

УДК 541.49

Мухаметшина Румия Мугаллимовна

кандидат химических наук, доцент

E-mail: rumya211@yandex.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Морозов Владимир Иванович

кандидат химических наук

E-mail: vmorozov@iopc.ru

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

Адрес организации: 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Металлопокрытия на основе комплексных соединений меди(II) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – изучение процессов комплексообразования меди(II) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой и выявление возможности применения нитрилотриметиленфосфоновой кислоты в качестве лигандов ионов меди(II) для получения стабильных растворов химического меднения.

Результаты. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучено формирование комплексов меди(II) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой. Исследовано распределение комплексных форм на основе обработки данных ЭПР-измерений в виде зависимости $\frac{d\Pi}{d\rho\text{H}} - f(\rho\text{H})$, где Π – параметр спектра ЭПР. Установлены составы и рассчитаны константы устойчивости комплексов в различных средах.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что изучены новые материалы на основе комплексов меди с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой. Установлено, что нитрилотриметиленфосфоновая кислота образует устойчивые комплексные соединения с ионами меди, и является перспективным материалом для получения защитных и декоративных металлополимерных покрытий на поверхности изделий, используемых в строительной отрасли.

Ключевые слова: металлопокрытия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), устойчивость, меднение, лиганд, нитрилотриметиленфосфоновая кислота.

Введение

Развитие строительной отрасли выдвигает повышенные требования по обеспечению работоспособности используемых материалов и изделий в широком интервале температур, нагрузок и различных агрессивных средах. Эффективным способом повышения срока службы изделий является нанесение функциональных металлополимерных покрытий химическим методом [1-4]. Это направление весьма перспективно не только с точки зрения возможности получения равномерного покрытия на изделиях сложной конфигурации, но и с точки зрения экономии энергетических затрат, простоты оборудования и доступности материалов.

Для совершенствования и разработки перспективных технологических процессов получения металлопокрытий необходимы экспериментальные исследования по определению устойчивости комплексных соединений в растворах осаждения металлов. Стабильность растворов связана с прочностью образующихся комплексных ионов и их пространственным строением. В последние годы все большее внимание исследователей привлекают фосфорорганические комплексоны [5, 6]. Одним из наиболее интересных представителей комплексообразующих соединений с фосфоновыми группировками является нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ). НТФ широко применяется в различных областях экономики, в том числе и в дорожно-строительной отрасли [7-9]. Нитрилотриметиленфосфоновая кислота применяется в производстве бетона для крупных и моноблочных железобетонных зданий. Она замедляет процесс схватывания бетона, делает процесс внутреннего разогрева более постепенным. За счет этого

уменьшаются внутренние деформации, создаются условия для образования длинных и хорошо сцепленных между собой волокон гидросиликатов кальция, которые отвечают за прочность бетона. Активное использование НТФ в строительстве объясняется тем, что в сравнении с другими ингибиторами сроков схватывания бетона, его добавляют в меньших количествах и она дешевле аналогов [10, 11].

В литературе имеются сведения о перспективности применения фосфорорганических лигандов в процессах химического осаждения металлов [12, 13]. Сочетание в молекуле лиганда высокоосновного атома азота с фосфоновыми группировками обуславливает образование с большинством ионов металлов как устойчивых мооядерных, так и прочных полиядерных комплексов. Доступность синтеза кислоты открывает широкие возможности ее практического использования [6, 7].

Используемые в настоящее время растворы химического осаждения металлов обладают недостаточной стабильностью и поэтому вопросы повышения их стабильности и возможности многократного использования остаются весьма актуальными. В связи с этим приобретает актуальность изучение процессов комплексообразования в растворах химического меднения на основе нитрилотриметиленфосфоновой кислоты с целью оптимизации технологических процессов нанесения металлопокрытий и определения способов управления этими процессами.

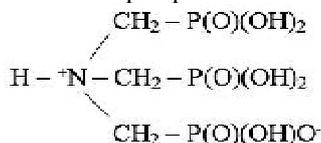
Методы исследования

Для исследования процессов комплексообразования меди с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой был применен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [14]. Метод электронного парамагнитного резонанса является одним из наиболее чувствительных к изменениям в строении и составе первой координационной сферы металла-комплексообразователя. Основными параметрами спектров ЭПР является интенсивность и ширина линий, g – фактор и константа сверхтонкого взаимодействия, которые зависят от симметрии ближайшего окружения центрального иона, так и от природы лиганда.

В данной работе на основе анализа и обработки параметров спектров ЭПР жидких и замороженных растворов установлено вероятное строение образующихся комплексных ионов, а также рассчитаны константы равновесий комплексообразования. Спектры ЭПР записывались на спектрометре РЭ-1306, оборудованным калибратором магнитного поля, собранного на основе измерителя магнитной индукции III-I-I. Образцы помещались в калиброванные капилляры из стекла, которое не давало сигнала ЭПР в рабочей области магнитных полей. Спектры ЭПР снимали при 298 и 77 К в трехсантиметровом диапазоне длин волн. В некоторых случаях измерения проводили и при повышенных температурах (до 390 К).

Результаты исследований и их обсуждение

Шестиосновная нитрилотриметиленфосфоновая кислота имеет следующее строение:



Исследование процессов комплексообразования в системе $\text{Cu}(\text{II}) - \text{НТФ} - \text{H}_2\text{O}$ проведено методом ЭПР. На рис. 1 представлены характерные спектры ЭПР в различных областях рН, снятые при комнатной температуре в растворах с соотношением металл:лиганд равным 1:2. В области рН 0,5-13 ионы меди образуют с НТФ ряд координационных соединений. В процессах комплексообразования НТФ проявляет функцию полидентатного лиганда за счет атома азота и атома кислорода фосфоновых групп, способных координироваться с ионом металла. В сильноокислой среде ($\text{pH} < 0,5$) в спектре ЭПР наблюдается одна широкая линия с g -фактором, равным 2,19, что характерно для аквакомплекса меди. С увеличением рН, форма и параметры спектров меняются, что связано с изменениями в составе и симметрии ближайшей координационной сферы центрального иона.

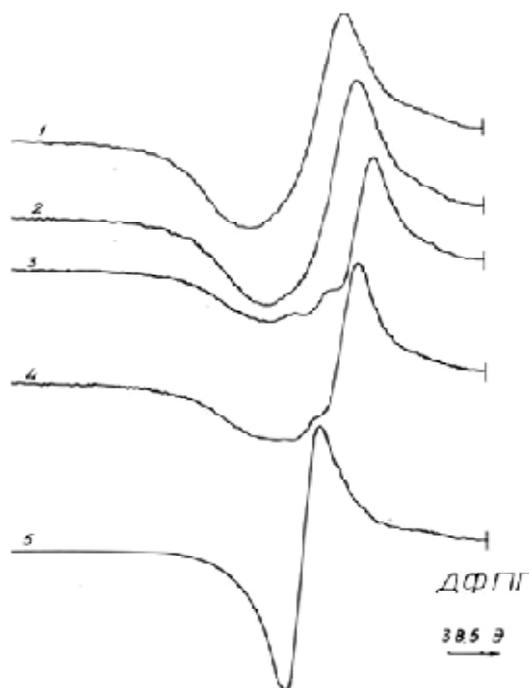


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с НТФ в жидких растворах в зависимости от рН: 1 – 2,09; 2 – 4,02; 3 – 5,47; 4 – 10,3; 5 – 12,48; 6 – 13,25; $C_{Cu(II)} = 0,02$ моль/л; $C_{НТФ} = 0,04$ моль/л (иллюстрация авторов)

Увеличение рН-среды выше 0,5 вызывает уменьшение величины g-фактора. Это указывает на усиление плоскостной связи иона меди(II) с лигандом и вхождение молекулы НТФ в экваториальную плоскость меди. В зависимости от рН раствора НТФ, как и другие многоосновные кислоты, находится в различных диссоциированных формах. Согласно литературным данным [1] спектр ЭПР, наблюдаемый до значения рН 3,5, следует отнести к образованию протонированного комплекса $[CuH_3L]$ (рис. 1, кр. 1), в котором НТФ выступает как бидентатный лиганд. Вхождение лиганда в экваториальную плоскость центрального иона приводит к ослаблению связей с аксиальными молекулами воды. В связи с этим при дальнейшем повышении рН координация НТФ происходит в аксиальное положение комплекса и в области рН 3,5-5,0 наблюдается спектр (рис. 1, кр. 2), который можно отнести к следующему протонированному комплексу $[CuH_2L]^{2-}$, где два координационных места во внутренней сфере центрального иона заняты донорными атомами кислорода дважды депротонированных фосфоновых групп НТФ. Интенсивность поглощения данного вида комплекса максимальна при рН 4. При рН 4,5 начинается формирование монопротонированного комплекса $[CuHL]^{3-}$, интенсивность которого растет по мере повышения рН и достигает максимального значения при рН 5,5 (рис. 1, кр. 3). Характер спектра меняется, появляется сверхтонкая структура от ядер $Cu^{63/65}$. При переходе к полностью депротонированному комплексу $[CuL]^{4-}$ (рис. 1, кр. 4) в спектре ЭПР происходят существенные изменения, что может быть обусловлено сильным искажением симметрии ближайшей координационной сферы центрального иона. Комплекс $[CuL]^{4-}$ преобладает в широкой области рН 7,5-11,5. При дальнейшем увеличении рН был обнаружен новый тип спектра (рис. 1, кр. 5), который является основным в области рН 11,5-13. Возникновение этого спектра можно объяснить вхождением гидроксильной группы во внутреннюю сферу центрального иона. Таким образом, наблюдаемый в области рН > 11,5, спектр ЭПР следует отнести к образованию новой комплексной частицы – смешанного гидросокомплекса $[Cu(OH)L]^{5-}$, в котором в экваториальной плоскости координация осуществляется через донорные атомы кислорода фосфоновых групп, а осевое положение занимают атом азота и ион гидроксила. Увеличение рН выше 13 приводит к спектру с четко выраженной сверхтонкой структурой, состоящей из четырех компонентов от ядер меди. Это обусловлено тем, что при рН > 13 наблюдается переход гидросокомплексонатов Cu(II) в

комплексе $[Cu(OH)_4]^{2-}$. Подобный тип спектра с близкими значениями параметров получен в [14] при исследовании медь(II)тарtratных комплексов.

Магнитные параметры, полученные из спектров жидких растворов (табл. 1), показывают первоначальное увеличение сверхтонкого взаимодействия с ядром Cu(II) и уменьшение g_{iso} в ряду $[CuH_3L]^-$, $[CuH_2L]^{2-}$, $[CuHL]^{3-}$ с последующим резким падением сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядром Cu(II) для $[CuL]^{4-}$ и полным исчезновением для $[Cu(OH)L]^{5-}$. Это может быть объяснено первоначальным управлением комплекса с образованием структуры максимально близкой к тетрагональной удлинённой октаэдрической для $[CuHL]^{3-}$ с последующим переходом к структуре тригональной бипирамиды, что сопровождается резким уменьшением СТВ с ядром Cu(II). Образование $[CuL]^{4-}$ вызывает изменение геометрии комплекса и сильное смешивание $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 состояний. Формирование комплекса $[Cu(OH)L]^{5-}$ с еще более сильным по сравнению с H_2O лигандом OH^- приводит к тригональному сжатию по оси $N \rightarrow Cu \rightarrow OH^-$ и дополнительному уменьшению СТВ с ядром Cu(II). Снятие вырождений электронных уровней по механизму динамического эффекта Яна-Теллера приводит к полному усреднению сверхтонкой структуры от Cu(II) и спектр представляет одиночную бесструктурную линию с шириной $\sim 45\text{Э}$.

Таблица 1

Изотропные (g_{iso} , A_{iso}) и анизотропные ($g_{||}$, g_{\perp}), ($A_{||}$, A_{\perp}) параметры спектров ЭПР в системе Cu(II) – НТФ – H_2O , $C_{Cu(II)}=0,02$ моль/л; $C_{НТФ}=0,04$ моль/л

Комплексный ион	g_{iso}	A_{iso} , [Э]	$g_{ }$	g_{\perp}	$\langle g \rangle$	$A_{ }$, [Э]	A_{\perp} , [Э]	a^2
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	2,19	-	2,404	2,08	2,19	133	-	0,84
$[Cu(H_3L)(H_2O)_4]^-$	2,18	45	-	-	-	-	-	-
$[CuH_2L(H_2O)_3]^{2-}$	2,17	-	-	-	-	-	-	-
$[CuHL(H_2O)_3]^{3-}$	2,17	55	-	-	-	-	-	-
$[CuL(H_2O)_2]^{4-}$	2,18	50	$g_x=2,329$ $g_y=2,14$ $g_z=2,05$		2,175	130	-	0,79
$[CuL(OH)]^{5-}$	2,165	45	-	-	-	-	-	-
$[Cu(OH)_4]^{2-}$	2,134	78,3	2,272	2,061	2,131	190	32	0,86

При изучении реакций комплексообразования значительный интерес представляют спектры замороженных растворов, (когда проявляется анизотропия g-фактора и констант СТВ), поскольку анизотропные компоненты являются более чувствительными к окружению парамагнитного иона, чем их средние значения. Анализ спектров ЭПР, снятых в системе Cu(II) – НТФ – H_2O при температуре 77 К, позволил определить их параметры, которые приведены в табл. 1. Понижение температуры раствора и замораживание при 77 К приводит к устойчивости во всем диапазоне pH четырех видов комплексов. Магнитные параметры, полученные из спектров замороженных растворов, подтверждают выводы, полученные при анализе изотропных параметров ЭПР. В кислой области pH спектры ЭПР комплексов меди(II) в замороженных растворах представляют собой анизотропные линии с разрешенными компонентами сверхтонкой структуры в параллельной ориентации. При низких значениях pH термодинамически устойчив аквакомплекс $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, область существования которого в застеклованных растворах расширяется до pH 3,5. При pH 4 фиксируется образование комплекса $[CuL]^{4-}$, устойчивого в области pH 4-11 и характеризующегося сильной ромбичностью магнитных параметров (табл. 1), что также характерно для тригонально бипирамидальных комплексов. Максимальная дентантность равная четырем легко реализуется при низких температурах, о чем свидетельствует и присутствие комплексной формы $[CuL]^{4-}$ при достаточно низких значениях pH-раствора. Комплексы $[CuH_3L]^-$, $[CuH_2L]^{2-}$, $[CuHL]^{3-}$ характеризуются, вероятно, быстрым протонным обменом, что косвенно подтверждается и отсутствием этих форм в спектрах ЭПР замороженных растворов. Уширение линий приводит к слабой различимости этих форм в спектрах ЭПР. В области pH выше 11 спектры ЭПР комплексов меди(II) имеют сложную форму с плохо разрешенными

компонентами сверхтонкой структуры. В диапазоне рН 11,5-12,75 происходит накопление комплекса $[CuL(OH)]^{5-}$, а при рН 12,75 наряду с этим комплексом начинает накапливаться комплекс $[Cu(OH)_4]^{2-}$ аксиальной симметрии, спектр которого имеет хорошо разрешенную сверхтонкую структуру в области параллельной и перпендикулярной ориентации.

Мы провели оценку параметра ковалентности α^2 (плотности неспаренного электрона на центральном атоме), позволяющую качественно оценить степень ковалентности связи металл – лиганд (табл. 1). Величина α^2 вычислена по формуле [15]:

$$\alpha^2 = \frac{A_{\parallel}}{P} + (g_{\parallel} - 2,0023) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - 2,0023) + 0,04, \quad (1)$$

где P – константа, характеризующая сверхтонкое взаимодействие в свободном незакомплексованном центральном атоме, $P=0,036 \text{ см}^{-1}$ для комплексов меди(II). Значения g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} и A_{\perp} определялись из спектров, снятых при температуре жидкого азота.

Оказалось, что в депротонированном комплексе связь меди(II) с лигандом является наиболее ковалентной. НТФ, выступая в качестве тетраденатного лиганда в депротонированном комплексе, приводит к укреплению связи в экваториальной плоскости, что находит свое выражение в понижении параметра α^2 . Значения g – факторов ($\langle g \rangle$), рассчитанных по уравнению:

$$\langle g \rangle = \frac{g_{\parallel} + 2g_{\perp}}{3}, \quad (2)$$

незначительно отличаются от g -факторов, определенных из спектров ЭПР жидких растворов (табл. 1). Это позволяет считать, что в растворе сохраняется симметрия ближайшего окружения меди(II).

По данным метода ЭПР с использованием программы *CPESSP* (Chemical Parametres of Equilibria in Solutions with Solid Phases) [15] были определены константы равновесий и константы устойчивости комплексов (табл. 2).

Таблица 2

**Константы равновесия и устойчивости комплексов меди(II)
с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой**

Комплекс	lgK_p	$lg\beta$
$[CuH_3L]^4$	-1,61	5,25
$[CuH_2L]^{2-}$	-4,92	8,08
$[CuHL]^{3-}$	-9,59	10,86
$[CuL]^4$	-16,27	16,07
$[Cu(OH)L]^{3-}$	-28,08	18,26
$[Cu(OH)_4]^{2-}$	-37,1	18,9

В области рН 0-10 для расчетов была использована экспериментальная зависимость $\langle H \rangle = f(pH)$, где H – напряженность магнитного поля, соответствующей положению точки перегиба для высокопольной компоненты спектра ЭПР. В случае, когда изменения магнитных параметров спектров происходят в пределах ширины линии, можно предположить, что $\langle H \rangle$ выбранной точки спектра определяется линейной комбинацией характерных значений для присутствующих в равновесии частиц с весом пропорциональным их концентрации. Увеличение рН выше 11 приводит к резкому изменению в форме спектра, связанному с образованием комплексной формы $[Cu(OH)L]^{3-}$ и величина параметра $\langle H \rangle$ при этом перестает быть линейной комбинацией значения H_i отдельных комплексов. Однако различие в величинах ширины линий приводит к тому, что наложение линий не влияет значительно на амплитуду линии, относящейся к $[CuL(OH)]^{5-}$, что позволило использовать для обработки зависимость $I=f(pH)$ в области рН 10-13,5, где I – интенсивность сигнала ЭПР.

Поиск удовлетворенной сходимости экспериментальных и расчетных данных осуществлялся в ходе поиска минимума функционала:

$$F_{max} = \sum_{n=1}^N (x_{экс} - x_{расч})^2, \quad (3)$$

где $x_{\text{экс}}$ – экспериментальное значение свойства – H или I ; $x_{\text{расч}}$ – его расчетный аналог.

Для системы $\text{Cu(II)} - \text{НТФ}$ в области $\text{pH } 0-13,5$ при наличии двухкратного избытка лиганда по отношению к иону металла в области $\text{pH} > 11$ происходят процессы депротонирования комплексной формы $[\text{CuL}]^4$ с образованием гидроксокомплекса $[\text{Cu(OH)L}]^3$, который при дальнейшем увеличении щелочности среды ($\text{pH} > 13,1$) распадается с образованием комплекса меди $[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$. В ходе расчетных процедур были получены следующие значения констант устойчивости: для $[\text{Cu(OH)L}]^3 - 18,5 \pm 0,04$ и $[\text{Cu(OH)}_4]^{2-} - 18,9 \pm 0,08$. Последняя константа имеет хорошую сходимость с литературными данными [14].

На рис. 2 данные по магнитному резонансу приведены в виде дифференциальной зависимости, представляющей отношение изменения положения характерной точки спектра ЭПР к изменению pH раствора.

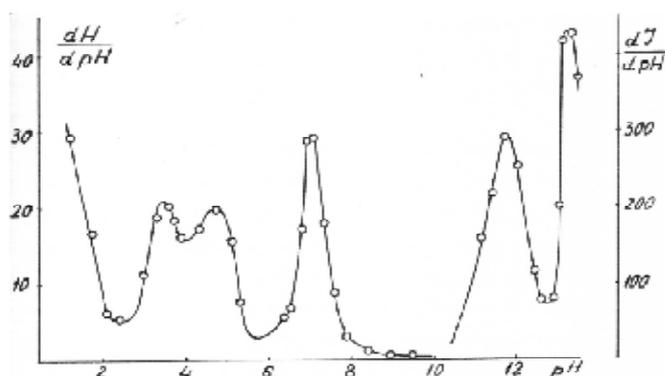


Рис. 2. Изменение $\frac{dH}{dpH}$ и $\frac{dI}{dpH}$ в зависимости от pH -среды; $C_{\text{Cu(II)}} = 0,02$ моль/л; $C_{\text{НТФ}} = 0,04$ моль/л (иллюстрация авторов)

Сопоставление полученной зависимости с распределением комплексных форм показало, что областям максимального накопления отдельных комплексов соответствуют минимальные изменения положения высокопольной компоненты спектра, а границам существования комплексов соответствуют резкие максимумы. Область существования $[\text{CuH}_2\text{L}]^{2-}$ и граница форм $[\text{CuH}_2\text{L}]^{2-}$ и $[\text{CuHL}]^{3-}$ выражены плохо из-за близости констант образования этих комплексов.

Области существования $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, $[\text{CuH}_3\text{L}]$, $[\text{CuH}_3\text{L}]$, $[\text{CuHL}]^{3-}$, $[\text{CuL}]^4$ и $[\text{Cu(OH)L}]^3$ на дифференциальной диаграмме фиксируются наглядно. Нам представляется, что подобный тип зависимости, а именно $\frac{d\Pi}{dpH} = f(\text{pH})$, где Π – параметр спектра ЭПР, перспективен для описания парамагнитных систем, характеризующихся сложными равновесиями с небольшими относительно ширины линии изменениями магнитных параметров.

Заключение

Методом электронного парамагнитного резонанса изучено формирование комплексов меди(II) с нитрилотриметиленфосфоновой кислотой. Определены константы устойчивости комплексов и области их существования. Установлено, что нитрилотриметиленфосфоновая кислота образует устойчивые комплексные соединения с ионами меди(II) и является перспективным материалом для получения защитных и декоративных металлополимерных покрытий на поверхности изделий, используемых в строительной отрасли.

Список библиографических ссылок

1. Игнатенко Н. Л., Данюшина Г. А., Сербиновский М. Ю., Отыч Н. А., Логинов В. Т., Левинцев В. А. Получение металлополимерных композиционных покрытий

- химическим осаждением // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. Науки. 2008. Спецвыпуск. Композиционные материалы. С. 48–50.
2. Васильева Н. А. Композиционные металлополимерные покрытия, формируемые химическим методом // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. Науки. 2015. № 4. С. 133–137.
 3. Burkat G. K., Fujimura T., Dilator V. Y., Rollover E. A., Veretennikova M. V. Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds // *Diamond and Related Materials*. 2005. V. 14. № 11-12. P. 1761–1764.
 4. Meeraker J. A. On the mechanism of electroless plating: 1. Oxidation of formaldehyde at different electrode surfaces // *J. of Appl. Electrochemistry*. 2002. № 11. P. 387–393.
 5. Калашников В. И., Тараканов О. В. О применении добавок в бетонах нового поколения // *Строительные материалы*. 2017. № 1-2. С. 62–67.
 6. Анисимова С. В., Шурыгина Ю. Н., Павликова С. М., Коршунов А. Е. Полимерные водные дисперсии в технологиях применения сухих строительных смесей // *Строительные материалы*. 2018. № 3. С. 80–85.
 7. Несветаев Г. В., Корянова Ю. И. Влияние нитрилотриметилфосфоновой кислоты на процессы структурообразования напрягающих цементов // *Интернет-журнал «Науковедение»*. 2015. Т. 7. № 5. URL: <http://naukovedenie.ru> (дата обращения: 25.10.2019).
 8. Федосов С. В., Бобылев В. И., Ибрагимов А. М., Козлова В. К., Соколов А. М. Моделирование набора прочности бетоном при гидратации цемента // *Строительные материалы*. 2011. № 11. С. 38–41.
 9. Несветаев Г. В., Потапова Ю. И. Управление собственными деформациями цементного камня изменением состава и количества расширяющей добавки // *Научное обозрение*. 2013. № 11. С. 46–49.
 10. Fedorenko S. V., Grechkina S. L., Mustafina A. R., Tuning the non-covalent confinement of Gd(III) complexes in silica nanoparticles for high T1-weighted MR-imaging capability // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017. V. 149. P. 243–249.
 11. Zenobi M.C., Rueda E.H. Ternary Surface Complex: Coadsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Nitriлотрис(methylenephosphonic) acid onto Boehmite // *Quim. Nova*. 2012. V. 35. № 3. P. 505–509.
 12. Коробейникова Е. Ю., Меркулов Д. А. Исследование процессов комплексообразования кобальт(II) и никеля(II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой // *Физика и химия*. 2013. № 4. С. 11–14.
 13. Sakharov R. L., Nikolaeva R. V., Gatiyatullin M. H., Makhmutov M. M. Risk management model in road transport systems // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. T. 738. № 1. P. 012008.
 14. Brustolon M., Gifmello E. *EPR Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit*. – Hoboken: John Wiley&Sons. Inc. 2009. 553 p.
 15. Elistratova J., Mustafina A., Litvinov A., The effect of temperature induced phase transitions in aqueous solutions of triblock copolymers and Triton X-100 on the EPR, magnetic relaxation and luminescent characteristics of Gd(III) and Eu(III) ions // *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. V. 422. P. 126–135.

Mukhametshina Rumiya Mugallimovna

candidate of chemical sciences, associate professor

E-mail: rumya211@yandex.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Morozov Vladimir Ivanovich

E-mail: vmorozov@iopc.ru

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, RAS

The organization address: 420088, Russia, Kazan, Arbuzov st., 8

Metal coatings based on complex compounds of copper(II) with nitrilotrimethylene phosphonic acid

Abstract

Problem statement. The aim of the study was to study the complexation processes of copper (II) with nitrilotrimethylene phosphonic acid and to identify the possibility of using nitrilotrimethylene phosphonic acid as copper (II) ion ligands to obtain stable solutions of chemical copper plating.

Results. The formation of copper(II) complexes with nitrilotrimethylene phosphonic acid was studied by electron paramagnetic resonance (EPR). The distribution of complex forms based on the processing of EPR measurements was studied in the form of the dependence $dP/dpH - f(pH)$, where P is the parameter of the EPR spectrum. The compositions were established and the stability constants of complexes in various media were calculated.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry lies in the fact that new materials have been studied on the basis of complexes of copper with nitrilotrimethylene phosphonic acid. It has been established that nitrilotrimethylene phosphonic acid forms stable complex compounds with copper ions and is a promising material for the preparation of protective and decorative metal-polymer coatings on the surface of products used in the construction industry.

Keywords: metal coatings, electron paramagnetic resonance, stability, copper plating, ligand, nitrilotrimethylene phosphonic acid.

References

1. Ignatenko N. L., Danyushina G. A., Serbinovsky M. Yu., Otych N. A., Loginov V. T., Levintsev V. A. Obtaining metal-polymer composite coatings by chemical deposition // *Izv. Vuzov. Sev.-Kavk. Region. Tekhn. Nauki*. 2008. Spetsvypusk. Kompozitsionnyye materialy. P. 48–50.
2. Vasilieva N. A. Composite metal-polymer coatings formed by the chemical method // *Izv. Vuzov. Sev.-Kavk. Region. Tekhn. Nauki*. 2015. № 4. P. 133–137.
3. Burkat G. K., Fujimura T., Dilator V. Y., Rollover E. A., Veretennikova M. V. Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds // *Diamond and Related Materials*. 2005. V. 14. № 11-12. P. 1761–1764.
4. Meeraker J. A. On the mechanism of electroless plating: 1. Oxidation of formaldehyde at different electrode surfaces // *J. of Appl. Electrochemistry*. 2002. № 11. P. 387–393.
5. Kalashnikov V. I., Tarakanov O. V. The use of additives in new generation concrete // *Stroitel'nyye materialy*. 2017. № 1-2. P. 62–67.
6. Anisimova S. V., Shurygina Yu. N., Pavlikova S. M., Korshunov A. E. Polymer water dispersions in the technologies for using dry building mixtures // *Stroitel'nyye materialy*. 2018. № 3. P. 80–85.
7. Nesvetaev G. V., Koryanova Yu. I. The influence of nitrilotrimethylphosphonic acid on the structure formation processes of stress cements // *Internet journal «Science of Science»*. 2015. V. 7. № 5. URL: <http://naukovedenie.ru> (reference date: 25.10.2019).
8. Fedosov S. V., Bobylev V. I., Ibragimov A. M., Kozlova V. K., Sokolov A. M. Modeling of concrete strength during cement hydration // *Stroitel'nyye materialy*. 2011. № 11. P. 38–41.
9. Nesvetaev G. V., Potapova Yu. I. Management of own deformation of cement stone by changing the composition and amount of expanding additives // *Nauchnoye obozreniye*. 2013. № 11. P. 46–49.
10. Fedorenko S. V., Grechkina S. L., Mustafina A. R. Tuning the non-covalent confinement of Gd(III) complexes in silica nanoparticles for high T1-weighted MR-imaging capability // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017. V. 149. P. 243–249.

11. Zenobi M. C., Rueda E. H. Ternary Surface Complex: Coadsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Nitrilotris(methylenephosphonic) acid onto Boehmite // *Quim. Nova*. 2012. V. 35. № 3. P. 505–509.
12. Korobeynikova E. Yu., Merkulov D. A. Investigation of the complexation processes of cobalt (II) and nickel (II) with nitrilotrimethylene phosphonic acid // *Fizika i khimiya*. 2013. № 4. P. 11–14.
13. Sakhapov R. L., Nikolaeva R. V., Gatiyatullin M. H., Makhmutov M. M. Risk management model in road transport systems // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. T. 738. № 1. P. 012008.
14. Brustolon M., Gifmello E. *EPR Paramagnetic Resonance. A Practitioner's Toolkit*. Hoboken : John Wiley&Sons. Inc. 2009. 553 p.
15. Elistratova J., Mustafina A., Litvinov A. The effect of temperature induced phase transitions in aqueous solutions of triblock copolymers and Triton X-100 on the EPR, magnetic relaxation and luminescent characteristics of Gd(III) and Eu(III) ions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. V. 422. P. 126–135.