На правах рукописи

Stupp

Чаусов Федор Федорович

Структурная химия координационных соединений *s-, p-, d*и *f*-металлов с нитрило-*трис*-метиленфосфоновой кислотой и функциональные материалы на их основе

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук»

•									
Официальные оппоненты:	Князев Александр Владимирович,								
	доктор химических		ских	наук,	наук, профессор,		федеральное		
	государст	гвенное	автон	омное	образоват	ельное	учреж)	дение	
	высшего	образо	вания	«Наци	ональный	иссле	дователн	ьский	
	Нижегоро	одский	госу	/дарстве	енный	универ	ситет	ИМ.	

химии, заведующий;

Сергиенко Владимир Семёнович,

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа, главный научный сотрудник;

Н.И. Лобачевского», кафедра аналитической и медицинской

Яхваров Дмитрий Григорьевич,

доктор химических наук, профессор РАН, Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный лаборатория Российской центр академии наук», металлоорганических координационных соединений, И главный научный сотрудник, заведующий лабораторией.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химикотехнологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится « 5 » октября 2021 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, А-330)

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте: https://www.kstu.ru/event.jsp?id=121194.

Автореферат разослан «____» ____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.080.03



Екатерина Валерьевна Николаева

Общая характеристика работы

Структурная химия координационных соединений в настоящее время активно развивается и служит фундаментальной научной основой для создания новых функциональных материалов. Настоящая диссертационная работа посвящена развитию структурной химии координационных соединений *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов с нитрило-*трис*-метиленфосфоновой кислотой (**NTP**).

Автором впервые получены и детально охарактеризованы 62 новых координационных соединения NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами. Для полученных соединений методом монокристального рентгеноструктурного анализа (**PCA**) экспериментально определена кристаллическая упаковка и молекулярная структура, получены спектры различной природы, исследованы природа химической связи и термохимическое поведение. Для некоторых из синтезированных соединений исследовано влияние их адсорбированных слоёв на поверхности стали на её коррозионно-электрохимическое поведение в водных средах потенциодинамическим методом.

Для систематического изучения влияния структуры координационных соединений на природу химической связи разработан метод параллельных изоструктурных серий, основанный на изучении закономерных изменений химической связи металл–лиганд в NTP-комплексах одного и того же элемента с различной симметрией координационного окружения атома металла и в рядах изоструктурных комплексов различных элементов. Для исследования электронного строения и характера химической связи использованы методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и РСА.

Установлены физико-химические закономерности формирования молекулярной структуры и кристаллической упаковки координационных соединений частично и полностью депротонированной NTP с различными классами металлов-комплексообразователей, выявлены основные структурные типы координационных соединений NTP с металлами и определены факторы, обусловливающие их формирование. Исследованы особенности химической связи металл–лиганд в координационных соединениях NTP. Получены фундаментальные сведения о влиянии симметрии ближнего координационного окружения и электронного строения атома металла-комплексообразователя на характеристики координационной связи.

Практическая значимость работы заключается в синтезе, исследовании и разработке технологии промышленного производства ингибиторов коррозии «ЭФИКС» на основе тридекагидрата нитрило-*трис*-метиленфосфонатоцинката тетранатрия с заранее заданной структурой и высокими противокоррозионными свойствами.

Актуальность темы и степень её разработанности

NTP и её производные являются одним из крупнотоннажных продуктов современной химической промышленности. NTP является конформационнолабильным лигандом, предоставляющим возможность получения координационных соединений с разнообразной структурой и свойствами. Способность NTP к образованию устойчивых соединений с *s*-, *p*-, *d*- и *f*элементами определяет её востребованность как хелатирующего агента, а также как ингибитора коррозии и солеотложения.

ХИМИИ координационных соединений NTP остаётся В немало нерешённых проблем. Структура комплексов NTP, как основной фактор, определяющий их свойства, реакционную способность и конечные показатели эффективности промышленных продуктов на их основе, исследована недостаточно. Не проводились систематические исследования структуры и свойств соединений NTP с металлами тех или иных групп и функциональных систематические исследования блоков: не проводились И структуры комплексов частично депротонированной NTP и комплексов полностью депротонированной NTP. Не выполнялись исследования химической связи металл-лиганд в комплексах NTP и закономерности изменения свойств этой связи в зависимости от координационной симметрии комплекса с одним и тем же металлом-комплексообразователем и в зависимости от атомно-электронного строения металла-комплексообразователя в изоструктурных комплексах.

Современный этап развития координационной химии характеризуется всесторонним исследованием структуры координационных соединений с использованием целого ряда взаимодополняющих структурно-чувствительных методов. При этом ведущая роль отводится, как правило, монокристальному PCA. Результаты РСА (координаты атомов, молекулярная структура, кристаллическая упаковка, тепловые параметры, межатомные расстояния, карты распределения электронной плотности) сопоставляют и интерпретируют различных спектроскопических результатами методов. Получение инфракрасных (ИК-) спектров и их сравнение со спектрами комбинационного рассеяния (КР) позволяет определить симметрию колебательных мод и, следовательно, подтверждает локальную симметрию отдельных атомных группировок и их ближнего окружения. Для соединений, содержащих атомы с незаполненными внутренними электронно-энергетическими уровнями, спектры УФ/видимого диапазона позволяют определить строение электронной оболочки атома. Спектры РФЭС позволяют определить энергию связи электронных состояний валентной полосы и внутренних уровней и на основании этой информации судить о наличии и природе химической связи между атомами ближнего окружения. Тонкая структура энергетических уровней содержит информацию о заселённости и спиновом состоянии валентных и остовных электронных состояний. Достоверное суждение о важных структурных особенностях координационных соединений, 0 например, наличии координационных связей между теми или иными близко расположенными атомами, может быть вынесено только на основании сопоставления результатов исследования структуры различными методами.

Систематическое применение данного подхода для исследования координационных соединений NTP с элементами s-, p-, d- и f-блоков ранее не проводилось. Таким образом, совокупность подходов, методов и методик указывает на актуальность представленного исследования с получением новых результатов как фундаментального, так и прикладного характера.

Объекты исследования

Координационные соединения NTP с s-, p-, d- и f-элементами. Автором впервые получены, выделены в виде монокристаллов и изучены 62 новых гомои гетерометаллических координационных соединения NTP с s-элементами (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba), p-элементом (Pb), d-элементами (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Ag, Cd, La, Hg), f-элементами (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb). Эти соединения образуют, в частности, изоструктурные ряды соединений с различными металлами-комплексообразователями (Cr–Zn, La–Tb) и комплексы различной структуры с одним и тем же металлом-комплексообразователем.

Предметы исследования

Молекулярная структура и кристаллическая упаковка координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами, их спектроскопические особенности, характер координационной связи, термохимическое поведение, способность к формированию адсорбционных слоёв на поверхности стали и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных средах.

Зависимость характера координационной связи и структурных особенностей комплекса от атомного и электронного строения металлакомплексообразователя и от симметрии координационного окружения в комплексах с одним и тем же лигандом.

Возможности управления структурой комплексов NTP, характером и прочностью координационной связи в них для создания функциональных материалов с заданными свойствами, в частности, ингибитора коррозии, способного активно адсорбироваться на поверхности стали, вступать в реакции с продуктами коррозии и формировать на поверхности стали стойкий защитный слой с высокими противокоррозионными свойствами.

Цель работы

Формирование структурной систематики координационных соединений *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов с нитрило-*трис*-метиленфосфоновой кислотой (NTP) на основе исследования их кристаллической, молекулярной и электронной структуры; выявление взаимоопределяющих факторов в триаде «состав–структура–свойство» и целенаправленное создание на основе координационных соединений NTP функциональных материалов (ингибиторов коррозии) с заданными эксплуатационными свойствами.

Задачи работы

1. Анализ литературных сведений о методах получения, структуре и основных физико-химических свойствах известных координационных соединений NTP. Выявление лакун, препятствующих установлению физико-химических закономерностей комплексообразования NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами, и планирование необходимых исследований.

2. Разработка химических методов, позволяющих вести целенаправленный синтез координационных соединений NTP с элементами

различных групп и блоков Периодической системы. Разработка методов выращивания монокристаллов координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами.

3. Определение молекулярной структуры и кристаллической упаковки соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами. Исследование влияния условий синтеза на структуру и основные свойства получаемых координационных соединений. Систематизация структурных типов координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами и исследование закономерностей формирования структурных типов координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами и исследование закономерностей формирования структурных типов координационных соединений NTP с элементами различных групп и блоков Периодической системы.

4. Исследование электронной структуры и характера координационной связи в соединениях NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами для определения факторов, обусловливающих строение и силовые константы этой связи. Исследование зависимости характера координационной связи от атомно-электронного строения металла-комплексообразователя и от симметрии координационного полиэдра (**КП**) металла в комплексе с NTP.

5. Исследование влияния различий в молекулярной структуре и характере координационной связи в комплексах NTP на способность этих комплексов к формированию адсорбционных слоёв на поверхности стали и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных средах.

6. Разработка технологии селективного синтеза комплекса NTP с Zn с заданной структурой, обеспечивающей высокие противокоррозионные свойства.

Научная новизна

1. Разработаны лабораторные методики получения координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами с заранее заданной структурой и свойствами, а также выращивания монокристаллов комплексов NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами с различными свойствами, включая получение монокристаллов легко растворимых и трудно растворимых в воде производных NTP.

2. Синтезированы, выделены, структурно и спектроскопически охарактеризованы 62 новых соединения NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами.

3. Впервые систематически исследованы изоструктурные ряды комплексов NTP с переходными металлами (Cr–Zn и La–Tb).

4. Впервые проведено систематическое сравнение электронного строения комплексов NTP с одними и теми же металлами-комплексообразователями (Mn–Zn, La–Tb), но с различной симметрией координации. Сравнение проведено как между соединениями, впервые синтезированными в рамках данной работы, так и с соединениями, ранее полученными другими авторами.

5. Впервые исследовано влияние молекулярной структуры, симметрии координации и характера координационной связи в комплексах NTP на формирование адсорбционных слоёв этих комплексов на поверхности стали и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных средах.

6. Разработана технология производства ингибитора коррозии на основе комплекса NTP с Zn с заданной структурой, обеспечивающей высокие противокоррозионные свойства, стабильность при хранении и транспортировании.

Теоретическая и практическая значимость работы

установлены закономерности формирования работе структуры координационных соединений NTP с s-, p-, d- и f-элементами. Установлено, что, помимо ионного потенциала иона металла и протонирования молекулы лиганда (традиционно рассматриваемых в координационной химии как факторы, определяющие структуру координационных соединений), структура формирующегося комплекса зависит от симметрии электронных оболочек иона металла (включая оболочки, участвующие в формировании внутренних валентных молекулярных орбиталей) и от энергетических уровней электронных участвующих формировании координационной состояний, В связи. Электронное строение связей P-O В РО₃-группе всех зависит от протонирования как атома кислорода, входящего в данную связь, так и других атомов кислорода этой РО₃-группы.

Исследования противокоррозионных защитных слоёв, формируемых при адсорбции NTP и её комплексов на поверхности стали, показали, что защитный эффект этих слоёв лишь в малой степени обусловлен эффектом первичного ингибирования (экранированием поверхности стали химически неизменёнными молекулами ингибитора). Значительно больший вклад в защиту стали от коррозии вносит вторичное ингибирование – формирование на поверхности стали продуктов реакции ингибитора с ионами Fe²⁺ и OH⁻, которые являются продуктами кислородной коррозии стали.

Созданы методы получения координационных соединений NTP с металлами всех основных блоков Периодической системы, имеющих заданную структуру и координационную симметрию. Исследовано влияние молекулярной структуры на природу координационной связи и некоторые функциональные свойства полученных координационных соединений.

Результаты проведённых исследований имеют практическую значимость в области синтеза функциональных материалов с заранее заданной структурой и свойствами. Производные NTP находят практическое применение как основа ингибиторов коррозии, а также люминесцентных и некоторых других функциональных материалов.

Практическое внедрение заключается в разработке технологии производства ингибитора коррозии стали в водных средах на основе комплекса NTP с Zn с заранее заданной структурой, обеспечивающей возможность активной адсорбции на поверхности стали и взаимодействия с продуктами коррозии с образованием плотного защитного слоя, имеющего высокие антикоррозионные свойства.

Полученные результаты исследований могут использоваться в учебных курсах координационной химии, общей и неорганической химии, физикохимических методов исследования веществ и материалов.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач автором разработан и использован метод параллельных изоструктурных серий, основанный на получении серий изоструктурных координационных соединений одного и того же лиганда с рядом металлов того или иного блока Периодической системы. Сравнение результатов многометодных структурных исследований этих соединений позволяет оценить влияние каждого фактора: электронного строения атома металла-комплексообразователя, координационной симметрии и стереохимических предпочтений металла на структуру и свойства полученных соединений.

Для получения монокристаллов легко растворимых в воде комплексов NTP использован метод выращивания из смеси вода–ДМСО с различным соотношением ингредиентов. Для получения монокристаллов трудно растворимых комплексов NTP использован метод их выращивания в геле.

Количественный элементный анализ полученных соединений проводился классическими методами количественного анализа (титриметрическим и спектрофотометрическим), а также рентгенофлуоресцентным методом.

Монокристальный PCA полученных образцов проводился на автоматических четырёхкружных дифрактометрах. ИК-спектроскопические исследования полученных комплексов в таблетках с KBr проводились на Спектроскопия серийном оборудовании. комбинационного рассеяния проводилась на исследовательском микроскопе-микроспектрометре Centaur U НR. Спектры РФЭС получали на спектрометрах ЭМС-3 (с магнитным энергоанализатором) и SPECS (с электростатическим энергоанализатором). Коррозионно-электрохимическое поведение образцов стали с нанесёнными адсорбированными слоями комплексов NTP в среде боратного буферного раствора исследовали потенциодинамическим методом в трёхэлектродной электрохимической ячейке с использованием автоматического потенциометра.

Проводимые исследования и выводы работы основаны на сопоставительном анализе результатов исследования полученных соединений всеми описанными методами. Такой подход не только обеспечивает высокую достоверность полученных результатов, но и позволяет объяснить причины наблюдаемых изменений, структурных и спектроскопических особенностей.

Значительное количество исследованных объектов и многочисленность методов их исследования дали богатый экспериментальный материал, который позволил в полной мере использовать для анализа результатов исследований наиболее эффективные из методов Бэкона–Милля – соединённый метод сходства и различия и метод сопутствующих изменений.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы получения координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*элементами с различной структурой и свойствами и их монокристаллов:

1.1. Для легко растворимых в воде координационных соединений полностью депротонированной NTP – из смесей вода–ДМСО.

1.2.Для трудно растворимых в воде координационных соединений NTP – путём синтеза в гелях кремниевой кислоты и агар-агара.

2. Молекулярные и кристаллические структуры, спектроскопические характеристики 62 новых впервые полученных и исследованных координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами.

3. Физико-химические закономерности формирования молекулярной структуры и кристаллической упаковки координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами и систематика их структурных типов в зависимости от свойств иона металла-комплексообразователя (заряда, ионного потенциала Π_i и энергии связи внешних электронных орбиталей иона $E_{B ext}$) и протонирования лиганда:

3.1. Для соединений NTP с ионами, имеющими $\Pi_i < 1 \ e/Å$, наблюдается преимущественно структурный тип M_4 NTP₂; структура определяется в основном стереохимическими предпочтениями лиганда, КП металла – октаэдр, иногда с дополнительными вершинами.

3.2. Структура соединений NTP с ртутью, таллием и свинцом обусловлена диссиметризующим влиянием локализованной 6*s*-электронной плотности. Комплекс NTP с таллием(I) принадлежит к структурному типу *M*₄NTP₂.

3.3. С двухзарядными ионами с $2 < \Pi_i < 3 \ e/Å$ и $6 < E_{B \text{ ext}} < 14$ эВ дважды депротонированная NTP образует комплексы, принадлежащие к структурному типу dMNTP(O) с линейной полимерной структурой; КП атома металла – октаэдр; кристаллическая упаковка определяется водородными связями. Полностью депротонированная NTP с этими ионами образует комплексы, в большинстве относящиеся к структурному типу dMNTP(N,O) с островной структурой; КП атома металла – тригональная бипирамида (**ТБП**); структура определяется стереохимическими предпочтениями иона металла в соответствии с теорией кристаллического поля.

3.4. С ионами металлов с $2 < \Pi_i < 3.2 \ e/Å$ и $16 < E_{B \text{ ext}} < 26 \text{ эВ}$, трижды депротонированная NTP образует комплексы структурного типа *fM*NTP(O) с линейной полимерной структурой; КП атома металла – искажённый тригондодекаэдр; структура определяется водородными связями. Полностью депротонированная NTP с этими ионами (кроме Eu³⁺) даёт соединения структурного типа *fM*NTP(N,O)₂ с островной структурой; КП металла – ромбоэдр; структура обусловлена преобладанием стереохимических требований иона металла к связыванию с атомами кислорода и стабилизации кристаллическим полем.

4. Метод параллельных изоструктурных серий и полученные этим методом сведения об электронном строении и природе координационной связи

в комплексах NTP с одними и теми же металлами-комплексообразователями (Mn–Zn, La–Tb) с различной симметрией координации:

4.1. В NTP-комплексах 3*d*-металлов с октаэдрической координацией связь *M*–О преимущественно ионная, а с ТБП-координацией – смешанная ионно-ковалентная.

4.2. В комплексах NTP с 4f-элементами с тригон-додекаэдрической координацией связь преимущественно ионная, в комплексах а ромбоэдрической координацией _ преимущественно ковалентная, что обусловлено влиянием связывающих внутренних валентных молекулярных орбиталей Ln5p-O2s.

4.3. Введение в комплекс FeNTP(O) ионов кадмия или цинка приводит к повышению силовой константы связи Fe–O.

5. Результаты исследований влияния комплексов NTP на коррозионноэлектрохимическое поведение стали в нейтральных водных средах:

5.1. Противокоррозионная эффективность NTP-комплексов зависит не только от металла-комплексообразователя, но и от молекулярной и электронной структуры комплекса.

5.2. Противокоррозионный защитный эффект проявляется как при адсорбции **NTP-комплекса** в неизменённом состоянии (первичное ингибирование коррозии), так И при химическом взаимодействии адсорбированного комплекса с поверхностью стали (вторичное ингибирование коррозии). При этом эффект вторичного ингибирования значительно сильнее, чем первичного.

5.3. Наибольшей противокоррозионной эффективностью для защиты стали в водных средах без дополнительной термической обработки обладают депротонированные хелатные комплексы NTP полностью с цинком $Na_4[Zn N(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ и с кадмием $Na_4[Cd (H_2O) N(CH_2PO_3)_3] \cdot 7H_2O_1$ которые при взаимодействии с ионами Fe²⁺ образуют на поверхности стали комплексов $[Fe_{1/2}Zn_{1/2}(H_2O)_3\mu$ -NH(CH₂PO₃H)₃]_n слои и [Fe_{7/8}Cd_{1/8}(H₂O)₃µ- $NH(CH_2PO_3H)_3]_n$ с более прочными связями *M*–O (см. выше п. 4.3).

6. Ингибиторы коррозии «ЭФИКС» и «ЭФИКС-Гидро» на основе комплекса NTP с Zn с заранее заданной структурой, обеспечивающей высокие противокоррозионные свойства, стабильность при хранении, транспортировании и применении. Технологический процесс и аппаратурное оформление их производства на основе отечественного сырья.

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

1. Использованием обширного экспериментального материала, полученного исследованием многочисленных образцов, проведением исследований различными взаимодополняющими структурно-чувствительными методами, и взаимным согласованием результатов, полученных различными методами.

2. Использованием для выполнения исследований приборов и методов исследования, отвечающих современному уровню науки и техники, тщательно проверенных и апробированных методик подготовки исходных веществ и

проведения эксперимента, аттестацией использованных образцов, обоснованным выбором методов калибровки спектральных приборов, проверкой воспроизводимости полученных результатов.

3. Применением математической и статистической обработки экспериментальных данных.

Апробация работы

российских проведена И международных конференциях: Π на Международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону–Лоо, 2010), III Международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем И поверхностей» (Ростов-на-Дону–Лоо, 2012), Х Международная конференция координационных «Спектроскопия соединений» (Агой, 2013). Ш Междисциплинарный международный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Ростов-на-Дону-Туапсе, 2013), XI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Агой, 2014), IV Междисциплинарный международный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Ростов-на-Дону-Туапсе, 2014), XII Международная конференция координационных «Спектроскопия соединений» (Шепси, 2015). V Междисциплинарный международный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Ростов-на-Дону-Туапсе, 2015), XIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Шепси, 2016), 5-й Междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону-Туапсе, 2016), 6-й Междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных переходы» (Ростов-на-Дону-Туапсе, фазовые границ И 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016), 20-й международный междисциплинарный симпозиум Юбилейный «Порядок, свойства оксидов» (Ростов-на-Дону–Туапсе, беспорядок И 2017), 27-я Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2017), 21-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2018), VIII международная конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Ижевск, 2019), 22-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2019).

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

– Объектами исследований являются координационные соединения с органическими лигандами.

– Теоретической основой работы является Периодический закон Д.И. Менделеева.

– Методы работы включают синтез неорганических соединений различными способами и изучение их строения, химических превращений и свойств физическими и физико-химическими методами.

– Работа включает исследования в областях по п. 2 «дизайн и синтез новых неорганических соединений с заданными свойствами», п. 3. «химическая связь и строение неорганических соединений», п. 5 «взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений», п. 6 «определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные», п. 7 «процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 315 наименований и изложена на 622 страницах, в том числе 1 том – основной текст, включая 31 таблицу и 160 рисунков, на 479 страницах, и 2 том, включающий 47 приложений, на 143 страницах.

<u>Личный вклад автора</u>

1. Автором непосредственно предложены и отработаны лабораторные методики получения координационных соединений NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*- элементами и способы выращивания монокристаллов этих соединений.

2. Автором лично проведено планирование экспериментов, а также лично синтезированы и выделены в виде монокристаллов 62 новых координационных соединения NTP с *s-*, *p-*, *d-* и *f-*элементами, а также проанализированы и интерпретированы результаты монокристального PCA, различных методов спектроскопии этих соединений, результатов коррозионных и других экспериментов и на этой основе сделаны выводы.

3. Автором лично предложен и развит методологический подход, включающий синтез нескольких изоструктурных рядов комплексов NTP с одними и теми же металлами и систематическое сравнение электронного NTP строения комплексов c одними и теми же металламикомплексообразователями, но с различной симметрией координации. При проведении данных исследований охвачены как соединения, впервые полученные автором данной работы, так и соединения, ранее полученные другими авторами.

4. Автором лично разработан ряд технических решений по получению и комплексных соединений которые применению NTP, признаны В установленном порядке изобретениями и защищены патентами РФ, В частности, ингибитор коррозии и(или) солеотложения (патент РФ №2528540), кристаллическая форма тетранатрия нитрилотрисметиленфосфонатоцинката и способ ее получения (патент РФ №2528417), ингибитор коррозии стального оборудования в водных средах и способ его получения (патент РФ № 2598724), способ ингибирования солеотложения (патент РФ №2458867), способ защиты стальных деталей и стального оборудования от коррозии (патент РФ № 2600609), способ нанесения защитного противокоррозионного покрытия на стальные изделия и реагент для осуществления вышеуказанного способа (патент РФ №2695717).

5. Автор диссертации являлся руководителем проекта при поддержке РФФИ (грант № 13-02-96007 р-урал-а).

6. Автор диссертации являлся ответственным исполнителем хозяйственных договоров №4/18 от 03.04.2018 г. и №10/19 от 01.07.2019 г. между ОАО «Ижевский электромеханический завод КУПОЛ» и УдмФИЦ УрО РАН на выполнение НИР и НИОКТР по созданию и внедрению технологии производства эффективного ингибитора коррозии стали «ЭФИКС». В ходе выполнения работ по этим договорам автор лично разработал технологический процесс, его инженерное оформление (включая эскизное конструктивное решение основных аппаратов), приёмы выполнения основных технологических операций синтеза и выделения целевого продукта, предложил методы контроля качества исходного сырья и товарного продукта.

<u>Благодарности</u>

Автор от души благодарит:

– аспиранта И.С. Казанцеву, студента М.Н. Никитину и д.х.н., проф. С.М. Решетникова за помощь в проведении синтеза, выделения и элементного анализа координационных соединений NTP и в проведении электрохимических исследований;

- к.ф.-м.н. Н.В. Сомова за проведение рентгеноструктурных экспериментов и решение кристаллических структур по полученным данным;

– к.ф.-м.н. Н.В. Ломову, д.ф.-м.н., проф. И.Н. Шабанову, к.ф.-м.н. А.В. Холзакова, аспиранта Н.Ю. Исупова и к.ф.-м.н. В.Л. Воробьёва за помощь в получении, обработке и интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров;

– д.х.н. В.Г. Петрова и к.х.н. М.А. Шумилову за помощь в получении ИКспектров и термогравиметрических данных;

– к.ф.-м.н. Р.М. Закирову за помощь в получении спектров комбинационного рассеяния и помощь в проведении рентгенофазовых анализов двухфазных продуктов кристаллизации гетерометаллических комплексов;

– к.ф.-м.н. В.Г. Сапожникова за проведение элементных анализов рентгенофлуоресцентным методом;

– руководителей и специалистов центра №083 ОАО «Ижевский электромеханический завод КУПОЛ» С.И. Семанина, Д.В. Пестова, Ю.В. Першина, Р.В. Мустакимова и др. за доведение разработанной технологии до промышленного внедрения;

– своих коллег по УдмФИЦ УрО РАН, администрацию УдмФИЦ УрО РАН (директор д.ф.-м.н., проф. М.Ю. Альес), участников объединённого семинара УдмФИЦ УрО РАН (председатель д.ф.-м.н., проф. А.К. Аржников) за помощь в проведении работ, полезное обсуждение и конструктивную критику проведённых исследований.

Основное содержание работы

Введение включает оценку актуальности темы исследования и степени её разработанности, цели и задачи работы, характеристику научной новизны, теоретической и практической значимости работы, описание методологии, методов исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробации результатов работы, структуру диссертационной работы.

<u>Первая глава</u> представляет собой обзор литературных сведений по химии NTP и применению NTP и её производных как ингибиторов коррозии.

На первом этапе исследований, начиная с первых публикаций о получении NTP (1959), отрабатывались методы получения NTP в лаборатории и в промышленных технологических процессах, а также проводились исследования реакционной способности, стабильности и комплексообразования NTP. Основным результатом этого этапа развития химии NTP и её производных стал большой объём данных о константах диссоциации, характеризующих кислотно-основное поведение NTP в водных средах и стойкость её комплексов с металлами при различной степени протонирования лиганда. На первом этапе развития химии NTP и её производных были обнаружены и её способности ингибировать коррозию стали и некоторых других конструкционных материалов в водных средах, а также рост кристаллов минеральных солей из водных растворов. Однако структуры соединений NTP с металлами ещё долго оставались неизвестными, в основном, из-за отсутствия эффективных методов выращивания из этих соединений монокристаллов, пригодных для PCA.

Второй этап исследований NTP и её производных характеризуется интенсивным использованием РСА как основного метода исследования структуры координационных соединений. В 1999 удалось установить в основных чертах структуру координационных соединений NTP с Pb. С этого момента в литературе наблюдается поток работ, содержащих экспериментально полученные молекулярные и кристаллические структуры соединений NTP с Определение структур сделало возможным поиск физикометаллами. химических закономерностей, связывающих, с одной стороны, условия получения координационных соединений NTP с их структурой, а с другой стороны структуру координационных соединений NTP с их функциональными свойствами. В нашей стране первая работа, выполненная в рамках данного подхода, была посвящена установлению структуры ингибитора коррозии Na₄[ZnN(CH₂PO₃)₃]·13H₂O и опубликована в 2014 г.

Так начала формироваться методология, в дальнейшем использованная в настоящей работе. В приведённом литературном обзоре содержатся краткие кристаллографические характеристики 31 структуры координационных соединений NTP, ранее полученных и описанных в литературе; в дальнейшем они используются при сравнении структур известных комплексов NTP с соединениями, впервые полученными автором настоящей работы. Литературный обзор содержит сведения о противокоррозионной активности NTP и её производных. Механизм ингибирования коррозии и солеотложения субстехиометрическими количествами NTP длительное время оставался невыясненным. Систематические исследования механизма ингибирования коррозии NTP и её комплексами были предприняты Кузнецовым с сотрудниками (1992). Влияние структуры координационных соединений NTP на их эффективность как ингибиторов не было изучено.

Анализ литературных данных позволил сформулировать основные задачи, подлежащие решению в рамках настоящей работы: разработка методов синтеза координационных соединений NTP с различными структурами, определение структур, основных свойств, характера координационной связи в полученных соединениях и влияния всех этих особенностей на их ингибирующие свойства, разработка технологии синтеза ингибитора коррозии.

Вторая глава содержит характеристику основных методов и приборов, использованных в работе для получения координационных соединений NTP, выращивания монокристаллов этих соединений, определения их структуры и распределения электронной плотности, получения оптических и рентгеновских электронных спектров, проведения коррозионных исследований.

Для решения поставленных задач автором разработан и использован метод параллельных изоструктурных серий. Этот метод предполагает синтез и выделение в виде монокристаллов, пригодных для PCA, как минимум, двух серий изоструктурных координационных соединений одного и того же лиганда с рядом металлов того или иного блока Периодической системы (рис. 1). При этом в пределах каждой серии координационные соединения оказываются изоструктурными и отличаются только ионом металла, а различия между параллельными сериями заключаются только в симметрии ближнего координационного окружения иона металла. Для некоторых металлов (на рис. 1 это Ni и Eu) структура координационных соединений выпадает из общей серии.

Все полученные соединения подвергают всестороннему исследованию как дифракционными, так и спектроскопическими методами, а также исследуют их функциональные свойства (в рамках данной работы – влияние на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных средах). Сравнение результатов исследований позволяет оценить влияние каждого фактора: электронного строения атома металла-комплексообразователя, симметрии координации стереохимических предпочтений металла-И комплексообразователя на основные структурные характеристики (длины связей, валентные углы, геометрические параметры КП), химические и физические свойства и функциональные свойства материалов на его основе. Результаты такого исследования позволяют сделать как фундаментальные выводы о влиянии перечисленных факторов на структуру и свойства координационной связи, так и прикладные знания о влиянии этих факторов на функциональные свойства материалов, что даёт возможность управлять целевыми свойствами функциональных материалов на основе исследованных координационных соединений.



Рис. 1. Схема, поясняющая метод параллельных изоструктурных серий

Автором разработаны методы синтеза соединений NTP с различной структурой и выращивания монокристаллов этих соединений. Некоторые соединения NTP трудно растворимы, а другие легко растворимы и образуют вязкие растворы, образование кристаллов в которых затруднено.

Для получения монокристаллов труднорастворимых комплексов NTP автор развил методы выращивания монокристаллов в гелях (рис. 2), осуществив подбор используемых гелей и оптимальной геометрии кристаллизатора.





Рис. 2. Выращивание монокристаллов в геле: a – внешний вид кристаллизатора, δ – кристаллы комплекса Cr(II) с NTP, образовавшиеся в геле (увеличение 40×)

14

Для выращивания кристаллов хорошо растворимых соединений NTP (с преимущественно ионным характером связи) автор проводил кристаллизацию из смеси вода-ДМСО. ДМСО образует ассоциаты с молекулами воды и тем облегчает обезвоживание кристаллизующегося самым комплексного соединения. К тому же, ДМСО может связывать и снижать концентрацию примесей, мешающих кристаллизации. ДМСО обезвоживает целевой продукт, способствуя возникновению центров кристаллизации и росту кристаллов при концентрации растворённого комплекса, не вызывающей значительного увеличения вязкости раствора. Таким образом, добавление ДМСО к водному раствору приводит к повышению пересыщения раствора и к смещению равновесия в сторону образования кристаллов даже при снижении абсолютного значения концентрации растворённого вещества.

При помощи разработанных методов синтеза и выращивания монокристаллов автором впервые синтезированы и выделены в виде монокристаллов, пригодных для РСА, 62 новых соединения NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементами.

Элементный анализ полученных соединений проводили классическими титриметрическими методами, в частности, по ГОСТ 10398-2016, а также физическими методами: спектрофотометрическим, рентгенофлуоресцентным и микрозондовым.

Полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и спектроскопии КР.

Для определения структур полученных координационных соединений использован метод монокристального РСА. Исследования проводили, используя четырёхкружные дифрактометры Rigaku XtaLAB MM003 P200K и Oxford Diffraction Gemini S (ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных. Для структур, представляющих наибольший интерес в рамках настоящей работы, получены карты разностной электронной плотности.

Для исследования электронной структуры и координационной связи в соединениях NTP автором использованы методы спектроскопии УФ/видимого диапазона и РФЭС.

Спектры РФЭС получали на отечественном рентгеновском электронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) с магнитным энергоанализатором при возбуждении Al-К α излучением (hv = 1486.6 эВ) и на спектрометре SPECS с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150 при возбуждении излучением (Deutschland) Mg- $K\alpha$ (hv = 1253.6эВ). Исследуемые образцы тонко измельчали (<10 мкм) и наносили на подложку из индия (99.9%) или пиролитического графита. Также методом РФЭС исследовали поверхностные слои продуктов реакции комплексов NTP с корродирующей поверхностью стали в водной среде. Состав поверхностных слоёв и их термохимическое поведение исследовано методом РФЭС *in situ* при термическом воздействии на образец от комнатной температуры до 400°С.

Влияние полученных комплексов NTP на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных средах исследовали в лабораторных условиях гравиметрическим и потенциодинамическим методами, а в производственных – гравиметрическим методом с использованием индикатора коррозии «ИК-31М».

<u>Третья глава</u> содержит описание 62 новых кристаллических и атомномолекулярных структур соединений NTP, полученных автором работы, по данным монокристального PCA, а также анализ структурных типов соединений NTP в зависимости от характера протонирования лиганда, ионного потенциала Π_i и энергии связи внешних орбиталей иона металла $E_{\text{B ext}}$.

В первом разделе третьей главы приводится описание структуры соединений NTP с *s*-, *p*-элементами и ртутью; эти соединения обладают разнообразием структур и при их исследовании трудно выявить закономерности.

Удалось обнаружить неожиданные структурные аналогии. Структура комплекса [Li(H₂O)µ-NH(CH₂PO₃)H₄]_n (рис. 3) аналогична одному структурному типу NTP-комплексов *d*-элементов. Анион [Pb^{II}₂(H₂O)₂{µ³-N(CH₂PO₃)₃H₂}₂]⁴⁻ (рис. 4), структурно близок к другому структурному типу NTP-комплексов *d*-элементов. Структура аниона [CaNa₆(H₂O)₁₀µ⁷-{NH(CH₂PO₃)₃}₂]²⁻ (рис. 5) близка к NTP-комплексам лантанидов.



Рис. 3. Структура формульной единицы [Li (H₂O) µ-NH(CH₂PO₃)H₄]_n





Рис. 4. Структура комплексного аниона $[Pb_2(H_2O)_2{\mu^3-N(CH_2PO_3)_3H_2}_2]^{4-}$



Рис. 5. Фрагменты структуры аниона $[CaNa_6 \mu^7 - {NH(CH_2PO_3)_3}_2(H_2O)_{10}]^{2-}$: a - Ca - NTP «жезл»; $\delta - Na - H_2O$ «венок»

Молекулярная структура комплекса NTP с диртутью(I) $[(Hg_2^I)_2(H_2O) N(CH_2PO_3)_3H_2] \cdot H_2O$ (рис. 6) проявляет некоторое сходство со структурой гетеровалентного комплекса NTP с ртутью(II) и диртутью(I) $[(Hg_2^I)Hg^{II} N(CH_2PO_3)_3H_2]$ (рис. 7).



Рис. 6. Фрагмент структуры комплекса $[(Hg^{I}_{2})_{2}(H_{2}O) N(CH_{2}PO_{3})_{3}H_{2}] \cdot H_{2}O$

Олнако кристаллическая упаковка соединений резко ЭТИХ отличается: кристаллическая первого структура комплекса представляет собой трёхмерную вязь координированных Hg₂-«гантелей» и второго молекул лиганда, а двумерные слои, в которых молекулы лиганда и ионы ртути и диртути координационными соединены связями, а слои связаны между собой слабыми водородными связями С-H...O И C–H…N. Структура комплексов NTP с Hg_2^I , Tl(I) и Pb(II), имеет уникальную особенность: M-Oрасстояние закономерно изменяется в зависимости от угла Х-M-O.X максимум гле 6s-электронной локализованной плотности (рис. 8), из-за кулоновского взаимодействия с локазизованной 6sэлектронной плотностью.

Второй раздел третьей главы посвящён анализу структур координационных соединений NTP с *d*-элементами, включая Zn и Cd. Для



Рис. 7. Фрагмент структуры комплекса $[(Hg^{I}_{2})Hg^{II}N(CH_{2}PO_{3})_{3}H_{2}]$





NTP-комплексов *d*-элементов 4 периода Периодической системы характерно наличие двух основных структурных типов.

Первый тип dMNTP(O), характерный для протонированных комплексов NTP с элементами от Cr до Zn, а также Cd, представляет собой линейный координационный полимер $[M^{II}(H_2O)_3 \mu$ -NH(CH₂PO₃H)₃]_n (рис. 9) и проявляет структурное сходство с [Li (H₂O) μ -NH(CH₂PO₃)H₄]_n (рис. 2).

Другой структурный тип dMNTP(N,O) присущ комплексам формулы Na₄[M^{II} N(CH₂PO₃)₃]·nH₂O, которые NTP образует с Mn, Co, Cu, Zn. Внутренняя координационная сфера этих комплексов (рис. 10) представлена комплексным анионом [M^{II} N(CH₂PO₃)₃]₂⁸⁻ (ср. с анионом [Pb₂(H₂O)₂{ μ^{3} -N(CH₂PO₃)₃H₂}₂]⁴⁻, рис. 3), а внешняя – гидратированными ионами Na⁺. КП ионов Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ – искажённая ТБП, в основании которой находятся атомы О трёх PO₃-групп, в вершине – атом N этой молекулы, а в другой вершине – атом O другой молекулы NTP. При взаимодействии NTP с ионом Ni²⁺ образуется комплексе формулы Na₄[Ni^{II} (H₂O) N(CH₂PO₃)₃]·11H₂O, содержащий комплексный анион [Ni^{II} (H₂O) N(CH₂PO₃)₃]⁸⁻, в котором КП иона Ni²⁺ – октаэдр, включающий координированную молекулу воды (рис. 11).



Рис. 9. Фрагмент структуры линейного координационного полимера $[M^{II}(H_2O)_3{\mu-NH(CH_2PO_3H)_3}]_n (M^{II} = Cr-Zn, Cd). Структурный тип$ *dM*NTP(O)



Рис. 10. Структура комплексного аниона $[M^{II} N(CH_2PO_3)_3]_2^{8-}$ ($M^{II} = Mn, Co, Cu, Zn$). Структурный тип dMNTP(N,O)



Рис. 11. Структура комплексного аниона $[Ni^{II} (H_2O) N(CH_2PO_3)_3]_2^{8-}$. Структурный тип *dM*NTP(N,O)

Это различие в симметрии координационной сферы хорошо согласуется с выводами теории кристаллического поля.

В пределах изоструктурных рядов комплексов возможно образование гетерометаллических комплексов. Изучены гетерометаллические комплексы $[(Fe,Zn)(H_2O)_3 \mu - NH(CH_2PO_3H)_3]_n$ $[(Fe,Cd)(H_2O)_3 \mu - NH(CH_2PO_3H)_3]_n$ $Na_4[(Cu,Ni)N(CH_2PO_3)_3] \cdot mH_2O_1$ $Na_{4}[(Cu,Zn)N(CH_{2}PO_{3})_{3}] \cdot 13H_{2}O$ Na₄[(Cu,Co)N(CH₂PO₃)₃]·13H₂O. В первых двух системах удалось получить и выделить только по одному устойчивому соединению, соответственно, $[Fe_{7/8}Cd_{1/8}(H_2O)_3\mu$ -NH(CH₂PO₃H)₃]_n и $[Fe_{1/2}Zn_{1/2}(H_2O)_3\mu$ -NH(CH₂PO₃H)₃]_n. непрерывный третьей системе образуется ряд комплексов $Na_4[Cu_xNi_{(1-x)}N(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ (*x* = 0.38–1) со структурой, близкой к рис. 10 и с разупорядоченными позициями атомов О1, О2 и О3, а также комплекс Na₄[Ni^{II}(H₂O)N(CH₂PO₃)₃]·11H₂O (рис. 11), в котором замещения атома Ni на атом Си почти не происходит. В последних двух системах образуются $Na_4[Cu_xZn_{(1-x)}N(CH_2PO_3)_3] \cdot 13H_2O$ непрерывные ряды замещения И Na₄[Cu_xCo_(1-x)N(CH₂PO₃)₃]·13H₂O с x = 0-1 и структурой, показанной на рис. 10. Изучены закономерности изменения состава и структуры образующихся кристаллов в зависимости от соотношения 3*d*-металлов в растворе.

Структура комплексов NTP с V и *d*-элементами 5 и 6 периодов не обнаруживает явных структурных предпочтений. Однако, например, в комплексе NTP с серебром $[Ag_4(H_2O) {NH(CH_2PO_3H)_3}_2] \cdot H_2O$ КП атома Ag – искажённый октаэдр. Структура и кристаллическая упаковка комплекса Ag близка к соединениям NTP с Tl(I), Cs и Na, составляя структурный тип M_4 NTP₂.

проанализированы В третьем разделе третьей главы структуры координационных соединений NTP с редкоземельными элементами (РЗЭ): Y, Pr до Tb. 4*f*-элементами ОТ Автором впервые синтезирован La И изоструктурный ряд комплексных соединений $[Na_{2}(H_{2}O)_{6}]_{2}[M^{III} HNa_{6}(H_{2}O)_{10} \{N(CH_{2}PO_{3})_{3}\}_{2}] \cdot mH_{2}O \ (M^{III} = La, Pr-Sm, Gd, Tb)$ (рис. 12), объединённых в структурный тип *fM*NTP(N,O)₂ (включая комплекс кальция $[CaNa_6(H_2O)_{10}\mu^7 - {NH(CH_2PO_3)_3}_2]^{2-}$, рис. 5). КП атома РЗЭ – почти правильный удлинённый ромбоэдр, в шести ближайших вершинах которого находятся атомы О шести РО₃-групп двух молекул NTP (кристаллографически и химически эквивалентных), а в двух удалённых – атомы N этих молекул.

Структура комплекса NTP с Eu(III) [$EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2$] отличается от описанной структуры комплексов других РЗЭ. КП атома Eu – искажённый тригон-додекаэдр (рис. 13). Молекулы NTP кристаллографически неэквивалентны, а химически – эквивалентны друг другу.

Иттрий образует соединение $K_8[YH{N(CH_2PO_3)_3}_2] \cdot 15H_2O$, внутренняя координационная сфера которого представляет собой комплексный анион $[YH{N(CH_2PO_3)_3}_2]^{8-}$ (рис. 14), который содержит две молекулы NTP, но они как кристаллографически, так и химически неэквивалентны друг другу.

Основной вывод третьей главы – структура и кристаллическая упаковка координационных соединений NTP зависит от протонирования лиганда и свойств иона металла-комплексообразователя. NTP образует с металлами соединения, в основном, пяти структурных типов (рис. 15).



а

Рис. 12. Структура соединения $[Na_2(H_2O)_6]_2[M^{III} HNa_6(H_2O)_{10} {N(CH_2PO_3)_3}_2] \cdot mH_2O:$ *a* $– строение аниона <math>[M^{III} HNa_6(H_2O)_{10} {N(CH_2PO_3)_3}_2]^{2-}; \delta$ – кристаллическая упаковка



Рис. 13. Координационная сфера Еи в комплексе $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}{N(CH_2PO_3)_3}_2]$

Рис. 14. Структура комплексного аниона $[YH{N(CH_2PO_3)_3}_2]^{8-}$



Рис. 15. Структурные типы координационных соединений NTP с s-, p-, d- и f-элементами

20

Структурный тип M_4 NTP₂, определяющийся стереохимическими предпочтениями лиганда, присущ ионам с ионным потенциалом $\Pi_i < 1 \ e/Å$ (рис. 16); КП металла – октаэдр (иногда с дополнительными вершинами).

Структурный тип *dM*NTP(O) характерен ДЛЯ комплексов дважды депротонированной NTP с ионами dметаллов, имеющими $2 < \prod_i < 3$ *е*/Å и энергию связи внешних электронных орбиталей $6 < E_{B \text{ ext}} < 14$ эВ, а структурный dMNTP(N,O)ТИП _ для комплексов депротонированной NTP с ионами тех же металлов.

Структурный тип fMNTP(O) характерен для комплексов трижды депротонированной NTP с La и f-элементами ($2 < \Pi_i < 3.2 e/Å$,



Рис. 16. Условия формирования различных структурных типов комплексов NTP с *s*-, *p*-, *d*- и *f*- элементами. П_i – ионный потенциал, $E_{B \text{ ext}}$ – энергия связи внешних электронных орбиталей иона

элементами ($2 < \Pi_i < 3.2$ *e*/Å, $16 < E_{B \text{ ext}} < 26$ эВ), а структурный тип *fM*NTP(N,O)₂ – для комплексов депротонированной NTP с La, Y, Ca и *f*-элементами (кроме Eu).

<u>Четвёртая глава</u> содержит результаты исследования электронной структуры и химической связи в координационных соединениях NTP (включая как соединения, впервые полученные автором, так и комплексы, ранее описанные в литературе).

Исследование соединений NTP с *s*-элементами подтвердило общее мнение об ионном характере связи *s*-элементов с атомами кислорода лиганда, с отдельными исключениями. Так, в комплексе [Li (H₂O) μ -NH(CH₂PO₃)H₄]_n (рис. 3) связи Li–O имеют ковалентную составляющую. В координационном соединении [K NH(CH₂PO₃)H₄] семь связей K–O имеют разную степень ковалентности, что проявляется как в различных длинах связей, так и в наличии максимумов электронной плотности на некоторых из межатомных осей K–O.

Изменение основных характеристик химической связи $M \leftarrow OH_2$ (межатомного расстояния d, силовой константы k, энергии разрыва E) в изоструктурном ряду комплексов 3*d*-элементов *dM*NTP(O) (рис. 9) и их корреляции вдоль ряда Cr-Zn с учётом спинового магнитного момента µ центрального атома исследовано по данным РСА, РФЭС, спектроскопии КР и термогравиметрии. Оказалось, что корреляция силовых констант k связей расстояниями $M \leftarrow OH_2$ с межатомными d M - O(w)удовлетворяет эмпирическому правилу Баджера $k(d-d_{ii})^3 = \text{const}$, где d_{ii} – константа для

периодов *i* и *j*, элементы которых участвуют в связи (рис. 17, *a*). При этом для корреляции энергии разрыва связей *E* с межатомными расстояниями dM–O(*w*) наблюдаются резкие отклонения от эмпирического правила Полинга $E \cdot d = \text{const}$ (рис. 17, *б*), обусловленные спиновым магнитным моментом атомов 3*d*-металлов. Наибольшие значения *E* присущи атомам с наибольшим атомным магнитным моментом – Mn(II) и Fe(II).



Рис. 17. Корреляционные графики d - k (*a*) и d - E (*б*) для связей $M \leftarrow OH_2$ в комплексах изоструктурного ряда $[M^{II}(H_2O)_3\mu-NH(CH_2PO_3H)_3]_n$

Электронное строение ионов 3*d*-металлов в комплексах структурных типов dMNTP(O) и dMNTP(N,O) близко, однако суммарный спин неспаренных электронов S и спиновый магнитный момент на один атом 3*d*-металла µ в серии комплексов dMNTP(N,O) несколько ниже по сравнению с серией комплексов dMNTP(O). В комплексах dMNTP(N,O) ярко выраженные области повышенной электронной плотности охватывают межатомные оси M–N и M–O (рис. 18), а в комплексах dMNTP(O) области повышенной электронной плотности на межатомных осях не наблюдаются или несущественны. Это свидетельствует о том, что в комплексах dMNTP(N,O) связь M–N и M–O является существенно ковалентной, а в комплексах dMNTP(O) связь M–O преимущественно ионная.



Рис. 18. Карты разностной электронной плотности в сечении комплексного аниона $[M^{II}N(CH_2PO_3)_3]_2^{8-}; M^{II} = Cu (a) и Zn (б)$

Указанные различия в характере координационной связи объясняются отличиями в электронно-энергетической структуре атомов металлов, наблюдаемыми в спектрах РФЭС валентной полосы комплексов (рис. 19). Так, в комплексе ZnNTP(O) (рис. 9) взаимодействие атомов N и Zn отсутствует, что проявляется в отсутствии перекрывания Zn3*d*- и N2*s*-состояний в спектре, а в спектре комплекса *Zn*NTP(N,O) (рис. 10) координационная связь Zn–N проявляется как максимум от перекрывания Zn3*d*- и N2*s*-состояний, а связь Zn–O – как плечо при $E_{\rm B} = 5-6$ эВ от перекрывания Zn4*s*- и O2*p*- состояний соответствует связи. На рис. 18, *б* эти связи выглядят как сплошная область повышенной электронной плотности.



Рис. 19. Спектры РФЭС валентной полосы комплексов NTP с 3*d*-элементами структурных типов *dM*NTP(O) (слева) и *dM*NTP(N,O) (справа)

Аналогичное изменение структуры спектра РФЭС наблюдается при переходе от комплекса $Na_4[Cu_{0.06}Ni_{0.94}(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 11H_2O$ с октаэдрической координацией и моноклинной кристаллической структурой к комплексу $Na_4[Cu_{0.66}Ni_{0.34}\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 13H_2O$ с ТБП-координацией и триклинной кристаллической структурой в изодиморфном ряду замещения Cu-Ni-NTP.

В спектрах РФЭС протонированных комплексов dMNTP(O) РЗ*s*состояния представлены пиком в области $E_{\rm B} = 16-18$ эВ, а в спектрах депротонированных соединений dMNTP(N,O) РЗ*s*-состояния проявляются как слабое плечо интенсивной полосы O2*s*-состояний, что указывает на их участие в частично выравненных связях Р–O; выравнивание связей Р–O подтверждается ИК-спектрами. Наблюдаемые различия указывают на то, что в полностью депротонированных комплексах dMNTP(N,O) атом азота участвует в координационной связи с 3d-металлом, а электронные пары P3s и O2s участвуют в образовании связи P–O. В комплексах dMNTP(O) с дважды депротонированной NTP атом азота не участвует в образовании связи с 3d-металлом, а электронные пары P3s и O2s локализованы на атомах P и O соответственно. Интересно, что протонирование только одного из атомов кислорода вызывает сдвиг электронной плотности со всех трех связей P–O к центру атома фосфора и локализацию электронной пары P3s.

В гетеролигандном комплексе с молибденом(III) $Na_3[Mo(NO)(H_2NO){N(CH_2PO_3)_3H}]\cdot 8H_2O$ существенный вклад в координацию атома Мо вносит π -электронная плотность связи H_2N-O^- .

Изучены электронное строение и координационная связь в изоструктурном ряду комплексов РЗЭ *fM*NTP(N,O)₂ (рис. 12, КП атома металла – ромбоэдр) и в ряду комплексов *fM*NTP(O) (КП атома металла – искажённый тригон-додекаэдр) и комплексе EuNTP(N,O)₂ (рис. 13, КП атома Eu – искажённый тригон-додекаэдр). Спектры РФЭС валентных полос этих соединений приведены на рис. 20.



Рис. 20. Спектры РФЭС валентной полосы комплексов NTP с РЗЭ структурных типов *fM*NTP(O) (слева), *fM*NTP(N,O)₂ (справа) и EuNTP(N,O)₂ (справа, Eu)

Структура спектров РФЭС в области Ln5*p*- и O2*s*-состояний ($E_{\rm B} = 17-30$ эВ) различается для соединений, имеющих искажённую тригондодекаэдрическую симметрию координации, и для соединений с ромбоэдрической координацией, в которых атомы кислорода расположены в вершинах искажённого октаэдра.

В РФЭ-спектрах соединений, имеющих искажённую тригон-додекаэдрическую симметрию координации, наблюдаются линии локализованных Ln5*p*-состояний, представленные спин-орбитальным дублетом Ln5*p*_{3/2}–Ln5*p*_{1/2}. Линия O2*s*-электронов имеет максимум интенсивности при $E_{\rm B} = 25.4-26.4$ эВ (в спектрах комплексов Eu, Tb и Gd накладывается на линию Ln5*p*_{1/2}). В целом спектры комплексов изоструктурного ряда соединений *fM*NTP(O) указывают на слабое перекрывание Ln5*p*- и O2*s*-состояний. Аналогичную структуру имеет и РФЭ-спектр комплекса EuNTP(N,O)₂ с искажённой тригон-додекаэдрической координацией атома Eu.

Спектры комплексов fMNTP(N,O)₂, за исключением EuNTP(N,O)₂, характеризуются наличием в интервале $E_{\rm B} = 19.8-28.0$ эВ широкой области перекрывания линий Ln5 $p_{3/2}$, Ln5 $p_{1/2}$ и O2s, в которой трудно выделить вклады локализованных электронных состояний. Положение этой области закономерно смещается от $E_{\rm B} = 19.8-25.8$ эВ для Pr до $E_{\rm B} = 20.7-28.0$ эВ в спектре комплекса Tb. Это указывает на наличие в комплексах этого изоструктурного ряда сильного перекрывания Ln5p- и O2s-состояний, которое вносит вклад в связь Ln-O.

Аналогичная структура РФЭ-спектров характерна и для комплексов Y, что позволяет сделать вывод о наличии перекрывания Y4*p*- и O2*s*-состояний, которое вносит вклад в связь Y–O.

Таким образом, в исследованных координационных соединениях $fMNTP(N,O)_2$ с псевдо-октаэдрической симметрией ближнего кислородного окружения атома P3Э имеет место эффективное перекрывание состояний Ln5*p*–O2*s* или Y4*p*–O2*s*, участвующих в координационной связи Ln–O. По-видимому, это обусловлено тем, что псевдо-октаэдрическое расположение атомов кислорода с их сферически-симметричными областями электронной плотности O2s-состояний каждого атома соответствует октаэдрическому расположению трёх заселённых *p*-орбиталей. Напротив, если ближнее кислородное окружение атома P3Э имеет симметрию, отличающуюся от октаэдрической (в комплексах *fMNTP*(O) и EuNTP(N,O)₂), то O2*s*-состояния слабо перекрываются с Ln5*p*-состояниями и не вносят соответствующего вклада в координационную связь. Характер изменения координационной связи от La к Tb в ряду комплексов *fMNTP*(N,O)₂ подтверждается картами разностной электронной плотности.

При введении в комплекс FeNTP(O) ионов Zn^{2+} или Cd²⁺ образуются комплексы FeZnNTP и FeCdNTP, в которых силовые константы связей Fe–O выше, чем в исходном комплексе FeNTP(O). На картах разностной электронной плотности (рис. 21) обнаруживается область повышенной электронной плотности вдоль межатомных осей M–O, что может свидетельствовать о повышении степени ковалентности связей M–O по сравнению с комплексом FeNTP(O).

Основные выводы четвёртой главы следующие.

Анализ распределения разностной электронной плотности по данным PCA позволяет выявить вклад ковалентной составляющей в некоторых связях *М*–О в соединениях NTP с *s*-элементами.



Рис. 21. Карты разностной электронной плотности в комплексах FeNTP(O) (*a*) и FeCdNTP (б)

В комплексах NTP с 3*d*-металлами с октаэдрической координацией связь *M*–О преимущественно ионная, а в комплексах с тригональнобипирамидальной координацией – смешанная ионно-ковалентная.

Для комплексов NTP с 4*f*-металлами (Pr–Tb), лантаном и иттрием показано, что в комплексах с тригон-додекаэдрической координацией связь преимущественно ионная, а в комплексах с ромбоэдрической координацией – существенно ковалентная. Это обусловлено влиянием перекрывания Ln5*p*–O2*s*.

Введение в комплекс типа FeNTP(O), который имеет октаэдрическую координацию атома железа и преимущественно ионный характер связи Fe–O, ионов кадмия или цинка приводит к повышению силовых констант и, повидимому, степени ковалентности связи Fe–O в смешанных комплексах FeCdNTP и FeZnNTP.

<u>Пятая глава</u> содержит результаты исследований влияния адсорбционных слоёв координационных соединений NTP на поверхности стали на коррозионно-электрохимическое поведение стали в водных средах.



Показано, что введение в водную коррозионно-активную среду комплексных соединений NTP с Zn и Cd с различной структурой – ZnNTP(O), ZnNTP(N,O), CdNTP(O) и CdNTP(N,O) (схемы (I)–(III)) при прочих равных условиях по-разному влияет на коррозионно-электрохимическое поведение стали (рис. 22).



Рис. 22. Потенциодинамические поляризационные кривые, измеренные для углеродистой стали (0,2% C) в боратном буферном растворе при pH = 7,4 с добавками комплексов ZnNTP(O) (*a*), ZnNTP(N,O) (δ), CdNTP(O) (*b*), и CdNTP(N,O) (*c*)

Спектроскопические исследования поверхностных слоёв показали, что при взаимодействии комплексов ZnNTP(N,O) и CdNTP(N,O) с ионами Fe²⁺, образующимися при коррозии стали в водных средах, протекают, соответственно, реакции

$$0.5nFe^{2+} + nNa_{4}[Zn N(CH_{2}PO_{3})_{3}] \cdot 13H_{2}O + 7nH_{2}O =$$

= [Fe_{1/2}Zn_{1/2} (H_{2}O)_{3} \mu-NH(CH_{2}PO_{3}H)_{3}]_{n}\downarrow + 0.5nZn(OH)_{2}\downarrow + 3nOH^{-} + 4nNa^{-}

И

$$0.875nFe^{2+} + nNa_{4}[Cd (H_{2}O) N(CH_{2}PO_{3})_{3}] \cdot 7.5H_{2}O + 6nH_{2}O = = [Fe_{7/8}Cd_{1/8} (H_{2}O)_{3} \mu - NH(CH_{2}PO_{3}H)_{3}]_{n} \downarrow + 0.875nCd(OH)_{2} \downarrow + 2.25nOH^{-} + 4nNa^{+}.$$

Влияние структуры координационных соединений NTP на строение и термохимическое поведение образующихся адсорбционных слоёв и их противокоррозионные свойства изучено также на примере комплексов Pb(II) с различной структурой: мостиковый комплекс [Pb{ μ^5 -NH(CH₂PO₃H)₃}] (IV) и хелатный Na₄[Pb₂(H₂O)₂{ μ^3 -N(CH₂PO₃)₃H₂}]·10H₂O (V, рис. 4).



Коррозионные исследования потенциодинамическим методом показали, что адсорбционный слой комплекса [Pb{ μ^5 -NH(CH₂PO₃H)₃}] как при комнатной температуре, так и при термической обработке до 300°С практически не влияет на токи анодного растворения стали. Напротив, при нагревании до 300 °С адсорбционного слоя комплекса Na₄[Pb₂(H₂O)₂{ μ^3 -N(CH₂PO₃)₃H₂}]·10H₂O продукты термохимической конверсии комплекса образуют поверхностный слой с высокими защитными свойствами. Это позволяет использовать комплекс Na₄[Pb₂(H₂O)₂{ μ^3 -N(CH₂PO₃)₃H₂}]·10H₂O для получения защитных покрытий на поверхности стальных изделий.

По результатам проведённых коррозионных исследований сделаны следующие выводы.

Противокоррозионная эффективность адсорбционных слоёв, формируемых NTP-комплексами на поверхности стали, зависит не только от металла-комплексообразователя, но и от молекулярной и электронной структуры комплекса. Это справедливо как для противокоррозионного действия адсорбционных слоёв при комнатной температуре, так и при их термической обработке.

Противокоррозионный защитный эффект проявляется как при адсорбции NTP-комплекса на поверхности стали в неизменённом состоянии (первичное ингибирование коррозии), так и при химическом взаимодействии адсорбированного комплекса с ионами Fe²⁺ (вторичное ингибирование коррозии). При этом эффект вторичного ингибирования значительно сильнее, чем первичного.

Наибольшей противокоррозионной эффективностью для защиты стали в водных средах без дополнительной термической обработки обладают полностью депротонированные хелатные комплексы NTP с цинком ZnNTP(N,O) и с кадмием CdNTP(N,O). Это обусловлено тем, что при взаимодействии с ионами Fe^{2+} они образуют на поверхности стали слои комплексов FeZnNTP и FeCdNTP, соответственно, в которых связь *M*–O имеет ковалентный характер.

Шестая глава содержит краткое описание технологического процесса высокоселективного синтеза, очистки и выпуска ингибитора коррозии и солеотложения «ЭФИКС» на основе комплекса ZnNTP(N,O), предназначенного для предотвращения солеотложения и коррозии в технологическом оборудовании, содержащем водные среды.

Технические характеристики продукции в соответствии с ТУ приведены в таблице.

Таблица

№	Наименование показателя	ЭФИКС	ЭФИКС-Гидро	
1.	Внешний вид	Кристаллический	Однородная	
		продукт	жидкость	
2.	Цвет	Бесцветный до жёлтого		
3.	Симметрия кристаллической структуры	Триклинная сингония,	Не нормируется	
		пр. гр. Р 1		
4.	Длины рёбер кристаллической решётки,	$a = 1.122 \pm 0.001$	Не нормируется	
	HM	$b = 1.126 \pm 0.001$		
		$c = 1.232 \pm 0.001$		
5.	Углы между рёбрами кристаллической	$\alpha = 108.4 \pm 0.1^{\circ}$	Не нормируется	
	решётки, градусов	$\beta = 97.1 \pm 0.1^{\circ}$		
		$\gamma = 117.1 \pm 0.1^{\circ}$		
6.	Расстояние от центра масс атома цинка	0.225 ± 0.001	Не нормируется	
	до центра масс атома азота, нм			
7.	Массовая доля основного вещества, %,	90	25	
	не менее			
8.	Доля фосфора(III), %,	75	Не нормируется	
	не менее			
9.	Массовая доля цинка, %	9.0 - 9.5	2.1 - 2.5	
10.	Плотность при 20.0±0.5 °С, г/см ³	Не нормируется	1.1 – 1.3	
11.	Показатель активности водородных	7.0 – 9.0 (в растворе)	7.0 – 9.0	
	ионов (рН)			

Технические характеристики ингибитора коррозии и солеотложения «ЭФИКС»

Исходным сырьём для производства служит NTP в виде кристаллического продукта или водного раствора, натр едкий технический или натр едкий очищенный, окись цинка или белила цинковые, очищенная вода.

В рамках работы разработана и изготовлена пилотная установка и разработан технологический процесс, включающий три основных стадии: загрузку сырья, дробную кристаллизацию и разделение продуктов.

Разработаны методики контроля входного сырья, полупродуктов и товарных продуктов, включая высокотехнологичный контроль с использованием методов РСА и РФЭС.

На предприятии ОАО «Ижевский электромеханический завод "КУПОЛ"» выпущены опытные партии продуктов «ЭФИКС» и «ЭФИКС-Гидро», которые подвергнуты контролю противокоррозионной эффективности в лабораторных условиях потенциодинамическим методом и в промышленных условиях гравиметрическим методом на локальных системах отопления филиалов ОАО «УдмуртАвтоТранс» в г. Можга и г. Воткинск. Проведённые испытания подтвердили заявляемые показатели качества и противокоррозионной эффективности продуктов «ЭФИКС» и «ЭФИКС-Гидро».

Заключение

В результате исследований, проведённых автором в рамках представленной работы:

1. Разработаны методы получения координационных соединений *s*-, *p*-, *d*и *f*-элементов с NTP с различной структурой и свойствами, их выделения и выращивания монокристаллов. В частности, метод выращивания кристаллов легко растворимых в воде соединений NTP из смесей вода–ДМСО и метод выращивания кристаллов трудно растворимых в воде соединений NTP путём синтеза в гелях кремниевой кислоты и агар-агара обеспечивают получение монокристаллов с качеством, пригодным для определения структуры методом PCA.

2. Установлены молекулярные кристаллические И структуры, спектроскопические характеристики 62 новых, впервые полученных автором, координационных соединений s-, p-, d- и f-элементов с NTP, включая новые структуры координационных соединений полностью депротонированной NTP с переходными металлами. Дана структурная систематика координационных соединений NTP - установлены основные структурные типы, охватывающие как ранее известные, так и вновь полученные соединения металлов с NTP. Установлены физико-химические закономерности формирования молекулярной структуры и кристаллической упаковки найденных структурных типов координационных соединений металлов с NTP в зависимости от свойств иона металла-комплексообразователя (ионного потенциала П_i и энергии связи внешних электронных орбиталей иона E_{B ext}) и протонирования лиганда. Соединения NTP с ионами металлов с $\prod_i < 1 e/Å$, относятся в основном к структурному типу M₄NTP₂. Соединения дважды депротонированной NTP с двухзарядными ионами с $2 < \prod_i < 3 e/Å$ и $6 < E_{Bext} < 14$ эВ принадлежат к структурному типу *dM*NTP(O) с линейной полимерной структурой. С полностью депротонированной NTP те же ионы металлов образует комплексы dMNTP(N,O) c островной структурой. структурного типа Трижды депротонированная NTP с ионами металлов с $2 < \prod_i < 3.2 \ e/Å$ и $16 < E_{Bext} < 26$ эВ образует комплексы структурного типа fMNTP(O) с линейной полимерной структурой. Полностью депротонированная NTP с теми же ионами (кроме Eu³⁺) даёт соединения структурного типа *fM*NTP(N,O)₂ с островной структурой.

3. Разработан метод параллельных изоструктурных серий, который впервые применен для получения сведений об электронном строении и природе координационной связи в комплексах NTP с одними и теми же металламикомплексообразователями (Mn–Zn, La–Tb) c различной симметрией координации. Этот метод позволил установить, что в NTP-комплексах 3dметаллов с октаэдрической координацией связь М-О преимущественно ионная, а с ТБП-координацией – смешанная ионно-ковалентная; в комплексах с 4*f*-элементами с тригон-додекаэдрической координацией NTP связь преимущественно ионная, а в комплексах с ромбоэдрической координацией – преимущественно ковалентная, что обусловлено влиянием связывающих внутренних валентных молекулярных орбиталей Ln5p-O2s; введение в комплекс FeNTP(O) ионов кадмия или цинка приводит к повышению силовой константы связи Fe–O.

4. Получены новые результаты исследований по влиянию комплексов NTP с одними и теми же металлами, но с различной структурой, на коррозионно-электрохимическое поведение стали в нейтральных водных средах. Установлено, противокоррозионная эффективность NTPчто комплексов зависит не только от металла-комплексообразователя, но и от молекулярной электронной комплекса. Наибольшей И структуры противокоррозионной эффективностью для защиты стали в водных средах без дополнительной термической обработки обладают полностью депротонированные хелатные комплексы NTP с цинком Na₄[Zn N(CH₂PO₃)₃]·13H₂O и с кадмием Na₄[Cd (H₂O) N(CH₂PO₃)₃]·7H₂O.

5. Разработаны и внедрены в промышленное производство новые ингибиторы коррозии «ЭФИКС» и «ЭФИКС-Гидро» на основе комплекса NTP структурой, обеспечиваюшей Zn с заранее заданной высокие c стабильность противокоррозионные свойства, при хранении, транспортировании и применении, технологический процесс и аппаратурное оформление их производства.

По итогам выполненных автором исследований и разработок могут быть даны практические рекомендации:

– разработанный и освоенный опытно-промышленным производством ингибитор коррозии стального оборудования в водных средах «ЭФИКС» на основе комплекса ZnNTP(N,O) может быть рекомендован к применению в системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий, системах теплоснабжения предприятий, жилых и общественных зданий и населённых пунктов, системах охлаждения двигателей, насосов, компрессоров и другого оборудования в стационарных установках и на транспорте;

– выявленный механизм действия производных NTP как ингибиторов коррозии и, в частности, обнаруженная высокая стабильность гетерометаллического полимерного комплекса FeCdNTP, формирующегося на поверхности стали при контакте с водной средой, содержащей комплекс CdNTP(N,O), может быть рекомендован как фундаментальная научная база для разработки новых ингибиторов коррозии на основе комплексов NTP с металлами, в том числе на основе соединения CdNTP(N,O) и некоторых гетерометаллических комплексов;

– разработанные методы синтеза и выделения комплексов *s*-, *p*-, *d*- и *f*элементов с NTP и метод параллельных изоструктурных серий могут быть рекомендованы для проведения дальнейших фундаментальных исследований, в частности, для синтеза новых комплексов NTP с другими металлами, которые не были охвачены в данной работе, для получения гетерометаллических комплексов NTP и для получения и исследования комплексов других лигандов. Основные результаты диссертации полностью раскрыты автором в публикациях, в изданиях, входящих в «Перечень рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций», или в зарубежных изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus:

- Chausov, F.F. 3d-metal (Cr to Zn) Nitrilotris(Methylenephosphonate)s with different coordination symmetries: Electronic Structure and Chemical Bond / F.F. Chausov, N.V. Lomova, N.V. Somov, A.V. Kholzakov, A.N. Maratkanova // Zeitschrift f
 ür anorganische und allgemeine Chemie. 2021. V. 647. P. 606– 617.
- 2. Somov, Ν. *V*. Isomorphous series of heterometallic complexes $Na_{4}[Cu_{x}Co_{(1-x)}{N(CH_{2}PO_{3})_{3}}] \cdot 13H_{2}O \text{ and } Na_{4}[Cu_{x}Zn_{(1-x)}{N(CH_{2}PO_{3})_{3}}] \cdot 13H_{2}O$ (x = 1...0): synthesis and structural characterization by analysis of 3*d*-metal isodimorphous coordination polyhedra as compared with series $Na_{4}[Cu_{x}Ni_{(1-x)}{N(CH_{2}PO_{3})_{3}}] \cdot nH_{2}O / N.V.$ Somov, F.F. Chausov, I.S. Kazantseva, A.N. Maratkanova, M.N. Nikitina // Polyhedron (Q2). 2021. V. 195. Article Number 114964.
- Chausov, F.F. Linear organic/inorganic iron(II) coordination polymer based on Nitrilo-tris(Methylenephosphonic acid): Spin crossover induced by Cd doping / F.F. Chausov, N.V. Lomova, L.V. Dobysheva, N.V. Somov, A.L. Ul'yanov, A.N. Maratkanova, A.V. Kholzakov, I.S. Kazantseva // Journal of Solid State Chemistry. (Q2) 2020. V. 286, Article Number 121324.
- 4. Lomova, N.V. The Structure of the Dipolar Bond in the Rare Earth Nitrilotris(Methylene Phosphonate)s with Different Oxygen Coordination Symmetries / N.V. Lomova, F.F. Chausov, N.V. Somov, N.Yu. Isupov, V.L. Vorob'yov, V.E. Porsev // European Journal of Inorganic Chemistry. (Q1). 2020. № 13. P. 1211–1221.
- Chausov, F.F. Zinc and Cadmium Nitrilotris(methylenephosphonate)s: A Comparative Study of Different Coordination Structures for Corrosion Inhibition of Steels in Neutral Aqueous Media / F.F. Chausov, I.S. Kazantseva, S.M. Reshetnikov, N.V. Lomova, A.N. Maratkanova, N.V. Somov // ChemistrySelect. (Q2). 2020. V.5. P. 13711–13719.
- 6. Чаусов, Ф.Ф. Гексагидрат бис-нитрило(трис-метиленфосфонато)декааквамоногидрогексанатрий-самариата бис-(гексаакванатрия) [Na(H₂O)₆]₂[SmH{µ⁷-N(CH₂PO₃)₃}₂Na₆(H₂O)₁₀]·6H₂O: синтез, структура, природа координационной связи / Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Сомов, Н.В. Ломова, Р.М. Закирова, М.А. Шумилова, Д.К. Жиров, В.Г. Петров // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 787–796.
- Сомов, Н.В. Кристаллохимические особенности фаз и природа координационной связи в системе [Cu_xNi_(1-x){N(CH₂PO₃)₃}]Na₄·nH₂O (x = 0–1) / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, В.Л. Воробьёв, И.С. Казанцева, Г.В. Сапожников, Р.М. Закирова // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 756–769.

- Сомов, Н.В. Нитрило-трис-метиленфосфонато-манганат(II)тетранатрия Mn^{II}₄{N(CH₂PO₃)₃}]·13H₂O: синтез и некоторые структурные особенности / H.B. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, А.Н. Бельтюков, В.Г. Петров, M.А. Шумилова, Д.К. Жиров // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 234– 243.
- Чаусов, Ф.Ф. Смешанные медно-никелевые комплексы нитрило-трисметиленфосфоновой кислоты: синтез, структурные особенности, влияние на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали / Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, Н.В. Сомов, С.М. Решетников, В.Л. Воробьёв, И.С. Казанцева // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 9. С. 1313–1316.
- Chausov, F.F. Competitive Formation of Crystalline Phases and Features of Its Structure in the System [Cu_xNi_(1-x){N(CH₂PO₃)₃}]Na₄·nH₂O (x = 0...1) / F.F. Chausov, N.V. Lomova, N.V. Somov, I.S. Kazantseva, A.V. Kholzakov, G.V. Sapozhnikov, R.M. Zakirova // Journal of Crystal Growth. (Q2). 2019. V. 524. Article Number 125187.
- Сомов, Н.В. Нитрило-трис-метиленфосфонатные комплексы РЗЭ [Na(H₂O)_x]₂ [Ln^{III}Na₆H(H₂O)₁₀{N(CH₂PO₃)₃}₂]·nH₂O (Ln^{III} = Pr, Nd) / H.B. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова, Д.К. Жиров // Координационная химия. 2019. Т. 45. № 1. С. 48–57.
- Сомов, Н.В. Икосагидрат бис-(нитрило-трис-метиленфосфонатооксованадата(IV))-диоксо-бис-оксованадий(IV) октанатрия Na₈[(VO)₂(µ-O)₂{(VO)µ³-N(CH₂PO₃)₃}₂]·20H₂O / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, Н.Ю. Исупов, А.Н. Бельтюков, Р.М. Закирова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова, Д.К. Жиров // Журнал структурной химии. 2019. Т. 60. № 1. С. 87–97.
- 13. Сомов, Н.В. Тетрагидрат бис-(нитрило-трис-метиленфосфонато)декааквамоногидрогексанатрийгадолината бис-гексаакванатрия: синтез, структура, химическая связь / Н.В. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Н.В. Ломова, В.Л. Воробьёв, Р.М. Закирова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова, Д.К. Жиров // Журнал структурной химии. 2019. Т. 60. № 9. С. 1445–1455.
- 14. Чаусов, Ф.Ф. Корреляция между силовыми константами, энергиями, длинами связей *M*←OH₂ и магнитными моментами атомов металлов в изоструктурных нитрило-трис-метиленфосфонатных комплексах [*M*^{II}(H₂O)₃µ-NH(CH₂PO₃H)₃] (*M*^{II} = Cr–Zn) / Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, В.Г. Петров // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 371–378.
- 15. Ломова, Н.В. Нескомпенсированный спиновый магнитный момент и свойства координационной связи *M*←OH₂ в изоструктурных нитрило-трисметиленфосфонатных комплексах [*M*^{II}(H₂O)₃µ-NH(CH₂PO₃H)₃] (*M*^{II} = Cr−Zn) / H.B. Ломова, **Ф.Ф. Чаусов**, В.Г. Петров // Известия Российской академии наук. Серия Физическая. 2019. Т. 83. № 6. С. 773–777.
- 16. *Чаусов, Ф.Ф.* Лигандно-избыточный комплекс иттрия с промискуитетным лигандом как прекурсор для поверхностного иттрирования изделий из жаростойких сплавов / **Ф.Ф. Чаусов**, Н.В. Ломова, Р.М. Закирова //

Известия Российской академии наук. Серия Физическая. 2019. Т. 83. № 6. С. 856–858.

- Сомов, Н.В. Координационные соединения иттрия с нитрило-трисметиленфосфоновой кислотой / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, Р.М. Закирова, В.Г. Петров, Д.К. Жиров, М.А. Шумилова // Координационная химия. 2019. Т. 45. № 5. С. 311–320.
- Чаусов, Ф.Ф. Влияние хемосорбированных слоев нитрило-трисметиленфосфонатных комплексов свинца(II) с мостиковой и хелатной координацией на коррозионно-электрохимическое поведение поверхности стали 20. Термохимическая индукция вторичного ингибирования / Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, Н.Ю. Исупов, И.Н. Шабанова, С.М. Решетников // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 93– 99.
- 19. *Чаусов*, Ф.Ф. Адсорбция моногидро-нитрило-трис-метиленфосфонатогидроксиламинато-нитрозилмолибдатного комплекса на поверхности стали и его термохимическое поведение в изолированном состоянии и в адсорбированных слоях / **Ф.Ф. Чаусов**, Н.В. Ломова, Н.Ю. Исупов, И.Н. Шабанова, В.Г. Петров, Д.К. Жиров // Координационная химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 340–344.
- Сомов, Н.В. Дигидронитрилотрисметиленфосфонатодиртуть(I)ртуть(II) [(Hg^I₂)Hg^{II}N(CH₂PO₃)₃H₂]: синтез и структура / Н.В. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова, Н.В. Ломова, Ф.З. Гильмутдинов, И.Н. Шабанова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова, Д.К. Жиров // Координационная химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 20–27.
- 21. Сомов, Н.В. Гексагидрат декааква-моногидро-гексанатрий-тербий(III)-бис-(нитрило-трис-метиленфосфонат)бис-гексаакванатрия [Na(H₂O)₆]₂ [TbNa₆H(H₂O)₁₀{N(CH₂PO₃)₃}₂] ·6H₂O / H.B. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, М.А. Шумилова, В.Г. Петров, Д.К. Жиров // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 894–901.
- 22. Сомов, Н.В. Кристаллическая структура тетра- и пента-натриевых солей нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты / Н.В. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 46–53.
- 23. Ломова, Н.В. Влияние структуры комплексов свинца(II) с нитрило-трисметиленфосфоновой кислотой на формирование защитного слоя ингибитора коррозии на поверхности углеродистой стали / Н.В. Ломова, **Ф.Ф. Чаусов**, И.Н. Шабанова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 7. С. 975–978.
- 24. Чаусов, Ф.Ф. Электронная структура и природа химической связи переходного металла с неинноцентным лигандом в комплексе Na₃[Mo(NO)(NH₂O){N(CH₂PO₃)₃H}]·8H₂O / **Ф.Ф. Чаусов**, Н.В. Сомов, Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова, Р.М. Закирова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова // Известия Российской академии наук. Серия Физическая. 2018. Т. 82. № 7. С. 983–985.

- 25. Сомов, Н.В. Бис-нитрило-трис-метиленфосфонато-додекааква-тригидрогексанатрий-европий(III) [EuNa₆H₃(H₂O)₁₂{N(CH₂PO₃)₃}₂]: синтез и структура / Н.В. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова, М.А. Шумилова, В.Г. Петров, Д.К. Жиров // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 407–414.
- 26. *Чаусов*, Ф.Ф. Линейные органическо-неорганические гетерометаллические сополимеры [(Fe,Zn)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n и [(Fe,Cd)(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}]_n: недостающее звено механизма ингибирования локальной коррозии стали фосфонатами / **Ф.Ф. Чаусов**, Н.В. Сомов, Р.М. Закирова, А.А. Алалыкин, С.М. Решетников, В.Г. Петров, В.А. Александров, М.А. Шумилова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2017. Т.81. №3. С.394–396.
- моногидронитрилотрисметиленфосфонато-27. Сомов, *H.B.* Октагидрат гидроксиламинато-нитрозилмолибдата тринатрия Na₃[Mo(NO)(NH₂O){N(CH₂PO₃)₃H}] \cdot 8H₂O: синтез, структура и природа координационной связи переходного металла с неинноцентным лигандом / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, Н.В. Ломова, Шабанова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова, Жиров И.Н. Д.К. // Координационная химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 765-774.
- 28. Сомов, Н.В. Синтез и структура тригидрата бис-нитрило-трисметиленфосфонатодекааквамоногидрогексанатрийлантаната бис-гексаакванатрия [Na(H₂O)₆]₂[LaNa₆H(H₂O)₁₀{N(CH₂PO₃)₃}₂]·3H₂O / H.B. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова, В.Г. Петров, М.А. Шумилова, В.А. Александров // Координационная химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 369–375.
- 29. Сомов, Н.В. Влияние координации нитрило-трис-метиленфосфонатных комплексов свинца(II) на их термохимическое поведение в компактном состоянии и в хемосорбированных слоях на поверхности стали по данным термогравиметрии и рентгеноэлектронной спектроскопии *in situ* / H.B. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Н.В. Ломова, И.Н. Шабанова, В.Г. Петров, Д.К. Жиров // Координационная химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 545–552.
- 30. Сомов, Н.В. Синтез и структура моногидрата нитрило-трис-метиленфосфонато-гептааква-натрий-дибария [Na(H₂O)₃{µ⁶-NH(CH₂PO₃)₃}(µ-H₂O)₃Ba₂(H₂O)]·H₂O / H.B. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 231–236.
- 31. Сомов, Н.В. Синтез и структура тетрагидрата гексанатрий-кальцийдекааква-бис(нитрило-трис-метиленфосфоната) бис-(гексааква-натрия) [CaNa₆{NH(CH₂PO₃)₃}₂(H₂O)₁₀][Na(H₂O)₆]₂·4H₂O / Н.В. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 399–406.
- 32. Сомов, Н.В. Синтез и структура цезиевых комплексов нитрило-трисметиленфосфоновой кислоты [Csµ⁶-NH(CH₂PO₃)₃H₄] и [Cs₂µ¹⁰-NH(CH₂PO₃H)₃]·H₂O / H.B. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 587–594.
- 33. Сомов, Н.В. Нитрило-трис-метиленфосфонато-аква-дирубидий [Rb₂(H₂O){µ¹²-NH(CH₂PO₃H)₃}]: синтез и структура / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, М.А. Шумилова, В.А. Александров, В.Г. Петров // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 5. С. 761–766.

- 34. Сомов. *H.B*. Хелатные комплексы свинца(II) нитрило-трисc метиленфосфоновой кислотой [Pb{ μ^5 -NH(CH₂PO₃H)₃}] и Na₄[Pb₂(H₂O)₂{ μ^3 - $N(CH_2PO_3)_3H_2$]·10H₂O: синтез, структура, асимметрия неподелённой 6*s*пары / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, С.М. Решетников, А.С. M.A. Шумилова, B.A. Александров, В.Γ. Петров Шишкин, || Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 896-906.
- 35. Сомов, Н.В. Гидрат нитрило-трис-метиленфосфонато-аквабисдиртути(I) [(Hg₂)₂(H₂O)N(CH₂PO₃)₃H₂]·H₂O: синтез, структура и свойства / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, М.А. Шумилова, В.А. Александров, В.Г. Петров // Координационная химия. 2016. Т. 42. № 1. С. 39–45.
- 36. Сомов, Н.В. Синтез и структура моногидрата бис[нитрило-трис-(метиленфосфонато)]диакватетрасеребра {Ag₄[NH(CH₂PO₃H)₃)]₂(H₂O)₂}·H₂O
 – светопрочного бактерицида / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 46–50.
- 37. Сомов, Н.В. Синтез, структура и свойства комплексов нитрило-трисметиленфосфоновой кислоты с никелем [Ni(H₂O)₃N(CH₂PO₃H)₃] и Na₄[Ni(H₂O)N(CH₂PO₃)₃]·11H₂O / H.B. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова, И.В. Федотова // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238–246.
- Сомов, Н.В. Гидрат нитрило-трис-метиленфосфонато-аква-лития [Li(H₂O){N(CH₂PO₃)₃H₅}]·H₂O: синтез и структура / Н.В. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 400–405.
- Сомов, Н.В. Нитрило-трис-метиленфосфонато-калий К[μ⁶-NH(CH₂PO₃)₃H₄]: синтез, структура, природа химической связи К–О / Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 583–587.
- 40. Сомов, Н.В. Синтез, структура и свойства стабильного комплекса хрома(II) с нитрилотрисметиленфосфоновой кислотой [Cr^{II}(H₂O)₃µ-NH(CH₂PO₃H)₃] / H.B. Сомов, Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова, М.А. Шумилова, В.А. Александров, В.Г. Петров // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 10. С. 634–640.
- 41. *Сомов, Н.В.* Синтез и структура комплексов кобальта(II) с нитрилотрисметиленфосфоновой кислотой [Co(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}] и Na₄[Co{N(CH₂PO₃)₃]·13H₂O / H.B. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова, И.В. Федотова // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729–735.
- 42. Сомов, Н.В. Структура комплексов нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты с медью [CuN(CH₂PO₃)₃(H₂O)₃] и Na₄[CuN(CH₂PO₃)₃]₂·19H₂O бактерицидов и ингибиторов солеотложений и коррозии / Н.В. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов** // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233–239.
- 43. Сомов, Н.В. Синтез, структура и свойства нитрило-трис-(метиленфосфонато)-триакважелеза(II) {Fe[µ-NH(CH₂PO₃H)₃](H₂O)₃} – ингредиента защитных противокоррозионных покрытий на поверхности стали / Н.В. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов**, Р.М. Закирова, М.А. Шумилова, В.А. Александров, В.Г. Петров // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 915– 921.

44. *Сомов, Н.В.* Структура ингибитора солеотложений и коррозии тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тетранатрия Na₄[N(CH₂PO₃)₃Zn]·13H₂O / H.B. Сомов, **Ф.Ф. Чаусов** // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71–79.

Чаусов Федор Федорович

Структурная химия координационных соединений *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов с нитрило-*трис*-метиленфосфоновой кислотой и функциональные материалы на их основе

Изд. лиц. № от Отпечатано с авторского оригинал-макета. Подписано к печати и в свет Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman» Печать офсетная. Печ. л. 2.0. Уч.-изд. л. 1,9. Тираж 120. Заказ №____