

УДК 548.545:532.785

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ — ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ© 2011 И.Н. Шабанова^{2*}, Ф.Ф. Чаусов¹, Е.А. Наймушина¹, И.С. Казанцева¹¹Удмуртский государственный университет, Ижевск²Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

Статья поступила 19 ноября 2010 г.

Проведено исследование молекулярной структуры цинкового комплекса 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Сопоставление полученных результатов с абсорбционным ИК спектром того же вещества позволило получить новые сведения о молекулярной структуре. Показано, что при координации фосфонатной группы атомом цинка сохраняется локализация π -связи P—O; у фосфонатной группы отсутствует ось симметрии третьего порядка; атом Zn может находиться в положениях с различной координацией. Термическая деструкция комплекса сопровождается разрушением элементоорганического лиганда с отщеплением углеводородного фрагмента по связям C—P и образованием неорганических солей цинка.

Ключевые слова: цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты, электронные спектры, координационные соединения, фосфонатные комплексы, ингибиторы коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время заслуженно уделяется значительное внимание внедрению ингибиторов для защиты технологического оборудования от коррозии. Применение ингибиторов коррозии позволяет в несколько раз снизить интенсивность процесса кислородной коррозии стали в агрессивных водных средах и, соответственно, продлить срок службы дорогостоящего теплотехнического, нефтепромыслового, химического оборудования. Убедительно доказано [1—3], что наиболее эффективными ингибиторами коррозии стали в нейтральных и слабощелочных средах являются металлокомплексные фосфорорганические соединения, а более конкретно — комплексы органофосфоновых кислот с цинком, которые позволяют эффективно предотвращать не только коррозию, но и отложения минеральных солей на поверхности оборудования. Из ингибиторов данного класса самое широкое распространение получил цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ZnOЭДФ). Препараты на его основе выпускаются в промышленных масштабах несколькими предприятиями РФ и многими зарубежными компаниями.

В работе [4] проведено сравнительное исследование эксплуатационных показателей эффективности ингибиторов коррозии и солеотложений различных отечественных производителей. Можно отметить, что, например, такие препараты, как "АФОН 230-23А" производства ОАО "Химпром" (г. Новочебоксарск) и "Опцион-313-2" производства ООО "Экоэнерго" (г. Ростов-на-Дону), основным веществом которых является динатриевая соль ZnOЭДФ, в идентичных условиях показывают резко различные количественные показатели степени защиты иден-

* E-mail:

тичных образцов стали. Количественный химический анализ обоих препаратов свидетельствует о том, что их состав весьма близок друг к другу. Следовательно, различие в эффективности защиты стали от коррозии обусловлено различиями в молекулярной структуре ингибиторов. Так как повышение эффективности ингибиторов коррозии и солеотложений имеет важнейшее практическое значение и прямо определяет экономический эффект от применения ингибиторов, исследование молекулярной структуры ZnOЭДФ является актуальной проблемой.

Несмотря на изложенное выше, в отечественной литературе практически не встречается работ, посвященных исследованию молекулярной структуры органофосфонатных комплексов цинка. Строение ZnOЭДФ было исследовано только методом спектроскопии КР в водном растворе [5], в результате чего и был сделан вывод об образовании координационной связи Zn—O при взаимодействии солей Zn с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой (OЭДФК). Строение самой OЭДФК и ее гидратных комплексов в водных растворах исследовано в работе [6] ИК и КР спектроскопическими и вискозиметрическими методами. Молекулярная структура комплексов OЭДФК с Cr(II), Cr(III), Zr и Ge исследована [7—9] методом ИК спектроскопии (ИКС). За рубежом опубликованы работы [10, 11] по определению молекулярной структуры комплексов Mg, Ca, Zn, Sr и Ba с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой методом рентгеноструктурного анализа (РСА), в которых определены межатомные расстояния и валентные углы. Однако использование этого метода для определения структуры ZnOЭДФ затруднено из-за сложности получения кристаллов ZnOЭДФ, пригодных для РСА. Отсутствие достоверных сведений о молекулярной структуре металлокомплексных фосфорорганических ингибиторов препятствует пониманию механизма их ингибирующего действия. Так, в отдельных публикациях [12] содержится мнение о том, что "...уникальная способность фосфоновых соединений ингибировать процесс кристаллизации карбоната кальция определяется близостью значений параметров кристаллической решетки CaCO₃ и фосфонат-иона, который имеет форму искаженного тетраэдра с осью симметрии третьего порядка". Однако из-за отсутствия достоверных данных о молекулярной структуре ZnOЭДФ эти сообщения нельзя принять как достоверные.

В связи с этим приобретает особую актуальность развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС). РЭС является неразрушающим методом исследования, что особенно важно при исследовании метастабильных систем, в частности, элементоорганических и координационных соединений. Метод РЭС позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь, ближнее окружение атома с помощью уникальных магнитных электронных спектрометров. Выбор электронного магнитного спектрометра обусловлен рядом преимуществ по сравнению с электростатическими спектрометрами, заключающимися в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, высокой контрастности спектров. Поэтому метод РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра является наиболее подходящим для решения поставленных задач. Интерпретация результатов, полученных методом РЭС, наиболее информативна при совместном использовании других методов исследования молекулярной структуры, в частности, ИКС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноэлектронные спектры получали на уникальном в мировой практике автоматизированном рентгеноэлектронном магнитном 100-сантиметровом спектрометре [13]. Основные технические характеристики прибора: аппаратное разрешение — 10^{-4} , светосила — 0,15 %.

Изучаемые образцы представляли собой непроводящие элементоорганические соединения, на поверхности которых при воздействии рентгеновского луча возникает положительный заряд. Поскольку образцы представляли собой элементоорганические соединения, одной из основных исследуемых линий была линия C1s, и существующие методы избавления от зарядки поверхности образца нам не подходили. В нашем случае, чтобы исключить влияние эффектов зарядки, устанавливали алюминиевую фольгу на пути прохождения рентгеновского излучения между анодом рентгеновской трубки и поверхностью образца. При облучении фольги рентгеновским излучением выбиваются дополнительные электроны, которые нейтрализуют поверх-

ностный положительный заряд. Предлагаемый нами метод избавления от зарядки образца оказался эффективным, о чем можно было судить по положению и ширине полученных спектров.

Все рентгеноэлектронные исследования, результаты которых приведены ниже, выполнены с использованием характеристического излучения $AlK\alpha_{1,2}$ (1486,6 эВ). Исследовались остовные электронные спектры $C1s$, $O1s$, $Zn2p_{3/2}$ и $P2p$.

С целью изучения химической связи, гибридизации валентных электронов и ближнего окружения атомов углерода необходимо было интерпретировать $C1s$ спектр, т.е. разложить его на составляющие. Для этого исследовали эталоны, углеродные составляющие которых могут образовывать спектр $C1s$: $C—C(sp^2)$ — графит, $C—C(sp^3)$ — алмаз, $C—H$ — углеводороды [14]. Параметры спектров приведены в таблице.

Разложение спектров на составляющие проводили программой, основанной на методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладывали энергетическое положение, ширину составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществляли по функциям Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляла 0,1 эВ. Вычитание интенсивности фона проводили по стандартной методике, предложенной Д.А. Ширли. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составляла не более 5 %.

Для изучения температурной стабильности исследуемого образца рентгеноэлектронные спектры $C1s$, $O1s$, $Zn2p_{3/2}$ и $P2p$ исследовали при температурах от 20 до 300 °С.

ИК спектр пропускания суспензии $ZnOЭДФ$ в вазелиновом масле (нуйоле) получали дифференциальным методом на двухлучевом ИК спектрометре ИКС-29 в области частот от 2800 до 400 cm^{-1} . Погрешность измерений по шкале волновых чисел в диапазоне 2800—1200 cm^{-1} не превышает $\pm 0,1$ %, в диапазоне 1200—400 cm^{-1} — $\pm 0,15$ %. Фрагментарность спектрограммы, не снижающая ее достоверности и информативности, объясняется использованием нуйола в качестве иммерсионной среды при подготовке образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр $C1s$ (рис. 1) состоит из трех составляющих: $C—H$, $C—P$, $C—O$ связей, увеличенное относительное содержание связей $C—H$ и небольшое содержание $C—O(H)$ связей объясняется поверхностным загрязнением.

Спектр $P2p$ (рис. 2) состоит из двух составляющих с соотношением интенсивностей 2:1, соответствующих связям $P—O$ и $P=O$, из чего можно сделать вывод, что при координации фосфонатной группы атомом Zn сохраняется локализованная π -связь (ранее аналогичный вывод был сделан при исследовании структуры комплекса $Cr(II)OЭДФ$). Таким образом, группа симметрии фосфонатной группировки в действительности не включает ось третьего порядка и в зависимости от валентных углов может быть $C_s = m$ (при $\angle C—P—O = \angle C—P—O'$) или $C_1 = 1$ (при $\angle C—P—O \neq \angle C—P—O'$).

Спектр $Zn2p_{3/2}$ (рис. 3) анализировали в сравнении со спектром, полученным с поверхности металлического цинка. В качестве эталона использовали

Параметры $C1s$ спектров эталонных образцов

Линия	Положение сателлита, эВ	Положение $C1s$ пика, эВ	ПШПВ, эВ	I_{sat}/I_0 , $\Delta = 10\%$
$C—H$	292,0 \pm 1,0	285,0 \pm 0,1	2,0 \pm 0,1	0,10
$C—C(sp^2)$	306,0 \pm 1,0	284,3 \pm 0,1	1,8 \pm 0,1	0,10
$C—C(sp^3)$	313,0 \pm 1,0	286,1 \pm 0,1	1,8 \pm 0,1	0,15

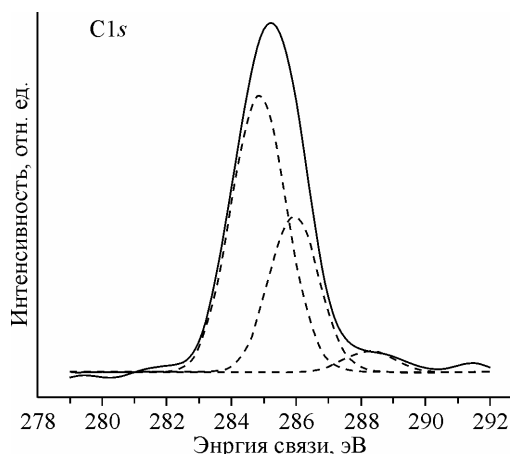


Рис. 1. $C1s$ рентгеноэлектронный спектр $ZnOЭДФ$ полученный при T 350 К

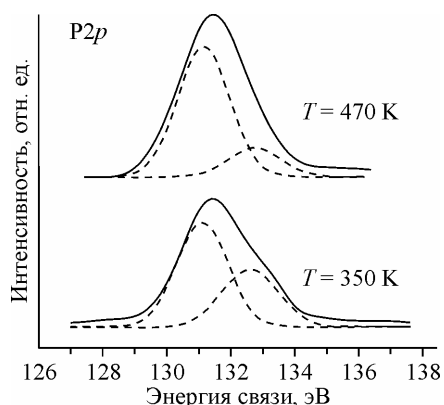


Рис. 2. P2p рентгеноэлектронные спектры ZnOЭДФ, полученные при T 350 и 470 K

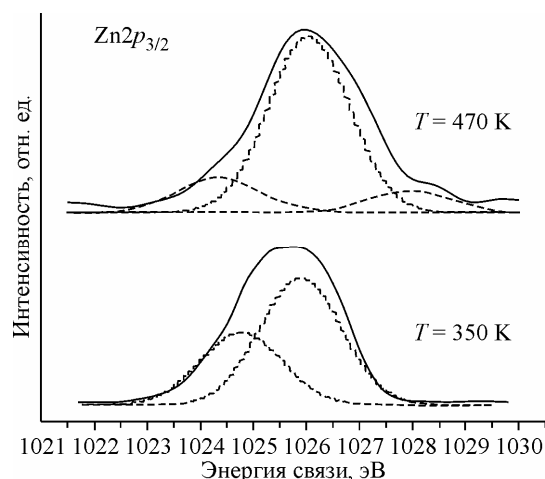


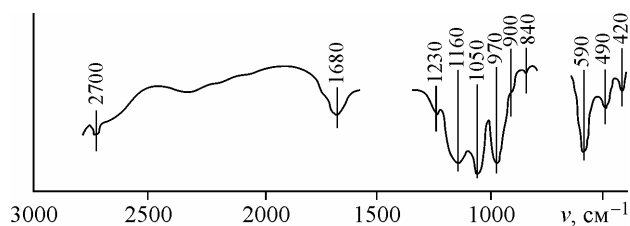
Рис. 3. Zn2p_{3/2} рентгеноэлектронные спектры ZnOЭДФ, полученные при T 350 и 470 K

цинк металлический гранулированный квалификации ХЧ по ГОСТ 989-75. Спектр ZnO, как это следует из литературы, незначительно сдвинут относительно максимума спектра Zn. Кроме максимума от ZnO в спектре исследуемого образца имеется максимум, смещенный в область больших энергий связи на 2 эВ, отражающий атомы Zn с большей степенью окисления. Это возможно при участии в химической связи кроме *s*- и *d*-электронов цинка. На присутствие второго максимума указывает наличие shake-up сателлита со стороны больших энергий связи [15]. Следовательно, атомы цинка в исследуемом образце присутствуют в двух состояниях ZnO и ZnO_x, различающихся своей координацией. Относительная интенсивность соответствующих максимумов 2:3.

Абсорбционный ИК спектр ZnOЭДФ представлен на рис. 4. Он близок к колебательному спектру ZnOЭДФ, полученному ранее методом спектроскопии КР в водном растворе [5], а также хорошей корреляцией с ИК и КР спектрами комплексов ОЭДФК с Cr(II), Cr(III), Zr и Ge [7–9].

Полоса поглощения при 1680 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям воды, присутствующей в препарате.

Полосы при 420 и 490 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям связей O—P—O. Полосы при 900 и 970 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связи P—O(H) протонированных фосфонатных групп и свидетельствуют о том, что комплекс является частично протонированным. Полосы при 1050 и 1160 см⁻¹ относятся, соответственно, к симметричным и несимметричным валентным колебаниям группы PO₂. Полоса при 1230 см⁻¹ относится к локализованной связи P=O. Ее присутствие дополнительно подтверждает вывод о том, что координация PO₃-группы атомом Zn происходит с сохранением локализованной π-связи P=O, атомы кислорода в группе PO₃ не равноправны, а ось симметрии третьего порядка у группы PO₃ отсутствует. Отметим, что в работах [10, 11] также была показана неравноправность атомов кислорода (различие межатомных расстояний P—O и валентных углов O—P—O) в группе PO₃. Наблюдается также полоса поглощения при 2700 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связи (P)O—H. Уширение этой полосы указывает на участие протона в водородной связи. Однако,



как и ранее в работе [5], не представляется возможным однозначно решить вопрос о том, является ли эта водородная связь внутри-

Рис. 4. Абсорбционный ИК спектр с частотами полос

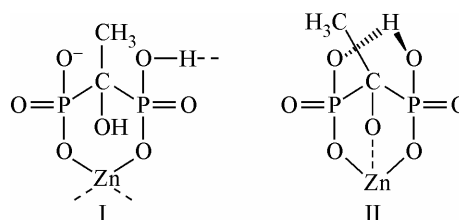
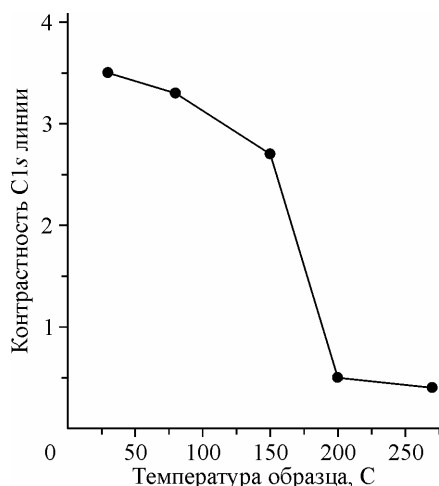


Рис. 5. Зависимость контрастности спектра C1s от температуры

Рис. 6. Модели молекулярной структуры ZnOЭДФ с межмолекулярными (I) и внутримолекулярными (II) связями

или межмолекулярной; таким образом, вопрос о координации атомом цинка гидроксильного кислорода нельзя считать однозначно разрешенным.

Интенсивная полоса при 590 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи Zn—O. Частота валентных колебаний связи Cr—O в кристаллическом комплексе ОЭДФ с Cr(II) составляет $\nu_{\text{Cr-O}} \approx 640\text{—}650\text{ см}^{-1}$ [7]. В приближении гармонического осциллятора частота валентных колебаний выражается формулой [16]

$$\nu = (2\pi)^{-1}(k/m^*)^{1/2},$$

где k — силовая константа химической связи, определяемая распределением электронной плотности, $m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — эффективная масса осциллятора, выражаемая через массы колеблющихся атомов m_1 и m_2 . Если допустить, что в первом приближении $k_{\text{Cr-O}} \approx k_{\text{Zn-O}}$ и, следовательно, $\nu \propto (m^*)^{-1/2}$. При таком допущении частота валентных колебаний связи Zn—O может быть оценена из известных значений атомных масс хрома m_{Cr} и цинка m_{Zn} по формуле

$$\nu_{\text{Zn-O}} \approx \nu_{\text{Cr-O}} [m_{\text{Cr}}(m_{\text{Zn}} + m_{\text{O}}) / m_{\text{Zn}}(m_{\text{Cr}} + m_{\text{O}})],$$

что дает $\nu_{\text{Zn-O}} \approx 620\text{ см}^{-1}$. Смещение к 590 см^{-1} может быть отнесено на счет изменения силовой константы $k_{\text{Zn-O}}$ и вызвано, по-видимому, большей электронной плотностью, обусловленной заполнением $3d$ -оболочки Zn.

Полоса при 840 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи C—C.

Суммируя результаты, полученные методами РЭС и ИКС, можно предложить модели молекулярной структуры ZnOЭДФ с межмолекулярными (I) и внутримолекулярными (II) связями (рис. 5). Исследование комплекса нитрилтриметиленфосфоновой кислоты с Zn [10, 11] показало, что в твердой фазе это вещество образует межмолекулярные комплексы. В водных растворах, по мере уменьшения их концентрации, можно ожидать перехода ZnOЭДФ в форму с внутримолекулярными связями, как это было показано вискозиметрическими исследованиями для ОЭДФК [6].

Зависимость контрастности спектра C1s от температуры приведена на рис. 6. Можно видеть, что при температуре $150\text{—}200\text{ }^\circ\text{C}$ относительная интенсивность спектра C1s резко падает, что свидетельствует об элиминации углеродного фрагмента. В спектре Zn $2p_{3/2}$ (см. рис. 3) таких резких изменений не наблюдается, но уменьшается интенсивность максимума ZnO и увеличивается вклад ZnO $_x$. Их соотношение составляет 1:5. В спектре P $2p$ (см. рис. 2) уменьшается максимум со стороны больших энергий связи (P=O). Эти изменения свидетельствуют о том, что термическая деструкция ZnOЭДФ протекает с отщеплением углеводородного фрагмента по связям C—P. Органический фрагмент отщепляется, по-видимому, в форме C $_2$ H $_5$ OH, CH $_3$ COH или CH $_3$ COOH. Нелетучий остаток представляет собой неорганические соли Zn с кислотами фосфора различной степени окисления и протонирования ZnH $_x$ PO $_3$, характеризующиеся выравниванием связей P—O и повышением координационного числа Zn в кристаллической структуре этих солей.

ВЫВОДЫ

1. Развита техника и методика РЭС для изучения природы металлокомплексных фосфорорганических ингибиторов коррозии и солеотложений на атомно-молекулярном уровне.

2. Показано возможное направление уточнения молекулярной структуры исследуемых образцов и сделан вывод о возможности использования метода РЭС для выявления молекулярной структуры ингибиторов и ее влияния на эксплуатационные показатели ингибиторов. В частности, при координации фосфонатной группы атомом цинка сохраняется локализованная π -связь P—O; фосфонатная группа не имеет оси симметрии третьего порядка; атом Zn может находиться в положениях с различной координацией.

3. Определена термическая стойкость ингибиторов и исследован механизм их термической деструкции, включающий разрушение фосфорорганического лиганда с отщеплением углеводородного фрагмента по связям C—P и образованием неорганических солей цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. – М.: Энергоатомиздат, 1999.
2. Цуканова Т.В. Использование комплексных соединений при подготовке добавочной воды для оптимизации водно-химического режима водогрейных котлов и систем теплоснабжения. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 2007.
3. Чаусов Ф.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – **51**, № 5. – С. 63 – 67.
4. Чаусов Ф.Ф. // Экология и промышленность России. – 2009. – № 2. – С. 8 – 12.
5. Мюнд Л.М., Бусько Е.А., Терехин С.Н., Бурков К.А. // Журн. прикл. спектр. – 1989. – № 3. – С. 416 – 420.
6. Бусько Е.А., Мюнд Л.А., Терехин С.Н. и др. // Журн. неорганической химии. – 1988. – **33**, № 3. – С. 603 – 607.
7. Попова Т.В., Смотрица Т.В., Денисова О.Н., Аксёнова Н.В. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 1. – С. 42 – 45.
8. Jayswal A., Chudasama U. // Turkish J. Chem. – 2008. – **32**, N 1. – P. 63 – 74.
9. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**, № 6. – С. 928 – 937.
10. Demadis K.D., Katarachia S.D., Zhao H. et al. // Cryst. Growth Design. – 2006. – **6**, N 4. – P. 836 – 838.
11. Demadis K.D., Katarachia S.D. // Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements. – 2004. – N 3. – P. 627 – 648.
12. Потанов С.А. Комплексонный водно-химический режим систем теплоснабжения. Проблемы и решения // Мат. конф. "Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования". – М.: ИРЕА, 2003. – С. 20 – 28.
13. Trapeznikov V.A., Shabanova I.M., Zhuravlev V.A. // Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2004. – P. 731 – 734.
14. Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Терехова Н.С. // Зав. лаб. Диагностика материалов. – 2005. – **71**, № 5. – С. 26 – 28.
15. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: пер. с англ. / Под ред. Д. Бриггс, М.П. Сих. – М.: Мир, 1987.
16. Ферми Э. Молекулы и кристаллы. – М.: Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1947.