4.

Замещение $\frac{1}{4}$ части атомов цинка в структуре комплекса $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ приводит к структуре, описываемой формулой $\text{Na}_4[\text{Cu}_{\frac{1}{4}}\text{Zn}_{\frac{3}{4}}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$; структурно этой формуле может отвечать как комбинация $\frac{3}{4}$ структурной единицы типа (1) с $\frac{1}{4}$ структурной единицы типа (3), так и комбинация $\frac{1}{2}$ структурной единицы типа (1) с $\frac{1}{2}$ структурной единицы типа (2), а возможно, и более сложные структуры, неразличимые методом рентгеноструктурного анализа. То, что термическое разложение комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{\frac{1}{4}}\text{Zn}_{\frac{3}{4}}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в интервале 280–340°C сопровождается потерей $\frac{1}{2}\text{NH}_3$, свидетельствует в пользу комбинации $\frac{1}{2}$ структурной единицы типа (1) с $\frac{1}{2}$ структурной единицы типа (2). Вероятнее всего, в интервале 280–340°C разрушаются

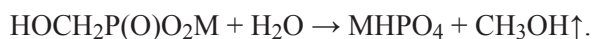
кластеры типа (2), структура которых является более напряженной.

Значение энергии разрыва химической связи, полученное методом масс-спектрометрии с возбуждением электронным ударом, по литературным данным для связи C—N в молекуле триметиламина $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ составляет 226 кДж·моль⁻¹ [11], а для связи C—P в молекуле метилфосфина H_2PCH_3 — 477 кДж·моль⁻¹ [12]. Следовательно, при термическом разложении молекулы лиганда следует ожидать вначале разрыва связи C—N. Это согласуется с тем, что при нагревании до 100°C в течение 9 сут в присутствии избытка ионов Cu^{2+} нитрило-трис-метилепонофосфоновая кислота разлагалась с образованием цвиттер-иона имино-бис-метилепонофосфоновой кислоты $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}^-)$, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом полученного комплекса с медью [13, 14].

По нашему мнению, разрушение связей C—N в молекуле нитрило-трис-метилепонофосфоновой кислоты происходит по гидролитическому механизму:

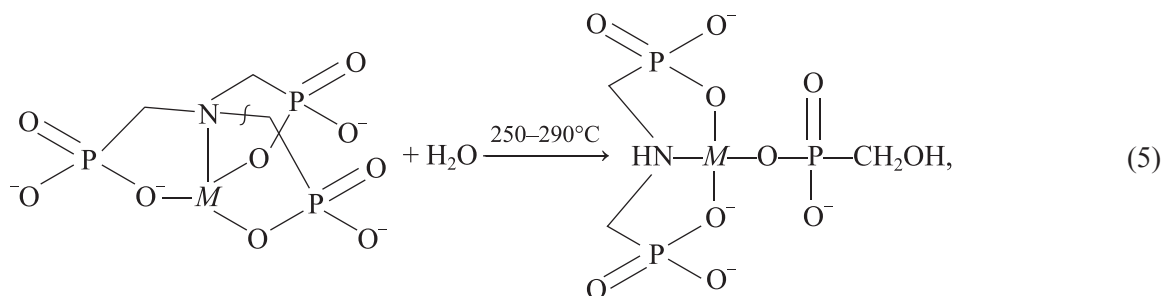


Отщепление метанола в интервале 390–440°C протекает, по-видимому, по схеме



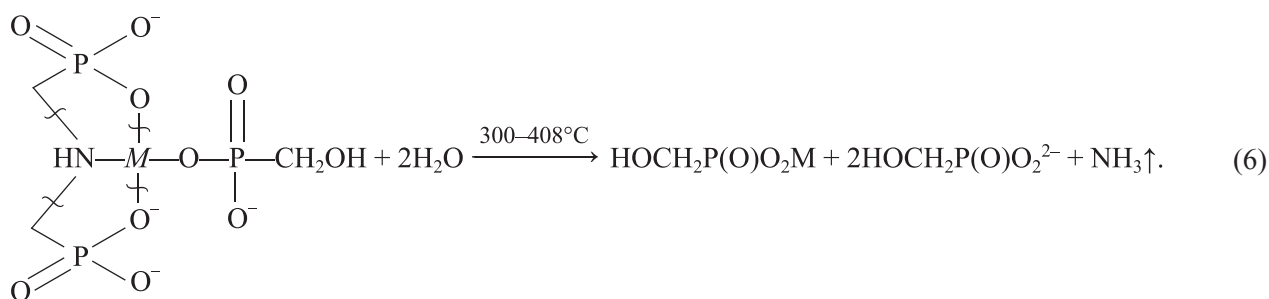
Экзоэффект в интервале 440–490°C соответствует разложению кластеров типа (1) по схеме (4). Пре-

вращение комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{\frac{1}{2}}\text{Zn}_{\frac{1}{2}}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 250–290°C без изменения массы образца, по нашему мнению, может быть описано следующей схемой с образованием гетеролигандного комплекса:



которая согласуется с разрывом связи С—N и образованием имино-бис-метилефосфоновой кислоты по данным [13, 14]. Потеря азота в интервале 300–408°C,

вероятно, происходит в результате термического разложения гетеролигандного комплекса



Два экзоэффекта при 230 и 260°C при термическом разложении комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{3/4}\text{Zn}_{1/4}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ объясняются, скорее всего, превращением по схеме (5) в кластерах со структурой (3) и (2) соответственно. Отщепление азота в интервале 280–350 и 350–375°C описывается схемой (6) для кластеров со структурой (3) и (2).

было показано [6], что монометаллический комплекс $\text{Na}_4[\text{ZnN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ при нагревании разлагается до пероксида и фосфатов цинка, а комплекс $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — до гидрофосфата меди и пиррофосфата натрия. По-видимому, эти же соединения в различных соотношениях образуются и при разложении гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Термическая устойчивость всех исследованных комплексов (рис. 4) тем меньше, чем больше разность межатомных расстояний (табл. 1) в основании координационного полиэдра (тригональной бипирамиды) атома металла — наибольшего расстояния $d(\text{M}^1-\text{O}^1)$ и меньших $d(\text{M}^1-\text{O}^9\text{A})$ и $d(\text{M}^1-\text{O}^5)$. Это позволяет сделать вывод, что основной причиной разрыва молекулы лиганда являются байеровские напряжения в хелатных циклах.

Выводы

Различия в межатомных расстояниях в окружении атома меди (табл. 1) согласуются и с различиями в сателлитной структуре, наблюдаемой в спектрах $\text{Cu}2p$ -электронов соответствующих комплексов (рис. 5, б) [15, 16]. Однако механизм формирования соответствующих сателлитов в спектре в настоящее время изучен не полностью [17]; это затрудняет структурно-химическую интерпретацию особенностей наблюдаемых спектров и требует дальнейших исследований. Термическое разложение приводит к изменению сателлитной структуры, которая приближается к спектру $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [15, 16]. Ранее авторами

Комбинация методов термогравиметрического и дифференциально-термического анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с термическим воздействием *in situ* позволяет получить новую информацию о термохимическом поведении и механизме термического разложения гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) по сравнению с результатами рентгеноструктурного анализа.

В частности, удалось показать, что для всех исследованных комплексов потеря кристаллизационной воды происходит в широком интервале 40–200°C. Разложение комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/4}\text{Zn}_{3/4}\text{N} \times (\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cu}_{3/4}\text{Zn}_{1/4}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \times 13\text{H}_2\text{O}$ около 280°C идет в две стадии, соответственно различию комплексных анионов, содержащих монометаллические и гетерометаллические

ские циклы M–O–M–O. Разложение комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ начинается в интервале температур 250–290°C экзотермическим превращением без отщепления летучих продуктов, потеря азота в виде аммиака происходит около 300°C. Наиболее сложен механизм термического разложения комплекса $\text{Na}_4[\text{Cu}_{3/4}\text{Zn}_{1/4}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, включающий два экзотермических превращения и два акта распада образовавшихся интермедиатов с потерей азота в виде аммиака. Наибольшей температурой начала разложения (280°C) характеризуется комплекс $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/4}\text{Zn}_{3/4}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, наибольшей температурой начала потери массы (300°C) — комплекс $\text{Na}_4[\text{Cu}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН «Поверхность и новые материалы».

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований № 121030100002-0 Министерства науки и высшей школы Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ф. Ф. Чаусов разработал программу исследований, обработал и сопоставил полученные результаты, сделал основные выводы; И. С. Казанцева синтезировала, провела очистку, получила монокристаллические образцы гетерометаллических комплексов, провела элементный анализ полученных образцов; Н. В. Ломова, А. В. Холзаков и И. Н. Шабанова провели рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию гетерометаллических комплексов, обработку и интерпретацию полученных экспериментальных данных; Н. Е. Суксин провел ТГА/ДТА исследование гетерометаллических комплексов.

Информация об авторах

Чаусов Фёдор Фёдорович, д.х.н., в.н.с., Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4950-2370>

ResearcherID Web of Science: ABH-2695-2020
Scopus Author ID: 6602129105

Казанцева Ирина Сергеевна, м.н.с., Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4556-3854>

Ломова Наталья Валентиновна, к.ф.-м.н., н.с., Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6568-4736>

Холзаков Александр Владимирович, к.ф.-м.н., с.н.с., Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4509-339X>

Шабанова Ирина Николаевна, д.ф.-м.н., гл.н.с., Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7896-0843>

Суксин Никита Евгеньевич, инженер-исследователь, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1516-545X>

Список литературы

- [1] Demadis K. D., Katarachia S. D., Koutmos M. Crystal growth and characterization of zinc–(amino-tris(methylenephosphonate)) organic–inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. N 8. P. 254–258. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.12.019>
- [2] Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф. Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфonatoцинката тетранатрия $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 1. С. 71–75. <https://doi.org/10.7868/S0023476113050123>
[Somov N. V., Chausov F. F. Structure of tetrasodium Nitriolotrimethylenetriphosphonatozincate tridecahydrate $\text{Na}_4[\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{Zn}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, an inhibitor of scaling and corrosion // *Crystallography Reports.* 2014. V. 59. N 1. P. 66–70. <https://doi.org/10.1134/S1063774513050118>].
- [3] Chausov F. F., Kazantseva I. S., Reshetnikov S. M., Lomova N. V., Maratkanova A. N., Somov N. V. Zinc and cadmium nitrioltris(methylenephosphonate)s: A comparative study of different coordination structures for corrosion inhibition of steels in neutral aqueous media // *Chem. Select.* 2020. V. 5. N 43. P. 13711–13719. <https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
- [4] Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф. Структура комплексов нитрилотриметиленфосфоновой кислоты с медью $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ — бактерици-

- дов и ингибиторов солеотложений и коррозии // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233–239. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010221>
- [Somov N. V., Chausov F. F. Structure of Complexes of nitrilo tris methylene phosphonic acid with copper, $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $\text{Na}_4[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_2 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, as bactericides and inhibitors of scaling and corrosion // Crystallography Reports. 2015. V. 60. N 2. P. 210–216. <https://doi.org/10.1134/S1063774515010228>].
- [5] Somov N. V., Chausov F. F., Kazantseva I. S., Maratkanova A. N., Nikitina M. N. Isomorphous series of heterometallic complexes $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Co}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1 \dots 0$): Synthesis and structural characterization by analysis of 3d-metal coordination polyhedra as compared with isodimorphous series $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Polyhedron. 2021. V. 195. ID 114964. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114964>
- [6] Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М., Сомов Н. В., Петров В. Г., Александров В. А., Шумилова М. А., Наймушина Е. А., Шабанова И. Н. Термическая устойчивость и механизм термического разложения нитрилотрисметиленфосфонатных комплексов меди и цинка с различной координацией // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 8. P. 1046–1052 [Chausov F. F., Zakirova R. M., Somov N. V., Petrov V. G., Aleksandrov V. A., Shumilova M. A., Naimushina E. A., Shabanova I. N. Thermal stability and thermal decomposition mechanism of nitrilotris(methylene phosphonate) complexes of copper and zinc with varied coordination // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 8. P. 1031–1037. <https://doi.org/10.1134/S1070427214080047>].
- [7] Казанцева И. С., Чаусов Ф. Ф., Федотова И. В., Сапожников Г. В. Комплексометрическое определение содержания меди и никеля при совместном присутствии в смешанных комплексах с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой // Хим. физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. № 4. С. 589–597. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.4.62> [Kazantseva I. S., Chausov F. F., Fedotova I. V., Sapozhnikov G. V. The Complexometric analysis of the copper and nickel content in co-presence in the coordination complexes with nitrilotris(methylenephosphonic acid) // Chem. Phys. Mesoscopy. 2019. V. 21. N 4. P. 589–597. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.4.62>].
- [8] Gaines P. C., Woodriff R. Qualitative separation of copper and cadmium by sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) // J. Chem. Education. 1949. V. 26. N 3. P. 166–167. <https://doi.org/10.1021/ED026P166>
- [9] Chou Y.-H., Yu J.-H., Liang Y.-M., Wang P.-J., Chen S.-S. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite // Chemosphere. 2015. V. 141. P. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.016>
- [10] Shirley D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709–4714. <https://doi.org/10.1103/physrevb.5.4709>
- [11] Collin J. Le comportement de quelques types de molécules azotées sous l'effet d'un bombardement électronique // Bull. Des Sociétés Chimiques Belges. 1953. V. 62. N 7–8. P. 411–427. <https://doi.org/10.1002/bscb.19530620707>
- [12] Wada Y., Kiser R. W. A mass spectrometric study of some alkyl-substituted phosphines // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. N 8. P. 2290–2295. <https://doi.org/10.1021/j100790a044>
- [13] Cabeza A., Bruque S., Guagliardi A., Aranda M. A. G. Two new organo-inorganic hybrid compounds: Nitrilophosphonates of aluminum and copper // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. P. 278–286. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9246>
- [14] Cabeza A., Ouyang X., Sharma C. V. K., Aranda M. A. G., Bruque S., Clearfield A. Complexes formed between nitrilotris(methylenephosphonic acid) and M^{2+} transition metals: Isostructural organic-inorganic hybrids // Inorg. Chem. 2002. V. 41. N 9. P. 2325–2333. <https://doi.org/10.1021/ic0110373>
- [15] Biesinger M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra // Surface and Interface Analysis. 2017. V. 49. P. 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- [16] Biesinger M. C., Lau L. W. M., Gerson A. R., Smart R. St. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // Appl. Surface Sci. 2010. V. 257. N 3. P. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
- [17] Brundle C. R., Crist B. V. X-ray photoelectron spectroscopy: A perspective on quantitation accuracy for composition analysis of homogeneous materials // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2020. V. 38. N 4. Article Number 041001. <https://doi.org/10.1116/1.5143897>