

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2019

№ 13

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2019

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **Таран О.П.** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск).
Уго Барди (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).
Л.К. Алтунина (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глэзер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, Химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 15.10.2019 г. Формат 70х108^{1/16}. Усл. печ. л. 4,05. Тираж 50 экз. Заказ № 4017.

Цена свободная. Дата выхода в свет 29.10.2019 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2019

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchayak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk)

Bardi Ugo (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland);

Julia Kzhyskowska (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany)

L.K. Altunina (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara);

A.M. Glezer (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow);

V.K. Ivanov (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow);

N.P. Kalashnikov (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolkakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

E.A. Krasnov (Siberian State Medical University, Tomsk);

A.I. Nokolayev (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

O.H. Poleshchuk (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk);

Y.G. Slizhov (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, ul. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 15.10.2019. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 4,05. Circulation – 50 copies. Order N 4017.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)- 52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Готлиб Е.М., Нгуен Т.Л.А., Ямалеева Е.С.

Релаксационные свойства эпоксидных материалов,
модифицированных производными масла каучукового дерева 6

Готлиб Е.М., Ха Т.Н.Ф., Хасанова А.Р., Галимов Э.Р.

Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных полимерах
природного и синтетического волластонита 13

Саркисов Ю.С., Горленко Н.П.

Зависимость прочности твердения оксидных систем
от порядкового номера элемента в таблице Д.И. Менделеева 20

Ковалева Е.В., Земнухова Л.А.

Экотоксикологические свойства комплексных
фторидных соединений сурьмы(III) 28

Михайлова Н.Н., Злотский С.С.

Новые пути получения и области применения реактивов,
реагентов и малотоннажных продуктов, созданных
при поддержке региональных программ РФФИ 42

CONTENTS

Gotlib E.M., Nguyen Anh, Yamaleeva E.S.

Relaxational properties of epoxy materials modified
by rubber seed oil derivatives 6

Gotlib E.M., Ha Phuong, Hasanova A.R., Galimov E.R.

Comparison of natural and synthetic wollastonite modifying action
in epoxy polymers 13

Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P.

The dependence of the strength of hardening of oxide systems
on the serial number of the element in D. I. Mendeleev's table 20

Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A.

Ecotoxicological properties of antimony(III)
complex fluoride compounds 28

Mikhailova N.N., Zlotskii S.S.

New ways of obtaining and use of reagents
and low-tonnage products created with the support
of regional programs of the RFBR 42

Е.М. Готлиб, Т.Л.А. Нгуен, Е.С. Ямалеева

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
(г. Казань, Россия)*

Релаксационные свойства эпоксидных материалов, модифицированных производными масла каучукового дерева

*Растительные масла представляют большой интерес в качестве модификаторов эпоксидных полимеров как возобновляемое сырье, характеризующееся биоразлагаемостью и оказывающее положительное влияние на их эксплуатационные свойства. Среди них выделяется масло каучукового дерева, которое является побочным продуктом, получаемым из плодов *Hevea brasiliensis*.*

Для более полной оценки характера модифицирующего действия в эпоксидных композициях этого масла и его функционализированных производных с эпоксидными и циклокарбонатными группами были исследованы методом динамических механических потерь их релаксационные свойства.

Установлено, что никаких дополнительных максимумов при введении модификаторов не наблюдается. В то же время имеет место некоторое изменение высоты, ширины и температурного положения наблюдаемых релаксационных процессов. Показано, что все исследованные модификаторы смещают переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое в область более низких температур и влияют как на высоту максимума механических потерь, так и на величину модуля потерь. Наибольший пластифицирующий эффект оказывает циклокарбонат эпоксидированного масла каучукового дерева. Более высокие значения модуля обнаружены для эпоксидных полимеров, модифицированных эпоксидированным маслом каучукового дерева, что указывает на большую эффективность межмолекулярных взаимодействий компонентов в этой композиции. Термомеханическим методом подтвержден пластифицирующий эффект исследуемых модифицирующих добавок.

Ключевые слова: *масло каучукового дерева и его функционализированные производные, эпоксидная композиция, релаксационные свойства, пластифицирующий эффект.*

Введение

Отход получения натурального каучука – масло каучукового дерева (МКД) – и его функционализированные производные являются потенциальной альтернативой сырью ископаемого происхождения, поскольку имеют ежегодно возобновляемую базу, образуются в больших количествах, малотоксичны, доступны в странах произрастания *Hevea brasiliensis*, имеют низкую стоимость и «богатый» химический состав [1]. Поэтому их перспективно использовать в качестве модификаторов поливинилхлорид-

ных композиций, резин на основе синтетического и натурального каучуков и эпоксидных материалов [2].

Для более полной оценки характера модифицирующего действия в эпоксидных композициях МКД и его функционализированных производных важно получение информации о релаксационных переходах, проявляющихся в широком интервале температур. Это связано с тем, что молекулярная и топологическая структура модифицированных сетчатых полимеров тесно связана с их релаксационными свойствами [3].

Для исследования особенностей α -перехода полимерных материалов широкое распространение получил метод динамического механического анализа (ДМА) [4]. Достаточно высокие точность и эффективность ДМА обуславливают перспективность его применения для изучения особенностей релаксационных процессов в эпоксидных материалах в зависимости от химического строения и функциональности применяемых модификаторов.

Методика эксперимента

Для получения модифицированных композиций нами использовалась эпоксидная диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587–84). В качестве сшивающего агента холодного отверждения применялся аминоалкилфенол (АФ-2; ТУ 2494-052-00205423–2004). Содержание отвердителя определялось эквимольным соотношением (эпоксигруппы) : (амин). Отверждение АФ-2 проводилось при комнатной температуре в течение 24 ч. Содержание модифицирующих добавок составляло 10 мас. частей на 100 мас. частей ЭД-20.

В качестве модификаторов использовались масло каучукового дерева (МКД) из провинции Вунгтау, Вьетнам, полученное методом прессования с последующим центрифугированием и фильтрованием, его эпоксидированная производная (ЭМКД) и циклокарбонат на его основе (ЦКЭМКД).

Эпоксидирование МКД осуществлялось пероксидом водорода в условиях межфазного катализа в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов по методике, описанной в работе [5]. Циклокарбонат ЭМКД получали в автоклаве при температуре 140°C и давлении 1 МПа с использованием углекислого газа и тетрабутиламмония бромид (3%) в качестве катализатора [6].

Динамический механический анализ эпоксидных материалов проводился на приборе DMA 242 фирмы Netzsch при частоте 1 Гц в атмосфере аргона со скоростью потока газа 50 мл/мин в температурном интервале от 20 до 100°C.

Температуру стеклования определяли термомеханическим методом на приборе TMA 402 F1 фирмы Netzsch со скоростью 5°C/мин при постоянной нагрузке 2 Н.

Обсуждение результатов

Анализ методом ДМА температурных зависимостей динамического модуля потерь и тангенса угла механических потерь показал (рис. 1–4), что они имеют традиционный вид для аморфных полимеров [7].

Все кривые, независимо от состава исследуемых эпоксидных композиций, характеризуются одним максимумом тангенса угла механических потерь и двумя максимумами модуля потерь E . При этом молекулярная подвижность в области α -перехода, являющаяся следствием кооперативного движения фрагментов между узлами сетки [8], в эпоксидных композициях зависит от функциональности производных МКД.

Сравнение релаксационных свойств (см. рис. 1–4) позволяет сделать заключение, что никаких дополнительных максимумов при введении в рецептуру модификаторов не наблюдается. В то же время имеет место некоторое изменение высоты, ширины и температурного положения наблюдаемых релаксационных процессов.

Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдается для композиций разного состава в достаточно узком температурном интервале 55–62°C и сопровождается экстремальным возрастанием модуля потерь с двумя пиками.

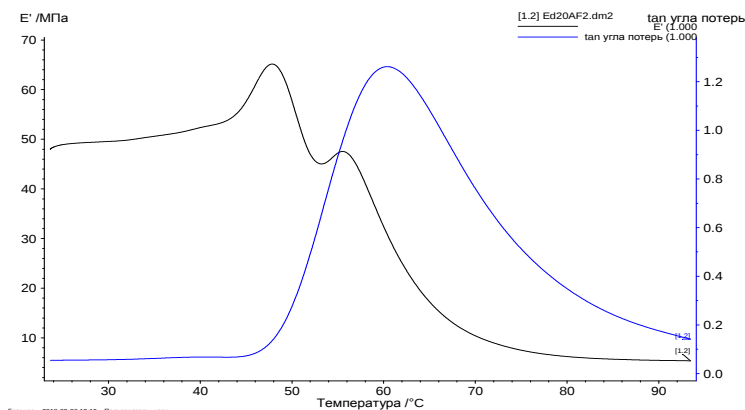


Рис. 1. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь немодифицированных эпоксидных композиций

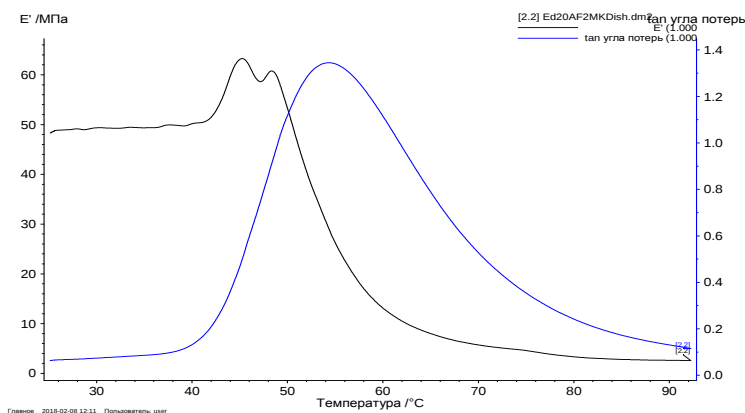


Рис. 2. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композиций, модифицированных МКД

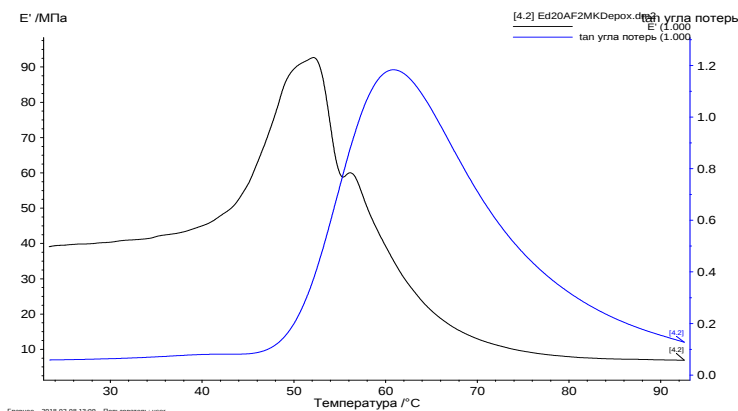


Рис. 3. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композиций, модифицированных ЭМКД

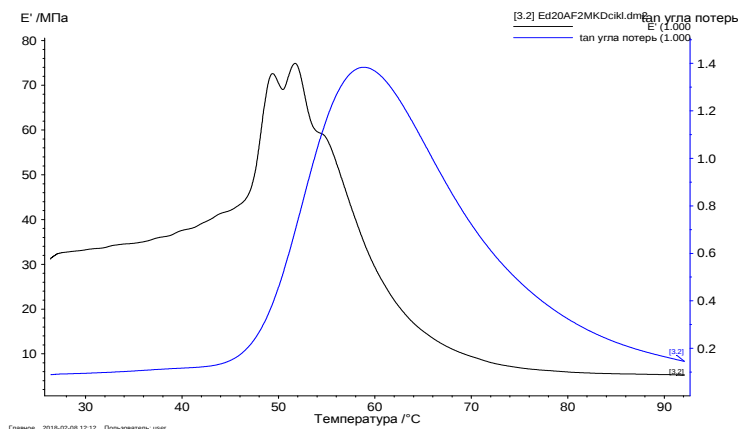


Рис. 4. Температурные зависимости модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композиций, модифицированных ЦКЭМКД

Модификация МКД снижает температуру α -релаксационного перехода эпоксидных композиций. Одновременно растет высота максимума тангенса угла механических потерь и величина модуля потерь, что указывает на рост интенсивности молекулярных движений [9]. Следовательно, МКД оказывает пластифицирующее действие. Аналогичный эффект обнаружен термомеханическим методом. Температура стеклования полимера при модификации маслом каучукового дерева снижается (таблица).

Введение в состав композиции эпоксидированного МКД снижает величину максимума тангенса угла механических потерь по сравнению как с немодифицированным материалом, так и содержащим МКД. Температура α -перехода при этом несколько ниже, чем у немодифицированной композиции, но выше, чем у композиции, содержащей МКД. Максимальная величина модуля потерь при этом растет.

Температура стеклования незначительно снижается по сравнению с исходным полимером (см. таблицу), но она выше, чем для композиции, мо-

дифицированной МКД. Таким образом, модификация эпоксицированным маслом каучукового дерева также оказывает пластифицирующее действие, но величина его меньше, чем в случае применения исходного МКД. Кроме того, растет эффективность межмолекулярного взаимодействия компонентов композиции.

**Температура стеклования эпоксидных композиций,
определенная термомеханическим методом**

Тип модификатора	Температура стеклования, °С
Немодифицированный	52
МКД	48
ЭМКД	50
ЦКЭМКД	44

Циклокарбонат эпоксицированного масла каучукового дерева еще в большей степени, по сравнению с другими изученными модификаторами, снижает как температуру α -релаксационного процесса, так и величину модуля потерь (см. рис. 1–4). Здесь имеет место ослабление межмолекулярного взаимодействия между кинетическими элементами соседних цепей [8]. Высота максимума механических потерь при этом растет вследствие увеличения уровня молекулярной подвижности за счет встраивания модификатора в эпоксидную сетку с образованием в ней гидроксиуретановых фрагментов [1].

Температура стеклования при модификации ЦКЭМКД снижается, она ниже, чем у всех изученных вариаций составов эпоксидных композиций (см. таблицу). Это указывает на большее пластифицирующее действие циклокарбонатного модификатора и формирование в его присутствии менее плотной сетчатой структуры эпоксидных материалов.

Следует отметить хорошую корреляцию данных, полученных динамическим механическим и термомеханическим методами.

Заключение

Методами динамических механических потерь и термомеханики показано, что масло каучукового дерева и его функционализированные производные оказывают пластифицирующее действие в эпоксидных материалах, его величина выше в случае применения модификатора с циклокарбонатными группами. Эти добавки смещают переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое в область более низких температур и влияют как на высоту максимума механических потерь, так и величину модуля потерь. Самые высокие значения модуля обнаружены для эпоксидных полимеров, модифицированных эпоксицированным маслом каучукового дерева, что указывает на большую эффективность межмолекулярных взаимодействий в этой композиции.

Литература

1. Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1788–1802.

2. Готлиб Е.М., Рахматуллина А.П., Ань Нгуен, Чан Х.Т, Фьонг Ха. Отходы сельскохозяйственного производства – перспективное сырье для химической промышленности. Lambert Academic Publishing, 2019. 209 p.
3. Старцев О.В., Махоньков А.Ю., Молоков М.В., Ерофеев В.Т., Гудожников С.С. Исследование молекулярной подвижности и температуры стеклования полимерных композитов на основе древесины методами динамической механической спектроскопии // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 5, ч. 6. С. 1177–1182.
4. Старцев О.В., Махоньков А.А. Закономерности альфа-перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным ДМА // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*. 2011. № 2. С. 104–113.
5. Ахмедьянова Р.А., Турманов Р.А., Кочнев А.М., Харлампики Х.Э., Vu Minh Duc, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Thanh Liem, Милославский Д.Г. Влияние природы растительных масел на процесс их эпоксидирования пероксидом водорода в присутствии пероксофосвольфраматной каталитической системы // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, № 18. С. 25–28
6. Милославский Д.Г., Лиакумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Буркин К.Е., Готлиб Е.М. Циклокарбонаты на основе эпоксидированных растительных масел // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 9. С. 138–141
7. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Хлебникова О.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Ролдугин В.И. Релаксационные переходы в смешанных сетках на основе дианового и алифатического эпоксидных олигомеров // *Журнал физической химии*. 2015. Т. 89, № 4. С. 713–721.
8. Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш. Релаксационные свойства полимерных композитных и нанокомпозитных материалов. М. : Перо, 2015. 304 с
9. Пчелинцев И.Е., Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С. Режим отверждения эпокси-аминных композиций и термомеханические свойства пространственно-сшитых полимеров на их основе // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30, № 1. С. 46–48.

Информация об авторах:

Готлиб Елена Михайловна, доктор технических наук, профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: egotlib@yandex.ru

Нгуен Тхи Лан Ань, аспирант кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: nguyenvan.lan.anh@mail.ru

Ямалеева Екатерина Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры медицинской инженерии Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: roserabily@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 6–12. DOI: 10.17223/24135542/13/1

E.M. Gotlib, Anh Nguyen, E.S. Yamaleeva

Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia)

**Relaxational properties of epoxy materials modified
by rubber seed oil derivatives**

Vegetable oils are of great interest as modifiers of epoxy polymers, as renewable raw materials characterized by biodegradability and having a positive impact on their performance. Among them stands out the rubber seed oil, which is a by-product obtained from the fruits of Hevea brasiliensis.

To more fully assessment of the modifying action character in epoxy compositions of rubber seed oil and its functionalized derivatives with epoxy and cyclocarbonate

groups, their relaxational properties were investigated by the dynamic mechanical analysis.

It is established that no additional maxima are observed when modifiers are introduced. At the same time, there is some change in the height, width and temperature position of the observed relaxation processes. It is shown that all the studied modifies shift the transition from a glassy state to a highly elastic one in the region of lower temperatures and affect both the height of the maximum mechanical losses and the loss modulus value. Higher modulus values are detected for epoxy polymers modified with epoxidized rubber seed oil, indicating greater efficiency of intermolecular interactions of the components in this composition. The cyclocarbonate of epoxidized rubber seed oil has the greatest plasticizing effect. Thermomechanical method confirmed the plasticizing effect of the studied modifying additives

Key words: rubber seed oil and its functionalized derivatives, epoxy composition, relaxational properties, plasticizing effect.

References

1. Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S.. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1788–1802.
2. Gottlieb E.M., Rakhmatullina A.P., An Nguyen, Chan H.T., Phuong Ha. Agricultural waste is a promising raw material for the chemical industry. Lambert Academic Publishing, 2019; 209 p.
3. Startsev O.V., Makhonkov A.Yu., Molokov M.V., Erofeev V.T., Gudozhnikov S.S. Investigation of molecular mobility and glass transition temperature of wood-based polymer composites by dynamic mechanical spectrometry. *Basic research.* 2014, 5 (part 6), 1177–1182.
4. Startsev O.V., Makhonkov A.A. Patterns of the alpha transition of epoxy binder composite materials according to DMA. *Herald of the Moscow State Technical University. Series "Engineering".* 2011, 2, 104–113.
5. Akhmedyanova R.A., Turmanov R.A., Kochnev A.M., Harlampidi H.E., Vu Minh Duc, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Thanh Liem, Miloslavsky D. G. Influence of the nature of vegetable oils on their process method of epoxidation with hydrogen peroxide in the presence of peroxophosphate-water-catalytic system. *Bulletin of the Technological University.* 2015, 18, 25–28.
6. Gottlieb E.M., Miloslavsky D.G. [et al.] Cyclocarbonates based on epoxidized vegetable oils. *Bulletin of Kazan. technol. Un-ty.* 2013, 16, 9, 138–141.
7. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Khlebnikova O.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Roldugin V.I. Relaxation transitions in mixed nets based on diene and aliphatic epoxy oligomers. *Journal of Physical Chemistry.* 2015, 4, 713–721.
8. Magomedov G.M., Yakhyeva H.Sh. *Relaxation properties of polymer composite and nanocomposite materials.* M.: Perot, 2015, 304 p.
9. Pchelintsev I.E., Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S. The curing mode of epoxy-amine compositions and thermomechanical properties of spatially cross-linked polymers based on them. *Uspekhi Khimii.* 2016, 30, 1, 46–48.

Information about the authors:

Gottlib Elena, Doctor of Engineering, Professor, Professor of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: egottlib@yandex.ru

Nguyen Anh, Postgraduate student of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: nguyen.lan.anh@mail.ru

Yamaleeva Ekaterina, PhD in Medical Science, Associate Professor, Associate Professor of the chair of medical engineering, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: roserabily@gmail.com

Е.М. Готлиб¹, Т.Н.Ф. Ха¹, А.Р. Хасанова², Э.Р. Галимов²

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет
(г. Казань, Россия)*

² *Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева (г. Казань, Россия)*

Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных полимерах природного и синтетического волластонита

Природный волластонит является эффективным наполнителем эпоксидных клеев и покрытий за счет микроармирующего действия, обусловленного игольчатой формой его частиц. В то же время природные запасы его недостаточны для обеспечения потребностей промышленности в мировом масштабе. Это делает актуальными исследования по получению синтетического волластонита, особенно на базе ежегодно возобновляемого растительного сырья, в частности золы рисовой шелухи, богатой кремнием.

На основе этой золы и известняка синтезированы образцы волластонита с различным соотношением исходных компонентов. Изучено их модифицирующее действие в отвержденных аминами эпоксидных композициях в сравнении с природным волластонитом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что как природный, так и синтетический волластонит повышает износостойкость и твердость эпоксидных покрытий. Эти эффекты зависят от соотношения оксида кремния и карбоната кальция в синтезированном наполнителе и выше при наибольшем содержании в нем β-волластонита, имеющего игольчатую форму частиц, что достигается при молярном отношении CaCO_3 и SiO_2 1,2 : 1, которое является оптимальным.

Ключевые слова: *природный волластонит, синтетический волластонит, эпоксидная композиция, степень адсорбции, износостойкость, твердость.*

Введение

Природный волластонит является эффективным наполнителем эпоксидных клеев и покрытий благодаря его микроармирующему действию, обусловленному игольчатой формой частиц [1, 2].

Этот минерал обладает целым комплексом ценных свойств: отсутствием токсичности, низкими значениями коэффициента водопоглощения, диэлектрической постоянной и вязкости, высокими твердостью, износо- и термостойкостью [3].

В то же его время природные запасы недостаточны для обеспечения потребностей промышленности в мировом масштабе [4]. Это делает актуальными исследования по получению синтетического волластонита, особенно на базе ежегодно возобновляемого растительного сырья, тем более отходов сельского хозяйства. В частности, интересно получать волластонит

из дешевых, имеющихся в изобилии известняка и золы рисовой шелухи, богатой диоксидом кремния [5]. Последняя очень перспективна в качестве сырья, так как имеются данные [6], что ее зола, полученная при термообработке при 700°C увеличивает износо- и трещиностойкость, а также ударную вязкость эпоксидных покрытий, по сравнению с немодифицированными материалами.

Методика эксперимента

Эпоксидные композиции получали на основе диановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587–84). В качестве сшивающего агента для холодного отверждения применялся аминоалкилфенол (АФ-2; ТУ 2494-052-00205423–2004). Дозировка отвердителя определялась, исходя из эквимольного соотношения эпоксидных и аминных групп.

Как наполнитель использовался природный волластонит марки Миволл 10-97-метасиликат кальция (CaSiO_3 ; ТУ 577-006-40705684–2003).

Синтетический волластонит был получен [5] на основе золы рисовой шелухи из дельты Красной реки Вьетнама и известняка, выпускаемого компанией Yen Bai Mineral Industry Ltd. в этой стране, при молярных отношениях CaCO_3 и SiO_2 : 1,2:1, 1:1 и 1:1,2 соответственно. Синтез проводился при 1100°C в течение 3 ч. Содержание наполнителя составляло 10 мас. частей на 100 мас. частей ЭД-20.

Износостойкость эпоксидных материалов измерялась на вертикальном оптиметре ИЗВ-1 при следующем режиме испытания: удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца 1 МПа, скорость скольжения 1 м/с, без смазки. В качестве контртела использовали бруски из инструментальной стали ХВГ, закаленной до твердости HRC 60–64.

Твердость определялась по методу Барколя в модификации ТПБа путем внедрения на образец твердосплавного стержня с углом 26° при вершине и минимальным диаметром 0,157 мм (ГОСТ 9013–59, ASTM B648–2000, ASTM D-2583).

Адсорбция ЭД-20 на поверхности волластонита определялась методом экстракции в течение 6 ч при 100°C.

Обсуждение результатов

Срок службы эпоксидных покрытий существенно зависит от износостойкости связующего, на которую значительное влияние оказывает тип применяемого наполнителя [7]: его химический состав, а также размер и форма частиц.

Для природного волластонита с игольчатой структурой характерны модификации с триклинной сингонией, соответственно, целевым компонентом в синтезированных образцах является так называемый β -волластонит, который образуется в температурном интервале до 1150°C [8].

Максимальное содержание целевого компонента обнаружено в образце синтетического волластонита с молярным соотношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1 [5].

Анализ полученных нами экспериментальных данных показал, что изнашивание эпоксидных композитов при наполнении их как природным, так и синтетическим волластонитом уменьшается (табл. 1). Это связано с анизодиаметричной формой частиц этих коротковолокнистых наполнителей, оказывающих, согласно литературным данным [9], общее усиливающее действие, особенно влияющее на усталостные свойства материалов.

Таблица 1

Износостойкость наполненных эпоксидных материалов

Тип наполнителя	Износ, $\times 10^{-6}$, м
Ненаполненный полимер	19
Природный волластонит (Миволл 10-97)	12
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1	12
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1	14
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1,2	13

Можно считать, что изнашивание эпоксидных пространственно-сшитых материалов подчиняется усталостной концепции износа и его интенсивность определяется как характеристиками сетчатой структуры, так и фрикционными связями, возникающими на поверхности контакта полимера и контртела [10].

Считается, что увеличение гибкости и подвижности межузловых фрагментов сетки приводит к снижению износа эпоксидных композиций, так как способствует повышению скорости релаксации контактных напряжений [9]. Этот эффект имеет место при наполнении как природным, так и синтезированным на основе золы рисовой шелухи волластонитом за счет селективной сорбции поверхностью наполнителей компонентов эпоксидной композиции.

Полученные нами экспериментальные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что адсорбция эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 на поверхности наполнителя больше для синтетического волластонита по сравнению с природным минералом. Этот эффект имеет место для образцов волластонита на основе золы рисовой шелухи с разным молярным соотношением оксида цинка и карбоната кальция.

Таблица 2

Степень адсорбции ЭД-20 на поверхности волластонита

Тип наполнителя	Степень адсорбции, %
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1	6,66
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1	5,88
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1,2	6,55
Природный волластонит (Миволл 10-97)	4,66

Взаимодействие эпоксидного полимера с кремнийсодержащими наполнителями характеризуется образованием водородных связей (рис. 1), поскольку ЭД-20 содержит значительное количество ОН-групп и мостиковых атомов кислорода.

Аналогичные реакции могут происходить, очевидно, и в исследуемых композициях.

Большее взаимодействие наполнителя и полимера имеет место для синтетического волластонита, имеющего структуру, наиболее близкую к природному наполнителю [5]. Этот образец с наибольшим содержанием β -волластонита характеризуется и большей маслосемкостью [Там же].

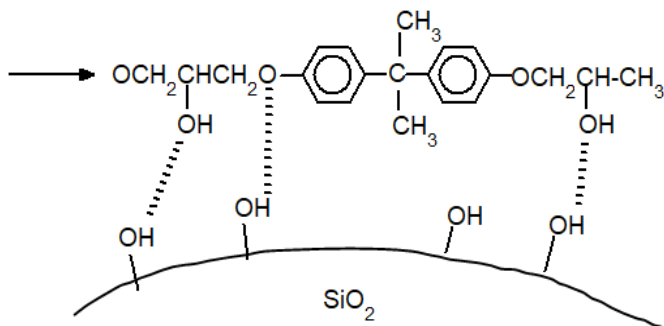


Рис. 1. Взаимодействие эпоксидного полимера с кремнийсодержащими наполнителями

Полученные результаты можно объяснить тем, что оксид кремния из рисовой шелухи является аморфным, обладает относительно высокой пористостью и имеет размер частиц в несколько микрометров, поэтому площадь контакта его с полимерной матрицей достаточно большая. Из-за вышеуказанных характеристик оксид кремния в составе синтетического волластонита очень активен [11].

Данные табл. 1 указывают, что синтезированный наполнитель с большим содержанием β -волластонита (с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2 : 1) обеспечивает износостойкость эпоксидных материалов на уровне природного минерала. Она выше, чем при наполнении другими образцами синтетического волластонита. При этом степень износа наполненных эпоксидных материалов коррелирует в определенной мере с величиной адсорбции эпоксидной смолы на твердой поверхности, т.е. с эффективностью взаимодействия на межфазной границе полимерной матрицы и наполнителя.

Как природный, так и синтетический волластонит на базе золы рисовой шелухи повышают твердость эпоксидных покрытий (табл. 3).

Таблица 3

**Твердость эпоксидных материалов,
наполненных 10 мас. частями волластонита**

Тип наполнителя	Твердость, НВ
Ненаполненный	30,8
Природный волластонит (Миволл 10-97)	41,7
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1	38
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1	35
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1,2	37

Этот эффект выше при применении природного метилсиликата кальция. Однако и в этом случае синтетический волластонит со структурой, наиболее близкой к природному минералу, обеспечивает больший рост твердости эпоксидных покрытий.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что как природный, так и синтезированный на основе золы рисовой шелухи волластонит повышает износостойкость и твердость эпоксидных покрытий. Эти эффекты зависят от соотношения оксида кремния и карбоната кальция в синтезированном наполнителе и выше при наибольшем содержании в нем β -волластонита, имеющего игольчатую форму частиц.

Литература

1. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р. Влияние поверхностной обработки волластонита на свойства эпоксидных материалов для машиностроения // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2017. № 2 (74). С. 107–112.
2. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Садыкова Д.Ф., Хасанова А.Р., Галимов Э.Р., Ямалева Е.С. Волластонит – эффективный наполнитель резин и композиционных материалов на основе линейных и сетчатых полимеров. Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2017. 161 с.
3. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М. : Руда и металлы, 2003. 144 с.
4. Обзор рынка волластонита в СНГ. 4-е изд., доп. и перераб. М., 2011. 99 с.
5. Готлиб Е.М., Рахматуллина А.П., Ань Нгуен, Чан Х.Т., Фьонг Ха. Отходы сельскохозяйственного производства – перспективное сырье для химической промышленности. Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 209 с.
6. Azadi M., Bahrololoom M.E., Heidar F. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product // Journal of Coatings Technology and Research. 2011. V. 8, is. 1. P. 117–123.
7. Muslim N., Hamzah A., Al-Kawaz A. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite // Int. Journal of Mech. Engin. and Technology. 2018. V. 9, is. 8. P. 669–677.
8. Sreekanth Chakradhar R.P., Nagabhushana B.M., Chandrappa G.T., Ramesh K.P., Rao J.L. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 95. P. 169–175.
9. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Лапицкий А.В., Сычев А.П., Яковлев В.Б. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе // Вестник Южного научного центра РАН. 2010. Т. 6, № 1. С. 5–10.
10. Каримов Н.К., Ганиев И.Н., Олимов Н.С. Исследование влияния основных факторов на физико-химические свойства композиционных эпоксидных материалов, применяемых в качестве антифрикционных и антикоррозионных покрытий // Композиционные материалы : доклады академии наук Республики Таджикистан. 2008. Т. 51, № 9. С. 685–689.
11. Angelova D. et al. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 172 (1). P. 306–311.

Информация об авторах:

Готлиб Елена Михайловна, доктор технических наук, профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: egotlib@yandex.ru

Ха Тхи Нья Фыонг, аспирант кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: phuonghtn@vui.edu.vn

Хасанова Альмира Рамазановна, ассистент кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности Казанского национального исследовательского технического университета им. А. Н. Туполева (г. Казань, Россия). E-mail: miracle543543@mail.ru

Галимов Энгель Рафикович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности Казанского национального исследовательского технического университета им. А. Н. Туполева (г. Казань, Россия).

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 13–19. DOI: 10.17223/24135542/13/2

E.M. Gotlib¹, Phuong Ha¹, A.R. Hasanova², E.R. Galimov²

¹ *Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia)*

² *Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev (Kazan, Russia)*

**Comparison of natural and synthetic wollastonite modifying action
in epoxy polymers**

Natural wollastonite is an effective filler of epoxy adhesives and coatings, due to its micro-reinforcing action caused by the needle shape of particles. At the same time, its natural reserves are not enough to meet the needs of industry on a global scale. This makes relevant research on the production of synthetic wollastonite, especially based on annually renewable, vegetable raw materials, for instance rice husk ash, rich by silicon dioxide.

Based on rice husk ash and limestone, wollastonite samples were synthesized with a different ratio of initial components. Their modifying effect in amine-cured epoxy compositions has been studied in comparison with natural wollastonite. The obtained results suggest that both natural and synthetic wollastonite increase wear resistance and hardness of epoxy coatings. These effects depend on the ratio of silicon oxide and calcium carbonate in the synthesized fillers and higher with the highest content of β wollastonite, having a needle-like particle shape. This is achieved with the molar ratio of CaCO_3 and SiO_2 of 1.2 : 1, which has been found to be optimal.

Key words: *natural wollastonite, synthetic wollastonite, epoxy composition, degree of adsorption, wear resistance, hardness.*

References

1. Gotlib E.M., Galimov E.R., Khasanova A.R. The effect of surface treatment of wollastonite on the properties of epoxy materials for mechanical engineering. *Bulletin of KSTU named after A.N. Tupolev*. 2017, 2 (74), 107–112.
2. Gotlib E.M., Kozhevnikov R.V., Sadykova D.F., Khasanova A.R., Galimov E.R., Yamaileeva E.S. Wollastonite - An effective filler of rubbers and composite materials based on linear and cross-linked polymers: monograph. Lambert Publishing, 2017, 161 p.
3. Tyulnin V.A., Tkach V.R., Eirich V.I. Wollastonite - a unique mineral raw materials for multipurpose use. M.: Ore and Metals, 2003, 144 p.

4. Overview of the market of wollastonite in the CIS. Ed. 4th add. and reslave. M.: 2011, 99 p.
5. Gotlib E.M., Rakhmatullina A.P., An Nguyen, Chan H.T, Phuong Ha. Agricultural waste is a promising raw material for the chemical industry. Lambert Academic Publishing, 2019, 209 p.
6. Azadi M., Bahrololoom M.E., Heidar F. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2011, 8(1), 117–123.
7. Muslim N., Hamzah A., Al-kawaz A. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite. *Int. Journal of Mech. Engin. and Technology*. 2018, 9(8), 669–677.
8. Sreekanth Chakradhar R.P., Nagabhushana B.M., Chandrappa G.T., Ramesh K.P. and Rao J.L. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics. *Mater. Chem. Phys*. 2006, 95, 169–175.
9. Kolesnikov V.I., Bardushkin V.V., Lapitsky A.V., Sychev A.P., Yakovlev V.B. Effective elastic characteristics of epoxy-based antifriction composites. *Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2010, 6(1), 5–10.
10. Karimov N.K., Ganiev I.N., Olimov N.S. Investigation of the influence of the main factors on the physicochemical properties of composite epoxy materials used as antifriction and anticorrosion coatings. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan "Composite Materials"*. 2008, 9, 685–689.
11. Angelova D. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 172 (1), 306–311.

Information about the authors:

Gotlib Elena, Doctor of Engineering, Professor, Professor of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: egotlib@yandex.ru

Ha Phuong, postgraduate of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: phuonghtn@vui.edu.vn

Hasanova Almira, Assistant, Department of Materials Science, Welding and Industrial Safety, Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev (Kazan, Russia). E-mail: miracle543543@mail.ru

Galimov Enge, Professor, head of the Department of Materials Science, Welding and Industrial Safety, Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev (Kazan, Russia).

УДК 541.18:666.9.015.7
DOI: 10.17223/24135542/13/3

Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко

*Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

Зависимость прочности твердения оксидных систем от порядкового номера элемента в таблице Д.И. Менделеева

На протяжении многих десятилетий на кафедре химии Томского государственного архитектурно-строительного университета под руководством профессора, доктора химических наук Д.И. Чемоданова проводились исследования вяжущих свойств в системах ЭО– $\text{Э}_x\text{O}_y$ – H_2O , где ЭО – оксид, обладающий основными свойствами, а $\text{Э}_x\text{O}_y$ – оксид, обладающий амфотерными или кислотными свойствами. В этих работах впервые было установлено, что характер изменения прочности структур твердения отражает периодическую зависимость свойств атомов и их соединений от порядкового номера элемента в таблице Д.И. Менделеева. В настоящей статье представлены экспериментальные данные, подтверждающие корреляционную взаимосвязь изменения прочности и изменения фундаментальных характеристик атомов с возрастанием заряда ядра. Проведенный анализ может служить основой для прогнозирования прочностных свойств еще не изученных оксидных систем и имеет как теоретическое, так и практическое значение для развития строительного материаловедения и химии вяжущих веществ.

Ключевые слова: Периодическая система Д.И. Менделеева, порядковый номер элемента, потенциал ионизации, электроотрицательность, сродство к электрону, энергия кристаллической решетки, структуры твердения, оксиды, прочность.

Введение

1 марта 2019 г. исполняется 150 лет со дня открытия Периодического закона и Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Многие выдающиеся ученые того времени (А.Э. Шанкуртуа, Д.А. Ньюлендс, Ю.Л. Майер и др. [1]) были очень близки к пониманию и формулировке явления периодичности, но только Д.И. Менделеев сформулировал периодический закон, оказавшийся не только основой научной систематики химических элементов и их соединений, но и ключом к познанию тайн атомов [2, 3]. Знания принципов периодичности открывает совершенно новые перспективы во всех областях человеческой деятельности: от создания уникальных материалов до понимания процессов организации живых структур, и находят все более широкое применение, как в органической, так и неорганической химии и химической технологии.

Однако до сих пор применению периодического закона в строительном материаловедении и в строительных технологиях не уделялось достаточного внимания. Это существенно ограничивало возможности экспериментаторов в выборе методов создания строительных и композиционных материалов с заданными свойствами и прогнозировании эксплуатационных характеристик изделий на их основе.

К настоящему времени накопилось достаточно много теоретических и экспериментальных данных о закономерностях проявления вяжущих свойств в силикатных и оксидсодержащих системах различного технического назначения. Так, в работах школы Д.И. Чемоданова [2–9] показана возможность получения высокопрочных материалов в двух-, трех- и многокомпонентных композициях, а также в системах типа ЭО–вода, $\text{Э}_x\text{O}_y$ –вода, где ЭО – оксид, обладающий основными или амфотерными свойствами, а $\text{Э}_x\text{O}_y$ – кислотными или амфотерными свойствами. Все изученные зависимости носят периодический характер, причем в полном соответствии с гипотезой Ньюлендса через каждые 7 или 17 элементов максимумы (экстремумы прочности) периодически повторяются. Этот факт, очевидно, может служить основой для прогнозирования максимальной прочности исследуемых систем, что имеет важное значение в строительном материаловедении и способно стать основой для создания эффективных строительных материалов и композиций новых поколений с повышенными прочностными характеристиками.

Методика эксперимента

Твердотельные структуры на основе оксидов элементов различных групп Периодической системы Д.И. Менделеева готовили путем смешивания соответствующих оксидов марки ЧДА с дистиллированной водой в оптимальных соотношениях оксид–вода, перемешивания смеси в течение 2 мин и ее последующего прессования при нагрузке 45 МПа. Полученные образцы – цилиндры диаметром $1,5 \times 10^{-2}$ м и высотой $1,5 \times 10^{-2}$ м выдерживали в воздушно-влажных условиях в эксикаторе в течение 28 сут. По истечении срока твердения образцы испытывали на прочность при сжатии.

Результаты и их обсуждение

На основании проведенных исследований построены зависимости прочности структур твердения от порядкового номера оксидобразующего элемента и в сравнении с фундаментальными параметрами атомов, таких как потенциал ионизации, сродство к электрону, электротрицательность, радиусы атомов и ионов, энергии кристаллических решеток оксидов, стандартные значения термодинамических величин и др. Отдельные данные представлены на рис. 1–7.

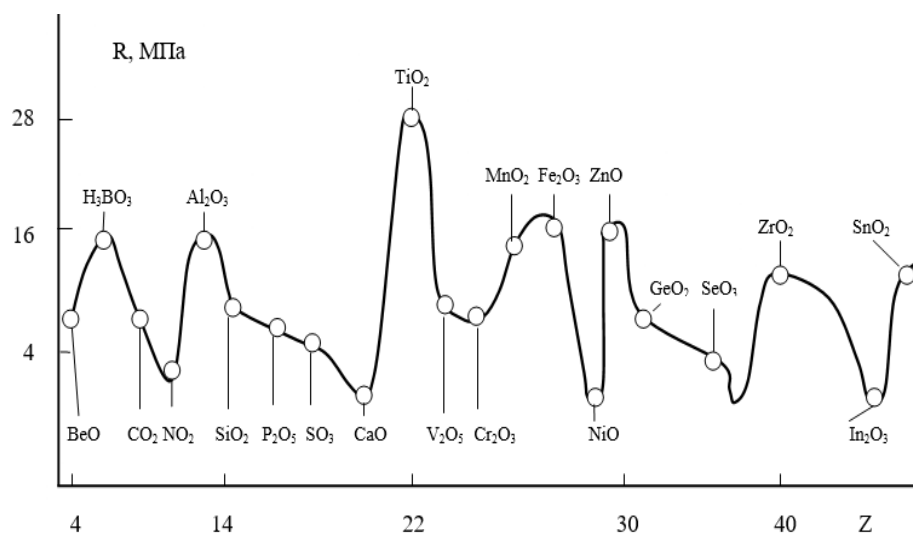


Рис. 1. Зависимость прочности структур твердения в системе $\text{Ca(OH)}_2\text{-}\text{Э}_x\text{O}_y\text{-H}_2\text{O}$ от порядкового номера элементов (Э) в периодической системе Д.И. Менделеева [4]

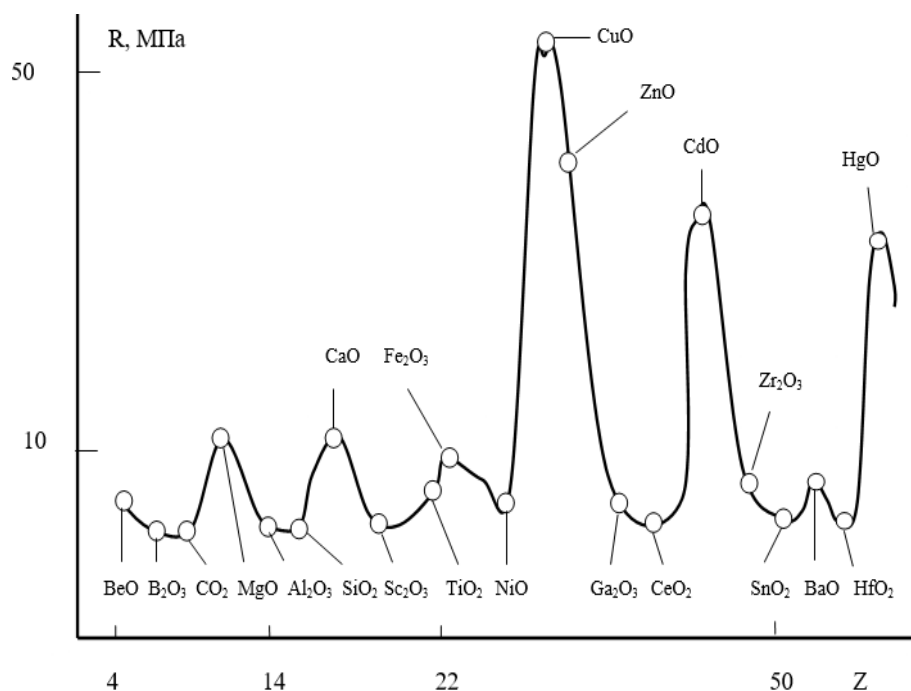


Рис. 2. Зависимость прочности структур твердения систем $\text{Э}_x\text{O}_y\text{-V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ от положения элементов (Э) оксидов в периодической системе Д.И. Менделеева [5]

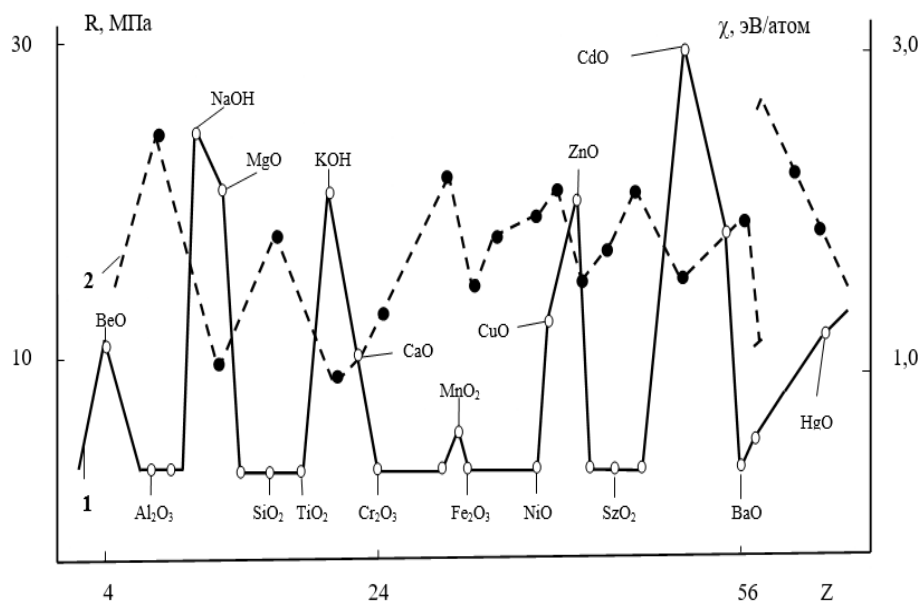


Рис. 3. Зависимость прочности структур твердения систем $\text{Э}_x\text{O}_y\text{--WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ (1) и электроотрицательности элементов (2) от порядковых номеров элементов в периодической системе Д.И. Менделеева [6]

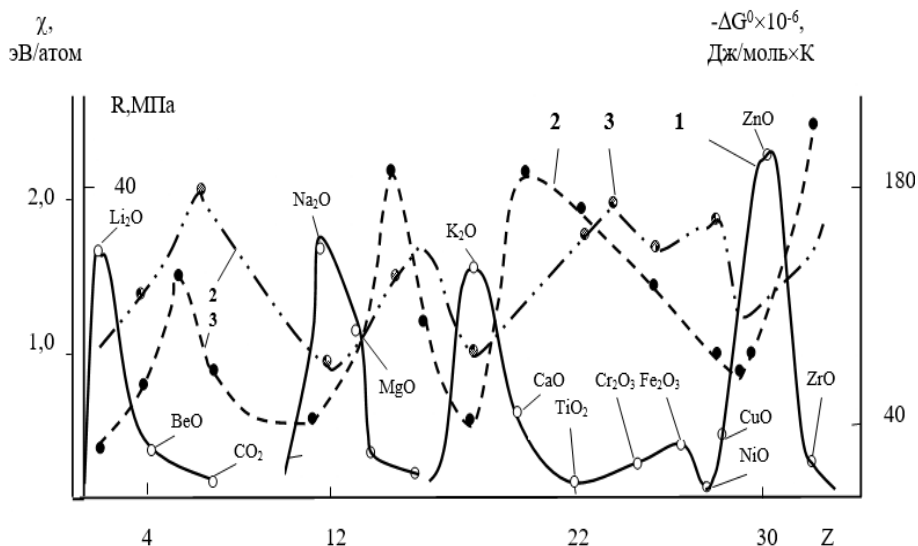


Рис. 4. Зависимость прочности структур твердения систем $\text{Э}_x\text{O}_y\text{--MoO}_3\text{--H}_2\text{O}$ (1), энергия Гиббса оксидов состава $\text{Э}_x\text{O}_y$ (2) и электроотрицательности элементов (3) от порядкового номера элементов в периодической системе Д.И. Менделеева [7]

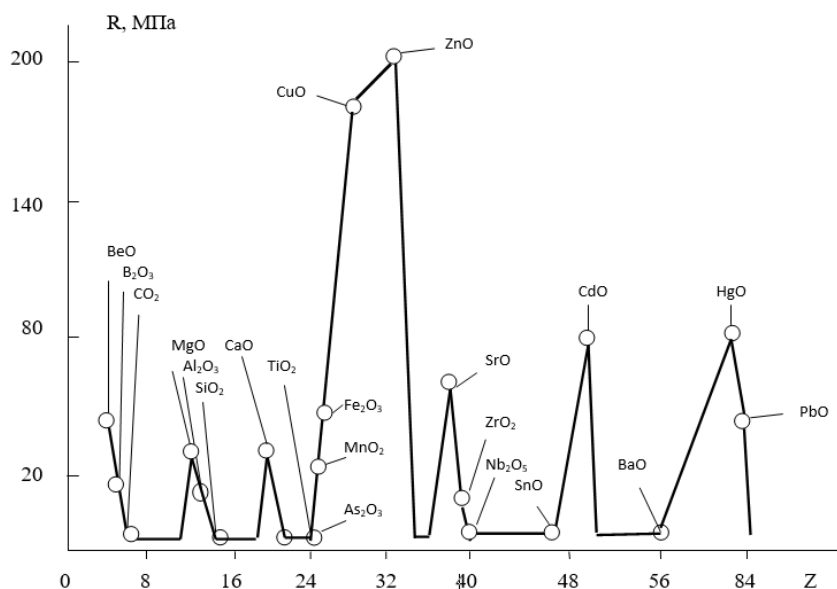


Рис. 5. Зависимость прочности структур твердения в системах типа $\text{Э}_x\text{O}_y\text{-CrO}_3\text{-H}_2\text{O}$ от положения элемента в таблице Д.И. Менделеева [2]

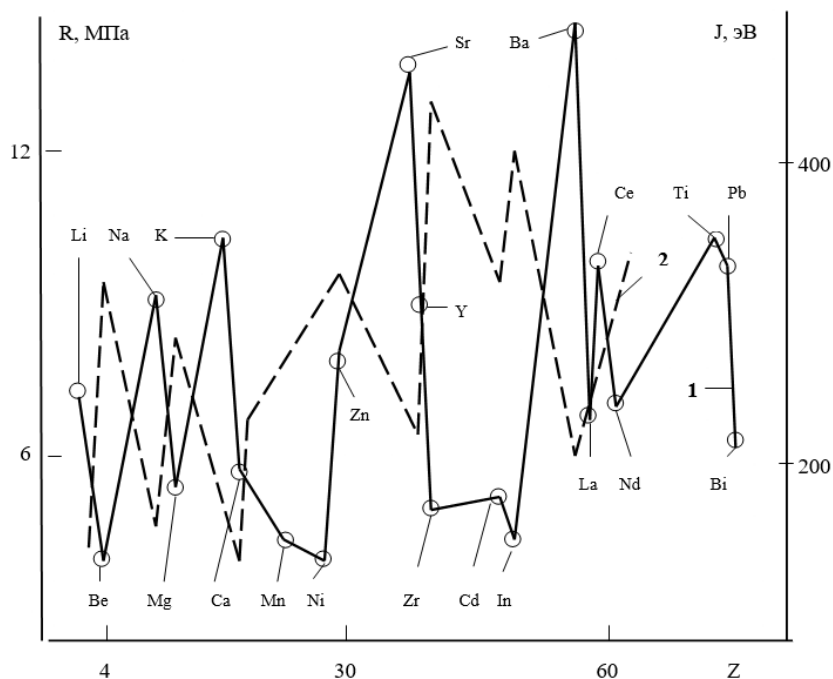


Рис. 6. Зависимость прочности структур твердения (1) и первых потенциалов ионизации (2) в системе карбонат- $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ от положения элементов в периодической системе Д.И. Менделеева [8]

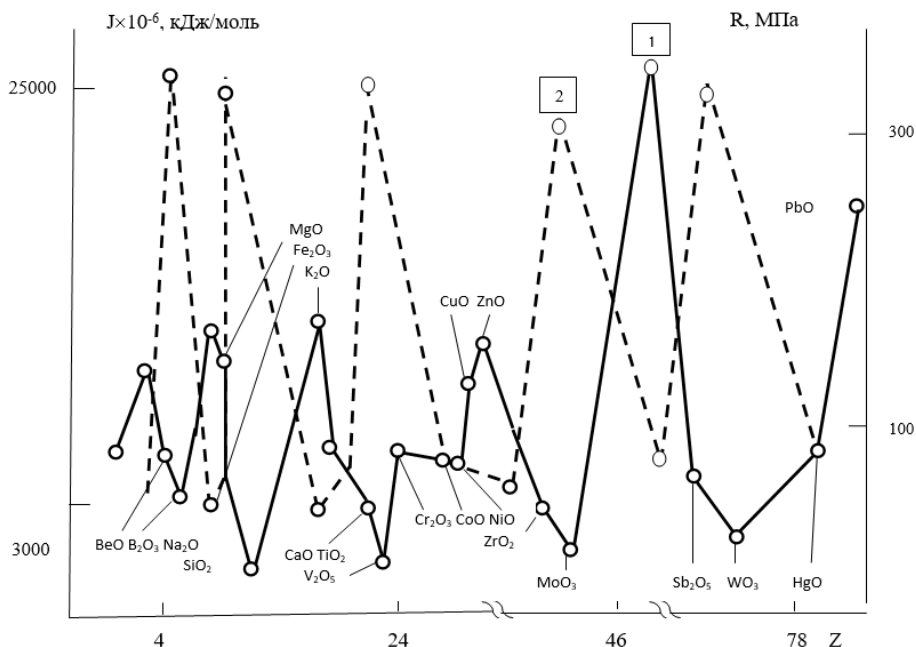


Рис. 7. Зависимость прочности при сжатии (R) структур твердения в системе $\text{Э}_x\text{O}_y\text{-PbO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1) и энергий кристаллических решеток оксидов состава $\text{Э}_x\text{O}_y$ (2) от порядковых номеров в периодической системе Д.И. Менделеева [9]

Как видно из приведенных рисунков, такой макропараметр элемента, как прочность, также подчиняется периодической зависимости с возрастанием заряда ядра атома. Эти закономерности носят не случайный, а фундаментальный характер. Прочность является отражением периодических зависимостей, установленных ранее как отечественными, так и зарубежными учеными, основных характеристик атомов, молекул, кластеров и разнообразных структур, таких как потенциалы ионизации, значения сродства к электрону, электроотрицательности, радиусов атомов и ионов, а также термодинамических, электрохимических и других свойств их простых и сложных соединений, в том числе оксидов.

Заключение

Представляет значительный интерес, на наш взгляд, то, что в сложных двух-, трех- и многокомпонентных композициях проявляется периодичность экстремумов их прочностных свойств материалов и изделий на их основе. Это имеет существенное значение в техническом материаловедении, так как позволяет не только прогнозировать прочность (да и другие эксплуатационные характеристики материалов), но и осуществить выбор наиболее оптимальных методов обработки и модифицирования минерального оксидсодержащего сырья и строительных и композиционных материалов различного технического назначения.

Литература

1. Папулов Ю.Г., Левин В.П., Виноградова М.Г. Строение вещества в естественнонаучной картине мира: молекулярные аспекты. Тверь : Твер. гос. ун-т, 2006. Ч. 1–3. 84 с.
2. Чемоданов Д.И., Круглицкий Н.Н., Саркисов Ю.С. Физико-химическая механика оксидных систем. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1974. 230 с.
3. Саркисов Ю.С. Исследование процессов структурообразования при гидратации оксидов элементов второй группы периодической системы Д.И. Менделеева : дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1984. 240 с.
4. Чиковани Н.С. Физико-химические исследования процессов автоклавного твердения в системе типа $\text{CaO}-\text{ЭO}_2-\text{H}_2\text{O}$: дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1967. 232 с.
5. Чучелина Г.Я. Исследование вяжущих веществ ванадатного твердения : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1974. 180 с.
6. Полозова Л.К. Исследование вяжущих веществ формирующих структуры твердения на основе реакций образования вольфраматов : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1974. 173 с.
7. Романюк Т.Ф. Исследование вяжущих веществ на основе реакций образования молибдатов : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1975. 187 с.
8. Дезендорф Т.Г. Магнезиальные боросодержащие вяжущие и композиционные материалы на их основе : дис. ... канд. хим. наук. М., 1988. 160 с.
9. Сосновская Р.И. Исследование химических основ и процессов структурообразования в системах $\text{Э}_x\text{O}_y-\text{PbO}_2-\text{H}_2\text{O}$: дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1981. 145 с.

Информация об авторах:

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Горленко Николай Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 20–27. DOI: 10.17223/24135542/13/3

Yu.S. Sarkisov, N.P. Gorlenko

Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)

The dependence of the strength of hardening of oxide systems on the serial number of the element in D. I. Mendeleev's table

On March 1, 2019 150 years from the date of opening of the periodic law and the periodic system of D.I. Mendeleev are executed. Since then and till present the closest attention as it finds reflection in the most various fields of science and technology is paid to studying of the phenomenon of frequency. Knowledge of the principles of frequency offers not only absolutely new prospects in all areas of human activity, but also allows to predict property of atoms and their connections and also materials on their basis.

However still application of the periodic law in construction materials science and construction technologies did not gain due development. Perhaps, for the first time about frequency of durability of structures of curing it was specified in works of the Doctor of Chemistry, professor D.I. Chemodanov with employees. For many decades they conducted researches of the knitting properties in systems in the EO–

$E_xO_y-H_2O$, where EO – the oxide having the main properties, and E_xO_y – the oxide having amphoteric or acid properties. In these works it was for the first time established that the nature of change of durability of structures of curing reflects periodic dependence of properties of atoms and their connections on serial number of an element in D.I. Mendeleyev's table. The experimental data confirming interrelation of change of durability with change of fundamental characteristics of atoms with increase of a charge of a kernel are provided in the present article. The carried-out analysis can form a basis for forecasting of strength properties of yet not studied oxidic systems and has both theoretical, and practical value for development of construction materials science and chemistry of the knitting substances.

Key words: The periodic system of D.I. Mendeleyev, serial number of an element, ionization potential, electronegativity, affinity to an electron, energy of a crystal lattice, structure of curing, oxides, durability.

References

1. Papulov Yu.G., Levin V.P., Vinogradova M.G. The structure of matter in the natural science picture of the world: molecular aspects. Part 1-3. Tver: Tver. state Univ., 2006, 84 p.
2. Chemodanov D.I., Kruglitsky N.N., Sarkisov Yu.S. Physico-chemical mechanics of oxide systems. Tomsk: Publishing House Tom. state University, 1974, 230 p.
3. Sarkisov Yu.S. Investigation of the processes of structure formation during hydration of oxides of elements of the second group of the periodic system Mendeleev. Diss. ... cand. chem. sciences. Minsk, 1984, 240 p.
4. Chikovani N.S. Physico-chemical studies of autoclave hardening processes in a system of the type $CaO - EO_2 - H_2O$. Diss. ... cand. chem. sciences. Tomsk, 1967, 232 p.
5. Chuchelina G.Ya. Study of binders hardening vanadate. Diss. ... cand. chem. sciences. Tomsk, 1974, 180 p.
6. Polozova L.K. Study of binders forming hardening structures based on tungstate formation reactions. Diss. ... cand. chem. sciences. Tomsk, 1974, 173 p.
7. Romaniuk T.F. Study of binders based on molybdate formation reactions. Diss. ... cand. chem. sciences. Tomsk, 1975, 187 p.
8. Desendorf T.G. Magnesian boron-containing binders and composite materials based on them. Diss. ... cand. chem. sciences. M.: Moscow Art Theater, 1988, 160 p.
9. Sosnovskaya R.I. Investigation of the chemical fundamentals and processes of structure formation in $echo - PbO_2 - H_2O$ systems. Diss. ... cand. chem. sciences. Tomsk, 1981, 145 p.

Information about the authors:

Sarkisov Yuri, PhD, Professor of the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Gorlenko Nikolai, PhD, Professor of the Department of physics, chemistry and theoretical mechanics of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen52@mail.ru

Е.В. Ковалева, Л.А. Земнухова

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН
(г. Владивосток, Россия)*

Экотоксикологические свойства комплексных фторидных соединений сурьмы(III)

В последние десятилетия к тяжелым металлам – загрязнителям окружающей среды – иногда относят и металлоид Sb, поскольку антропогенная эмиссия сурьмы и ее токсичность создают определенные экологические проблемы. Однако при повышенном внимании исследователей к «традиционным» тяжелым металлам (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se) поведение этого поллютанта в настоящее время изучено мало. Конкретных экспериментальных данных о поведении координационных соединений сурьмы(III) с различными лигандами в биологических системах совершенно недостаточно для оценки экотоксикологической опасности, несмотря на использование препаратов на основе этого элемента в качестве лекарственных средств при лечении некоторых заболеваний человека. Актуальность настоящего сообщения обусловлена отсутствием систематизированных сведений о воздействии соединений трехвалентной сурьмы на живые организмы и необходимостью обобщения результатов исследования биологического действия комплексных фторидных соединений сурьмы(III), полученных в ходе проводимых в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН систематических исследований строения и свойств комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы химических элементов.

Ключевые слова: сурьма(III); фториды; комплексы; биологическое действие.

Введение

Химический элемент сурьма может проявлять четыре степени окисления (0, –3, +3, +5). Состояние (+3) наиболее стабильно и чаще встречается. В природе сурьма концентрируется в каменных углях, а также в составе минералов в комплексных рудах и осадочных породах. Содержание Sb в земной коре невысокое, тем не менее в местах природных (за счет выветривания горных пород и вулканической активности) и техногенных геохимических аномалий ее концентрации зачастую превышают фоновые во много раз.

Поскольку соединения сурьмы широко применяются в различных отраслях современной промышленности (ежегодная потребность индустрии России в сурьме к 2015 г. оценивалась в 12–15 тыс. т при собственной добыче около 5 тыс. т в год [1]), антропогенные источники попадания сурьмы

в окружающую среду многочисленны и разнообразны. В первую очередь это добыча, обогащение и сжигание углей [2], хранилища отходов при разработке полиметаллических месторождений [3], черная и цветная металлургии, приборостроение, отходы нефтехимических производств [4], золошлаки теплоэлектростанций и выпадение летучих соединений из атмосферы при сжигании углей и муниципальных отходов [5], выбросы передвижных источников загрязнения [6], сточные воды полимерных, стекольных, лакокрасочных, спичечных, красильных производств.

Однако содержание Sb в почве и воде возрастает не только вблизи сурьмяных рудников и в местах техногенного воздействия. Данные исследований загрязнения биосферы с использованием биологических маркеров свидетельствуют, например, что высокое обогащение сурьмой сфагновых мхов Вологодской области и лишайников Карелии связано в основном с осаждением аэрозольных частиц, поступивших в отдаленные районы в результате атмосферного переноса от многочисленных техногенных источников [7, 8]. Следствием поступления эолового материала путем дальнего и сверхдальнего ($> 10\,000$ км) атмосферного переноса является обнаружение повышенного, по сравнению со средними значениями в земной коре, содержания антропогенной сурьмы наряду с другими тяжелыми металлами в аэрозолях над морями российской Арктики и в снежном покрове дрейфующих льдин Северного Ледовитого океана [9, 10].

Сурьма, выведенная из воздуха и почв дождевыми осадками, а затем поверхностными и грунтовыми водами переносимая в водоемы, куда зачастую попадают и промышленные стоки с повышенным ее содержанием, представляет опасность для звеньев трофических цепей различных уровней [11–13]. Биологическая опасность сурьмы, попадающей в почву или воду, может увеличиваться или уменьшаться из-за образования комплексных соединений при возможном взаимодействии поллютанта с активными минеральными и органическими веществами. Поглощение элементов из окружающей среды организмами зависит как от химических форм вещества, его количества, сопутствующих элементов, так и от свойств организмов, контактирующих с ними [14].

Еще одна причина поступления избыточных количеств сурьмы в организм человека, возникшая в последние десятилетия, тоже имеет техногенный характер. Установлено повышение концентрации сурьмы в образцах бутилированных питьевых вод, обусловленное миграцией этого контаминанта из полиэтилентерефталатных упаковок, при производстве которых используется Sb_2O_3 [15].

Несмотря на то, что соединения сурьмы в течение нескольких столетий используются в косметологии и принадлежат к числу распространенных средств лечения некоторых паразитарных заболеваний, сведения по токсикологии сурьмы бедны и противоречивы [16]. Известно, что при накоплении сурьмы в организме она угнетает активность многих ферментов. Попадание соединений сурьмы в организм человека вследствие работы на вредном производстве или случайного употребления приводит, в зави-

симости от дозы, к острому или хроническому отравлению [17]. В то же время координационные соединения трехвалентной сурьмы вызывают интерес благодаря выявленным у некоторых из них цитостатическим и антибактериальным свойствам [18–22].

Проблема физиологического воздействия малых и сверхмалых количеств внешних повреждающих факторов чрезвычайно актуальна, поскольку в наше время остро стоят вопросы, связанные с выживанием людей, животных и растений в экстремальных экологических ситуациях. Учитывая тот факт, что координационные соединения сурьмы(III) являются перспективными в прикладном отношении веществами [23], необходимы знания об их влиянии на различные организмы. Тестирование ксенобиотиков по видам биологической активности – способности изменять функциональные возможности либо компонентов организма (*in vitro* или *in vivo*), либо живого организма в целом, либо сообщества организмов – необходимо для развития представлений о путях миграции химических соединений в биосфере и для целевого поиска лекарственных средств. В рамках проводимых в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН систематических исследований химии, строения и свойств комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы химических элементов были выполнены скрининговые испытания влияния комплексных фторидов Sb(III) на различные тест-объекты. Целью настоящей работы является обобщение накопленных результатов исследований биологического действия синтезированных соединений.

Результаты и их обсуждение

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на ассоциацию морских бактерий

Влияние комплексных фторидных соединений сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, таллия и аммония состава MSb_2F_7 , $MSbF_4$ и M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl$), с протонированными катионами аминокислот жирного ряда аланина и валина состава $(C_3H_8NO_2)SbF_4 \cdot H_2O$, $(C_3H_8NO_2)SbF_4$, $(C_5H_{12}NO_2)SbF_4 \cdot H_2O$ и $SbF_3 \cdot (C_5H_{11}NO_2)$, исходных для синтеза испытуемых соединений фторидов щелочных металлов и аммония, а также трехокиси и трифторида сурьмы на морской бактериоценоз бухты Рында (залив Петра Великого, Японское море) было оценено по методу диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект [24, 25].

Все простые фториды MF ($M = Na, K, Rb, NH_4$), SbF_3 и Sb_2O_3 являются ингибиторами по отношению к морскому бактериоценозу, величина зоны отсутствия роста (ЗОР) колоний бактерий меняется в области 10–15 мм. В группе же комплексных соединений сурьмы(III) вещества проявили различное действие: умеренную биоцидную активность по отношению к ассоциации морских бактерий продемонстрировали соединения MSb_2F_7

(M = K, Rb, Cs, NH₄, Tl), MSbF₄ (M = Na, Rb, Cs, NH₄) и M₂SbF₅ (M = K, Tl); соединения KSbF₄ и M₂SbF₅ (M = Na, Rb, Cs, NH₄), напротив, стимулировали рост колоний некоторых бактерий, виды которых не идентифицировали.

Фторидные комплексы сурьмы(III) с аланином и валином не оказали значимого эффекта на развитие ассоциации морских бактерий. По-видимому, данные соединения не включаются в клеточный метаболизм тест-объектов [25].

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на патогенные микроорганизмы

Антимикробную активность соединений трифторида сурьмы с аминокислотами глицином, валином и серином, тетрафтороантимоната(III) калия и трифторида сурьмы определяли методом диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект [26, 27]. В качестве тестовых культур использовались типовые штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий и дрожжей: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*.

По отношению к трем штаммам бактерий (*E. coli*, *Ps. aeruginosa*, *B. subtilis*) явно выраженную биоцидную активность проявили комплексные соединения трифторида сурьмы с глицином, валином и серином при концентрации водного раствора 0,01 M; по отношению к дрожжевым микроорганизмам *C. albicans* глициновый и сериновый комплексы – умеренную; на штамм золотистого стафилококка ни один комплекс токсического влияния не оказал. При десятикратном разбавлении растворов наблюдается явная дифференциация веществ по их действию на микроорганизмы. Так, ингибирующий эффект глицинового и валинового комплексов, производимый на штаммы *E. coli* и *B. subtilis*, сохраняется либо ослабляется, а серинового – совсем не проявляется. По-другому понижение концентрации соединений влияет на штамм *Ps. aeruginosa*: токсическое действие валинового и серинового комплексов не уменьшается, а глицинового – исчезает. Известно, что биологическое действие вещества зависит как от его природы (катиона), так и концентрации.

В качестве веществ сравнения в эксперимент были включены трифторид сурьмы и тетрафтороантимонат(III) калия, о влиянии которых на морской бактериоценоз и опухолевые клетки K562 (клеточная линия эритромиелолейкоза человека) сообщалось в работах [24, 28]. Трехфтористая сурьма в обоих случаях проявила только ингибирующие свойства, действие же комплексного тетрафтороантимоната(III) калия в зависимости от концентрации может быть токсическим или, напротив, стимулирующим. По отношению к патогенным микроорганизмам *E. coli*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* поведение SbF₃ и KSbF₄ при низкой концентрации тоже различно.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на водоросль *Ulva fenestrata*

Биологическое действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) состава MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) и исходных для синтеза трехоксида сурьмы, фторидов щелочных металлов и сурьмы(III) по отношению к водоросли *U. fenestrata* из фитобентосного сообщества бухты Патрокл (залив Петра Великого, Японское море) оценивали по влиянию испытуемых веществ на процессы фотосинтеза и дыхания растения [24, 25]. Результаты определения растворенного кислорода в морской воде аквариума с водорослями показали, что из группы простых веществ наиболее сильный альгицидный эффект оказывает фторид цезия, а наименьший – Sb_2O_3 (рис. 1).

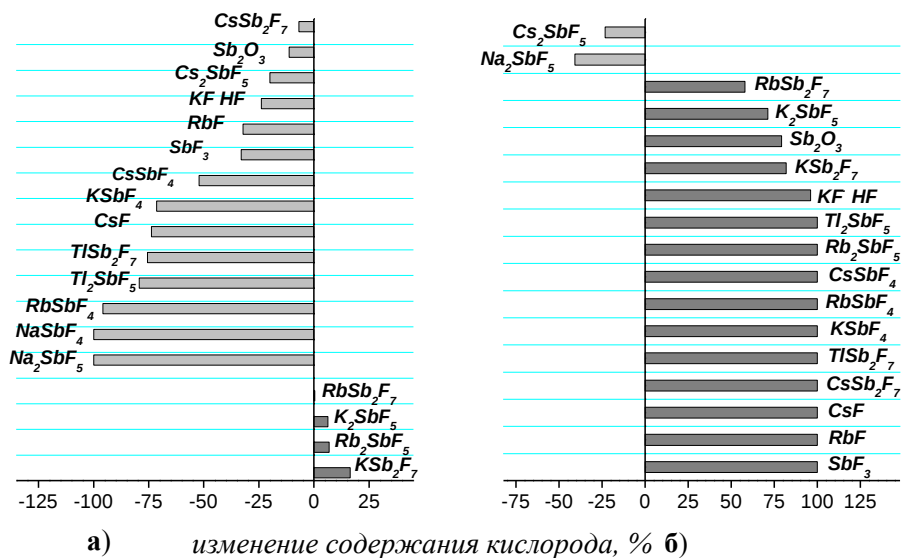


Рис. 1. Влияние фторидов щелочных металлов, оксида, фторида сурьмы(III) и комплексных фтороантимонатов(III) на процессы фотосинтеза (а) и дыхания (б) водоросли *U. fenestrata*

Комплексные фторидные соединения MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Tl}$), MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{Tl}$), MF ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), SbF_3 и Sb_2O_3 ингибируют процесс фотосинтеза водоросли; альгицидный эффект зависит от состава комплекса и может увеличиваться или, наоборот, ослабляться по сравнению с исходными для их синтеза простыми соединениями. Так, например, интенсивность действия всех трех фторокомплексов сурьмы(III) с катионом Cs^+ меньше, чем CsF . Ряд токсичности для этих комплексов в сравнении с простыми соединениями выглядит следующим образом: $\text{CsF} > \text{CsSbF}_4 > \text{SbF}_3 > \text{Cs}_2\text{SbF}_5 > \text{CsSb}_2\text{F}_7$. В то же время процесс фотосинтеза водоросли под влиянием RbSbF_4 угнетается в большей степени, чем в присутствии RbF .

Четыре фторидных комплекса сурьмы(III) состава MSb_2F_7 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) стимулируют фотосинтез, наибольшее активизирующее действие оказывает KSb_2F_7 .

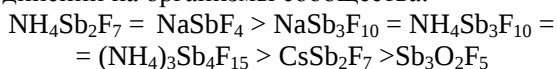
Процесс дыхания водоросли *U. fenestrata* также изменяется в зависимости от природы присутствующего в аквариуме вещества (см. рис. 1). В группе простых соединений наименьший эффект оказывает трехокись сурьмы, а в группе фторидных комплексных соединений – RbSb_2F_7 . Токсическое действие, проявляющееся в угнетении функции дыхания растения, обнаруживают только два фторидных комплекса сурьмы(III): M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$). Эти же соединения угнетают и процесс фотосинтеза. При этом соединение с катионом натрия более токсично на свету, с катионом цезия – в темноте. Остальные вещества, как простые, так и комплексные, вызывающие подавление функции выделения кислорода в процессе фотосинтеза, являются веществами, стимулирующими процесс дыхания водоросли.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на процесс макрообрастания

Биообрастание создает целый ряд проблем при эксплуатации судов и металлоконструкций в морской воде. Вещества, обладающие ингибирующим жизнедеятельность морских микро- и макроорганизмов действием, могут представлять интерес для разработчиков противообрастающих паст или красок. В связи с предположением наличия у фторидных комплексных соединений сурьмы(III) противообрастающих свойств было исследовано действие ряда фтороантимонатов(III) состава $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$, MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Ti}$) по отношению к морским обрастателям. Натурные испытания проводили на стендах, установленных в бухте Федорова (залив Петра Великого, Японское море), как описано в [25].

Динамику оседания организмов макрообрастания на пластины с покрытиями, содержащими в качестве добавок испытываемые фторидные комплексы сурьмы(III), наблюдали в летне-осенний (июнь–октябрь) сезон 2002 г. Водоросли в составе обрастания пластин не обнаружены. В сообществах обрастателей было зарегистрировано три вида животных: усоногие раки *Balanus improvisus*, трубчатые черви *Hydroides ezoensis*, корковые мшанки *Conopeum seurati*. Соотношение видов, оседающих на поверхность пластин с испытываемыми веществами, различалось: комплексные соединения, по-видимому, проявляли избирательную биоцидность по отношению к живым организмам. Наиболее токсичными по отношению к заселяющимся видам оказались комплексные соединения состава $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4$), MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и NaSbF_4 .

При оценке биомассы обрастания в сравнении с контрольными образцами покрытий без добавок можно построить ряд по силе влияния различных соединений на организмы сообщества:



Поверхность образцов с добавками гептафтородиантимонатов(III) рубидия и цезия оставалась незаселенной в течение 30 и 45 дней соответственно; по истечении периода наблюдения на пластинах были обнаружены единичные особи баянусов и трубчатых червей.

Образцы с добавками гептафтородиантимоната(III) аммония и тетрафтороантимоната(III) натрия, наоборот, в начальном периоде экспозиции были заселены баянусами совместно с трубчатыми червями, но постепенно количество особей на пластинах сокращалось, и при последнем осмотре зафиксировано незаселенное состояние обеих поверхностей. Для вида *Balanus improvisus*, являющегося доминирующим видом обрастания с растянутым периодом оседания, по-видимому, наиболее токсичными оказались $\text{Sb}_3\text{F}_2\text{O}_5$, $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$, а также MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и NaSbF_4 . На корковые мшанки *Conopeum seurati* токсическое действие оказали все исследуемые вещества, за исключением M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$). По отношению к трубчатому червю *Hydroides ezoensis* биоцидное влияние проявили только $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ и NaSbF_4 .

На основании полученных данных координационные соединения сурьмы(III) состава $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, NaSbF_4 , $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и CsSb_2F_7 можно рассматривать в качестве перспективных компонентов для разработки противообрастающих покрытий.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на эмбрионы морского ежа Strongylocentrotus intermedius

Исследование биологического действия комплексных соединений MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$), MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$); M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) и трифторида сурьмы на эмбриогенез морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* (бухта Троица, залив Петра Великого, Японское море), проведенное авторами [28–30] в осенние сезоны (сентябрь) 1999 и 2002 гг., выявило наличие у них токсических свойств по отношению к тест-объекту.

Установлено, что все соединения, взятые в концентрациях водных растворов $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ М, в начале опыта останавливали развитие нормально оплодотворенных клеток морского ежа, а затем вызывали гибель эмбрионов. Исключение составило соединение NaSbF_4 (концентрация $1 \cdot 10^{-5}$ М), в присутствии которого через 90 мин с момента оплодотворения обнаруживалось первое деление дробления клетки. Наблюдалась зависимость степени токсичности от состава вещества, а в ряду однотипных комплексных соединений сурьмы(III) – от природы внешнесферного катиона.

Действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха К562

Изучение цитостатического действия комплексных фторидных соединений сурьмы(III) состава MSb_2F_7 , MSbF_4 и M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$,

NH₄, Tl) в сравнении с действием простых фторидов одновалентных металлов и аммония на опухолевые клетки K562 (клеточная линия эритромиелолейкоза человека) проводили радиометрическим методом [28–30]. Результаты исследования показали, что простые фториды щелочных металлов и аммония в области низких концентраций водных растворов 10^{-5} – 10^{-2} М обладают стимулирующим жизнедеятельность опухолевых клеток эффектом, величина которого зависит от природы катиона и концентрации. При увеличении концентрации растворов до 10^{-1} М они демонстрируют токсическое действие, вызывая почти стопроцентную гибель опухолевых клеток. Трехфтористая сурьма SbF₃ в исследованном интервале концентраций ($6,25 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} М) проявляет только ингибирующие свойства, возрастающие с увеличением концентрации раствора. Практически полная гибель опухолевых клеток достигается при более низкой концентрации вещества (10^{-3} М) по сравнению с растворами MF.

Все комплексные тетрафтороантимонаты(III) продемонстрировали одинаковую тенденцию действия на опухолевые клетки: при концентрациях растворов ниже $1,1 \cdot 10^{-4}$ М соединения не только не токсичны, но и стимулируют развитие клеток, а при концентрациях выше $2 \cdot 10^{-4}$ М все вещества этого состава вызывают гибель свыше 50% клеток. Соединения M₂SbF₅ в диапазоне концентраций растворов $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ М так же, как и комплексные фториды состава MSbF₄, стимулируют рост клеток, причем раствор комплекса с катионом аммония ($2,5 \cdot 10^{-5}$ М) вызывает трехкратное его увеличение. В области концентраций растворов выше $2 \cdot 10^{-4}$ М все комплексные пентафтороантимонаты(III) проявляют токсическое действие. Гибель более 90% опухолевых клеток наблюдается при действии на них растворов с концентрацией вещества $5,0$ – $7,5 \cdot 10^{-4}$ М.

Гептафтородиантимонаты(III) цезия и таллия и NaSb₃F₁₀ проявляют ингибирующее действие и вызывают гибель 50% клеток при концентрациях выше $6,25 \cdot 10^{-5}$ М. Соединения с катионами рубидия и аммония подавляют развитие опухолевых клеток при более высоких концентрациях – выше 10^{-4} М, а при 10^{-3} М все вышеперечисленные соединения вызывают практически стопроцентную гибель опухолевых клеток. Стимулирующее действие на опухолевые клетки при концентрациях растворов ниже 10^{-4} М оказывают гептафтородиантимонаты(III) рубидия и аммония.

На диаграмме (рис. 2) показаны концентрации образцов, при которых общее количество опухолевых клеток в пробе сокращается на 50% относительно контроля (ЛК₅₀).

Полученные данные свидетельствуют о том, что все водные растворы фторидных комплексных соединений сурьмы(III) оказывают действие на опухолевые клетки K562, сила которого зависит от состава и концентрации вещества. Токсичность комплексных соединений сурьмы(III) выше, чем простых фторидов щелочных металлов и аммония, и, как правило, ниже SbF₃, за исключением NaSb₃F₁₀ и MSb₂F₇ (M = K, Cs), проявивших наибольшую токсичность.

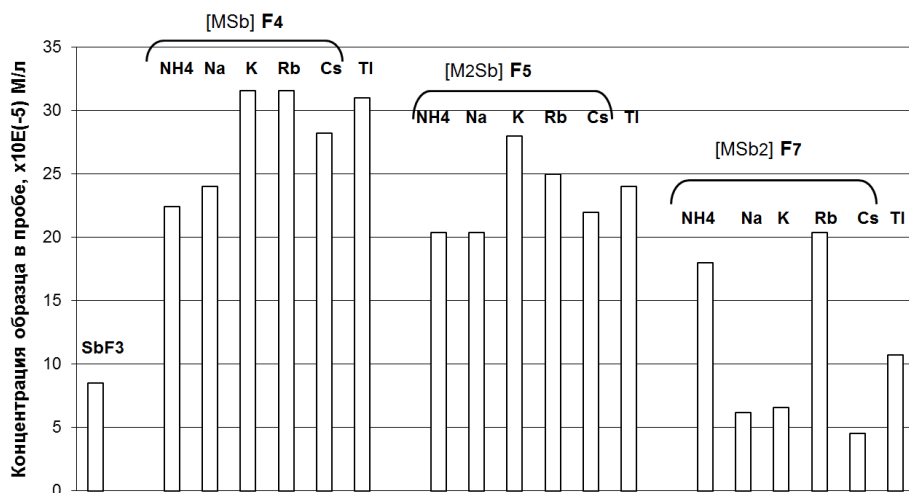


Рис. 2. Концентрация образцов, при которых подавляется 50% клеток крови K562 в пробе

В однотипных по составу группах фторидных комплексов сурьмы(III) наблюдается зависимость токсичности от природы катиона, за исключением соединений с NH_4^+ : все фтороантимонаты(III) аммония проявляют одинаковое действие.

Закключение

Скрининг влияния комплексных фторидов сурьмы(III) на различные биологические тест-объекты (микробиологические культуры, морские водоросли, эмбрионы морских ежей, морские обрастатели, опухолевые клетки) показал наличие как токсического, так и стимулирующего жизнедеятельность организмов эффекта в зависимости от природы вещества.

Степень влияния одного и того же по составу соединения разная в зависимости от биологического объекта. Полученные данные расширяют знания о свойствах комплексных фтороантимонатов(III) и могут быть полезными для создания функциональных материалов с заданными свойствами.

Литература

1. Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Смирнова О.К. Сурьма в почвообразующих горных породах и почвах Шерловогорского рудного района (Восточное Забайкалье) // Вестник Забайкальского государственного университета. 2013. Т. 3. С. 30–38.
2. Власов П.А. Закономерности распределения сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донбасса // Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности: материалы I Междунар. науч. конф. / под общ. ред. С.В. Беспаловой. Донецк: Донецкий нац. ун-т, 2016. С. 308–311.
3. Epov M.I., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Karin Yu.G., Saeva O.P. Analysis of mine waste by geochemical and geophysical methods (a case study of the mine tailing dump of

- the Salair ore-processing plant) // *Geology and geophysics*. 2017. Vol. 58, № 12. P. 1543–1552.
4. Егорова Г.И., Александрова И.В., Егоров А.Н. Отходы нефтехимических производств / ТюмГНГУ. Тюмень, 2014. С. 48–52.
 5. Крылов Д.А. Воздействие микроэлементов от угольных ТЭС на окружающую среду и здоровье людей // *Энергия: экономика, техника, экология*. 2012. № 8. С. 9–16.
 6. Егорова О.С., Гоголь Э.В., Шипилова Р.Р., Тунакова Ю.А. Воздействие передвижных источников на качество атмосферного воздуха городов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 19. С. 71–74.
 7. Шевченко В.П., Филиппов Д.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л. Содержание тяжелых металлов в сфагновых мхах Вологодской области // *Современные проблемы науки и образования*. 2011. № 4. С. 51–58.
 8. Шевченко В.П., Стародымова Д.П., Кутенков С.А., Виноградова А.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л., Иванова Ю.А., Филиппов А.С. Содержание тяжелых металлов в кустистых эпифитных лишайниках Карелии как индикатор атмосферного переноса загрязняющих веществ // *Современные проблемы науки и образования*. 2011. № 3. С. 42–49.
 9. Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic // *The Science of the Total Environment*. 2003. V. 306. P. 11–25.
 10. Шевченко В.П., Лисицын А.П., Штайн Р., Горюнова Н.В., Кловиткин А.А., Кравчишина М.Д., Кривс М., Новигатский А.Н., Соколов В.Т., Филиппов А.С., Хаас Х. Распределение и состав нерастворимых частиц в снеге Арктики // *Проблемы Арктики и Антарктики*. 2007. № 75. С. 106–118.
 11. Мейсурова А.Ф. Содержание металлов в пробах воды из реки Тверца (Тверская область) // *Вестник Тверского государственного университета. Сер. Биология и экология*. 2016. № 4. С. 329–339.
 12. Кубатбеков Т.С., Айтматов М.Б., Ибраимакунов М. Сурьма в природно-техногенных условиях биосферы: вода, почва, растения // *Вестник РУДН. Сер. Агрономия и животноводство*. 2012. № 4. С. 56–60.
 13. Шерматов С.М., Айтматов М.Б., Ибраимакунов М.Т. Содержание тяжелых металлов в продуктах убоя овец естественных и трансформированных агроландшафтов // *Вестник Кыргызского национального аграрного университета им. К.И. Скрябина*. 2014. Т. 30, № 1. С. 93–96.
 14. Турбинский В.В., Бортникова С.Б. О соотношении мышьяка и сурьмы в биогеохимических провинциях как факторов риска здоровью // *Анализ риска здоровью*. 2018. № 3. С. 136–143.
 15. Shotykh W., Krachler M. Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 1560–1563.
 16. Keogan D.M., Jagoo R.D., Griffith D.M., Oliveira S.S.C., Sengenito L.S., Branquinho M.H., Santos A.L.S., Twamley B. Novel antimony(III) hydroxamic acid complexes as potential anti-leishmanial agents // *Dalton Trans.* 2018. V. 47, № 21. P. 7245–7255.
 17. Чонбашева Ч.К., Сулайманова Ч.Т. Хроническая сурьмяная интоксикация у работников современного производства Кыргызстана // *Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета*. 2014. V. 14, № 5. P. 188–190.
 18. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkouvelis N., Hadjiliadis N. Recent advances on antimony(III/V) compounds with potential activity against tumor cells // *J. Inorg. Biochem.* 2015. V. 153. P. 293–305.
 19. Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkouvelis N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation // *Polyhedron*. 2014. V. 67. P. 89–103.

20. Tiekink E.P.T. Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth // *Biological Chemistry of Antimony and Bismuth* / N. Yang, H. Sun. Chichester : Wiley & Sons, Ltd., 2011. P. 298–302.
21. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manol M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: the effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 58. P. 396–408.
22. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H.A., Bruno G. Synthesis, X-ray studies, electrochemical properties, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of two antimony(III) complexes with dipicolinic acid // *Polyhedron*. 2019. V. 159. P. 239–250.
23. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Бровкина О.В., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) // *Электрохимия*. 2005. Т. 41, № 5. С. 560–572.
24. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В. Исследование биологических свойств фторидных комплексных соединений сурьмы(III) // *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75, № 6. С. 971–975.
25. Ковалева Е.В. Синтез, строение и свойства фторсодержащих соединений сурьмы(III) : дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2004. 132 с.
26. Войт Е.И., Удовенко А.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Беленева И.А., Земнухова Л.А. Структура и свойства молекулярного комплекса фторида сурьмы(III) с γ -глициноном // *Журнал структурной химии*. 2019. Т. 60, № 4. С. 656–665.
27. Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Земнухова Л.А. Синтез, строение и свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2019. (в печати).
28. Zemnukhova L.A., Mamontova V.A. Toxic effects of antimony(III) fluoride compounds on the embryos of sea urchin // *Strongylocentrotus intermedius* and Erlich carcinoma tumor cells : abstracts of papers, XVI Int. Symp. «Fluorine Chemistry». Duram, 2000. P. 1P–2.
29. Мамонтова В.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Токсическое действие фторидных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха и эмбрионы морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* // *Исследовано в России*. 2004. Т. 7. С. 1222–1231.
30. Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Мамонтова В.А., Федорищева Г.А. Противоопухолевый препарат : патент РФ № 2298407, оп. БИ № 13, 10.05.2007.

Информация об авторах:

Ковалева Елена Викторовна, кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии Дальневосточного отделения РАН (Владивосток, Россия). E-mail: ev_kovalyova@mail.ru

Земнухова Людмила Алексеевна, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии Дальневосточного отделения РАН (Владивосток, Россия).

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 28–41. DOI: 10.17223/24135542/13/4

E.V. Kovaleva, L.A. Zemnukhova

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Vladivostok, Russia)

**Ecotoxicological properties of antimony(III)
complex fluoride compounds**

In recent decades, metalloid Sb is sometimes classified as a heavy metal – environmental pollutant, since anthropogenic emission of antimony and its toxicity create

certain environmental problems. However, the increased attention of researchers is directed to the "traditional" heavy metals (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr, As, Mn, Co, Hg, Se), at the same time, the behavior of this pollutant is currently little studied. Specific experimental data on the behavior of antimony(III) coordination compounds with various ligands in biological systems is not enough for ecotoxicological hazard assessment, despite the use of this element-based drug in the treatment of some human diseases. The relevance of this message is due to the lack of systematic information concerning the effect of trivalent antimony compounds on living organisms, and the necessity of generalization of the research results of biological action of antimony(III) fluoride complex compounds, that were obtained in the course of systematic structure and properties study of the complex fluorides of the metals of groups III-V of the Periodic system of chemical elements, carried out in the Laboratory of rare metals chemistry of Institute of Chemistry Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

As test objects for screening studies of the biological effects of complex antimony(III) fluorides were used: associations of marine bacteria, seaweed *Ulva fenestrata*; embryos of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius*. The biocidal effect on pathogenic microorganisms was evaluated against typical strains of gram-positive and gram-negative bacteria and yeast: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*. Cytostatic effect of complex fluoride compounds of antimony(III) was studied in relation to tumor cells K562 (human erythromyeloid leukemia cell line).

The results of screening of biological action of substances show that antimony(III) compounds can both inhibit and stimulate the vital activity of organisms. The degree of influence depends on the nature of the substance and the type of organism.

Key words: antimony(III), fluorides, complexes, biological action.

References

1. Jurgenson G.A., Solodukhina M.A., Smirnova O.K. The Stibium in Soil Formation Rocks and Soils of the Sherlovogorsk Mining District (East Transbaikalie). *Bulletin of ZabSU*. 2013, 3, 30–38.
2. Vlasov P.A. Regularities of the distribution of sulfide elements in coal and coal processing waste of the Donbass. Donetsk Readings 2016. Education, Science and the Challenges of the Present: Proceedings of the I Intern. scientific conf. under the general. ed. S.V. Bepalovoy. Donetsk: Donetsk national Univ., 2016, 308–311.
3. Epov M.I., Yurkevich N.V., Bortnikova S.B., Karin Yu.G., Saeva O.P. Analysis of mine waste by geochemical and geophysical methods (a case study of the mine tailing dump of the Salair ore-processing plant). *Geology and geophysics*. 2017, 58(12), 1543–1552.
4. Egorova G.I., Alexandrova I.V., Egorov A.N. Waste of petrochemical industries; Tsogu: Tyumen, 2014; ss 48–52.
5. Krylov D.A. The impact of trace elements from coal-fired TPPs on the environment and human health. *Energy: economics, technology, ecology*. 2012, 8, 9–16.
6. Egorova O.S., Gogol E.V., Shipilova R.R., Tunakova Yu.A. The impact of mobile sources on urban air quality. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2013, 16, 19, 71–74.
7. Shevchenko V.P., Filippov D.A., Gordeev V.V., Demina L.L. Contents Of Heavy Metals In Sphagnum Mosses Of Vologda Region. *Modern problems of science and education*. 2011, 4, 51–58.
8. Shevchenko V.P., Starodymova D.P., Kutenkov S.A., Vinogradova A.A., Gordeev V.V., Demina L.L., Ivanova Yu.A., Filippov A.S. Contents Of Heavy Metals In Fruticose Epiphytic Lichens Of Karelia As Indicator Of Atmospheric Transport Of Pollutants. *Modern problems of science and education*. 2011, 3, 42–49.

9. Shevchenko V., Lisitzin A., Vinogradova A., Stein R. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. *The Science of the Total Environment*. 2003, 306, 11–25.
10. Shevchenko V.P., Lisitsyn A.P., Stein R., Goryunova N.V., Klyuvitkin A.A., Kravchishina M.D., Krives M., Novigatsky A.N., Sokolov V.T., Filippov A.S., Haas H. Distribution And Composition Of Particulate Matter In The Arctic Snow. *Problems Of the Arctic and Antarctic*. 2007, 75, 106–118.
11. Meysurova A.F. Metal Pollutants in the Waters of Tvertsa River (Tver Region, Russia). *Bulletin of TvSU. Series "Biology and Ecology"*. 2016, 4, 329–339.
12. Kubatbekov T.S., Aitmatov M.B., Ibraimkunov M. Antimony In Natural-Technogenic Conditions Of The Biosphere: Water, Soils, Plants. *Bulletin of RUDN University, a series of Agronomy and livestock*. 2012, 4, 56–60.
13. Shermatov S.M., Aitmatov M.B., Ibraimkunov M.T. The content of heavy metals in the products of slaughter of sheep of natural and transformed agrolandscapes. *Bulletin of the Kyrgyz National Agrarian University. K.I. Scriabin*. 2014, 30(1), 93–96.
14. Turbinsky V.V., Bortnikova S.B. Proportions Of Arsenic And Antimony In Biogeochemical Provinces As Health Risk Factors. *Health Risk Analysis*. 2018, 3, 136–143.
15. Shotyk W., Krachler M. Contamination of Bottled Waters with Antimony Leaching from Polyethylene Terephthalate (PET) Increases upon Storage. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1560–1563.
16. Keogan D.M., Jagoo R.D., Griffith D.M., Oliveira S.S.C.; Sangenito L.S., Branquinha M.H., Santos A.L.S., Twamley B. Novel antimony(III) hydroxamic acid complexes as potential anti-leishmanial agents. *Dalton trans.* 2018, 47, 21, 7245–7255.
17. Chonbasheva Ch.K., Sulaimanova C.T. Chronic Antimony Poisoning Among Workers Of The Recent Manufacture In Kyrgyzstan. *Bulletin of KRSU*. 2014, 14, 5, 188–190.
18. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Hadjiliadis N. Recent advances on antimony(III / V) compounds with potential activity against tumor cells. *J. Inorg. Biochem.* 2015, 153, 293–305.
19. Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation. *Polyhedron*. 2014, 67, 89–103.
20. Tiekink E.P.T. *Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth in Yang N., Sun H. Biological Chemistry of Antimony and Bismuth*. Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2011, 298–302.
21. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manol M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: The effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity. *Mater. Sci. Eng. C*. 2016, 58, 396–408.
22. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H.A., Bruno G. Synthesis, X-ray studies, electrochemical properties, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of two antimony(III) complexes with dipicolinic acid. *Polyhedron*. 2019, 159, 239–250.
23. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Brovkina O.V., Zemnukhova L.A., Sergienko V.I. Superionic conductivity in antimony(III) complex fluorides. *Electrochemistry*. 2005, 41(5), 560–572.
24. Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A., Nikitin V.M., Koryakova M.D., Speshneva N.V. Investigation of biological properties of antimony(III) fluoride complex compounds. *Zhurn. applied chemistry*. 2002, 75(6), 971–975.
25. Kovaleva E.V. Synthesis, structure and properties of fluorine-containing antimony(III) compounds: dis. ... cand. chem. sciences. Vladivostok, 2004, 132 p.
26. Voit E.I., Udovenko A.A., Kovaleva E. V., Makarenko N.V., Beleneva I.A., Zemnukhova L.A. Structure and properties of the molecular complex of antimony(III) fluoride with γ -glycine. *Zhurnal Strukturnoi Khimi*. 2019, 60(4), 656–665.

27. Kovaleva E.V., Makarenko N.V., Udovenko A.A., Zemnukhova L.A. Synthesis, structure and properties of antimony(III) fluoride complexes with amino acids. *Bulletin of the Far East*. 2019 (in print).
28. Zemnukhova L.A., Mamontova V.A. Toxical effects of antimony(III) fluoride compounds on the embryos of sea urchin. *Strongylocentrotus intermedius* and *Erlich carcinoma tumor cells*. Abstracts of Papers, XVI Int. Symp “Fluorine Chemistry”: Duram (United Kingdom), 2000, 1–2.
29. Mamontova V.A., Zemnukhova L.A., Kovaleva E.V. Toxical effect of antimony(III) fluoride compounds on the Erlich carcinoma tumor cells and embryos of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius*. *Investigated in Russia*. 2004, 7, 1222–1231.
30. Zemnukhova L.A., Kovaleva E.V., Mamontova V.A., Fedorishcheva G.A. - Anticancer drug. *Patent of the Russian Federation*. 2298407, op. BI No. 13, 05/10/2007.

Information about the authors:

Kovaleva Elena, Candidate of Chemical Sciences, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS (Vladivostok, Russia). E-mail: ev_kovalyova@mail.ru

Zemnukhova Lyudmila, Doctor of Chemistry, Professor, Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS (Vladivostok, Russia).

УДК 661.028:54-482
DOI: 10.17223/24135542/13/5

Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет (г. Уфа, Россия)

Новые пути получения и области применения реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов, созданных при поддержке региональных программ РФФИ

Приводятся сведения о региональных молодежных проектах, реализуемых Уфимским государственным нефтяным техническим университетом при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по направлению химия. Подробно изложена информация о научных стажировках молодых ученых (аспирантов) университета в ведущие высшие учебные заведения Российской Федерации. Описываются научные результаты, полученные в ходе выполнения грантов.

Ключевые слова: реактивы, реагенты, малотоннажные продукты, научные стажировки, нефтехимическое сырье.

Для ТЭК и АПК Башкортостана и РФ в целом важными и актуальными являются разработка и создание реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов (ингибиторы коррозии, растворители, ПАВ, присадки, пластификаторы, гербициды, инсектициды и др.), замещающих импортные образцы и материалы.

Для решения этих задач в нашем опорном вузе – Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ) – ведутся комплексные фундаментальные и поисковые исследования, направленные на полное квалифицированное использование отечественного нефтехимического сырья.

К этим работам на конкурсной основе был привлечен старший преподаватель кафедры «Химия, химические процессы и технологии» Тольяттинского государственного университета В.В. Бекин. Стажировка по программе РФФИ «Мобильность» (мол_нр) № 15-33-50471 осуществлялась в 2015 г., срок стажировки составил 4 месяца (научный руководитель д-р хим. наук, профессор С.С. Злотский). В результате были усовершенствованы методы и технологии получения линейных и циклических ацеталей из замещенных фенолов и пирокатехинов [1]. Осуществлен синтез новых полифункциональных бензо-1,3- и 1,4-диоксациклоалканов (рис. 1).

Были найдены пути замещения эндо- и экзоциклических атомов хлора в нефтехимических соединениях-платформах – алкил-, хлоралкил-, арил- и алкенил-гем-дихлорциклопропанах. Впервые получены соединения,

в молекулах которых содержатся циклоацетальный и гем-дихлорциклопропановый фрагменты.

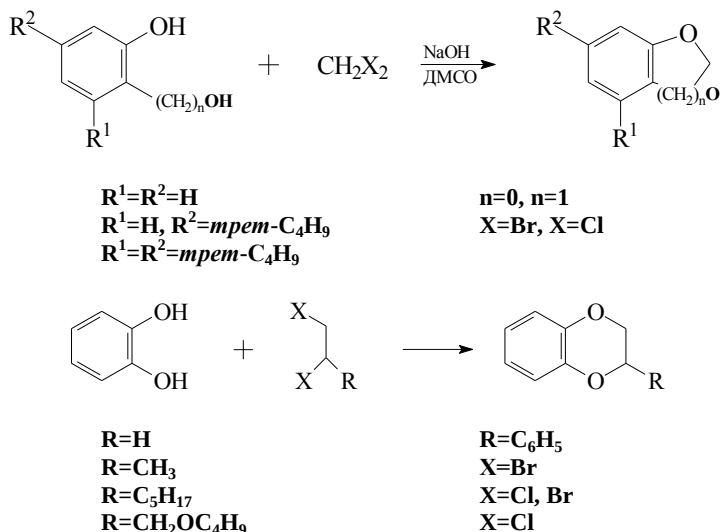


Рис. 1. Синтез новых полифункциональных бензо-1,3- и 1,4-диоксациклоалканов

Обнаружена высокая эффективность использования микроволнового излучения для стимулирования процессов, приводящих к замещенным циклическим ацеталам и гем-дихлорциклопропанам. Оценена гербицидная активность синтезированных соединений. Установлено, что 2-(*trans*-3-хлораллилокси)фенол проявляет гербицидную активность на посевах подсолнечника и пшеницы, уступая в 1,5–2 раза известному и используемому на практике гербициду Октапон-экстра. Отмечена ростостимулирующая активность 2-(2-хлор-аллилокси)фенола и 2-(*cis*-3-хлораллилокси)фенола по отношению к семенам подсолнечника и пшеницы, что представляет интерес в плане их практического использования в качестве регуляторов роста растений.

Широкий круг новых реагентов, тормозящих процессы разрушения конструкционных сталей (электрохимическая коррозия, механохимическая коррозия, сероводородная коррозия, биокоррозия), был получен в ходе стажировки ассистента кафедры «Химия, химические процессы и технологии» Тольяттинского государственного университета Е.В. Сухоносковой [2]. Стажировка по программе РФФИ «Мобильность» № 16-33-50155 осуществлялась в 2016 г., срок стажировки составил 4 месяца (научный руководитель д-р хим. наук, профессор С.С. Злотский). В качестве исходных соединений были использованы базовые нефтехимические соединения-платформы – хлорметил- и оксиметилциклопропаны и 1,3-диоксацикланы. В результате алкилирования СН-кислот хлорметилциклопропанами и хлорметил-1,3-диоксацикланами получены новые ди- и моноэфиры, содержащие соответственно карбо- и гетероциклические фрагменты (рис. 2).

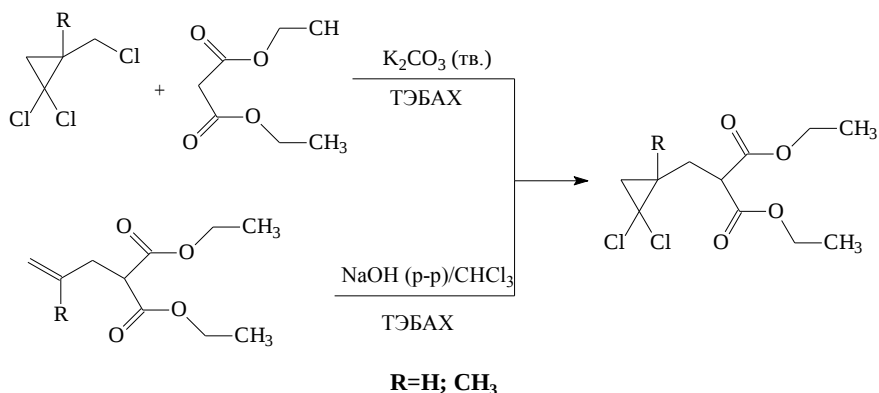


Рис. 2. Получение новых ди- и моноэфиров, содержащих соответственно карбо- и гетероциклические фрагменты

На примере *цис*-1,4-дихлорбутена-2 было установлено, что в продуктах СН-алкилирования одновременно присутствуют цикlopентеновые и циклопропановые структуры (рис. 3).

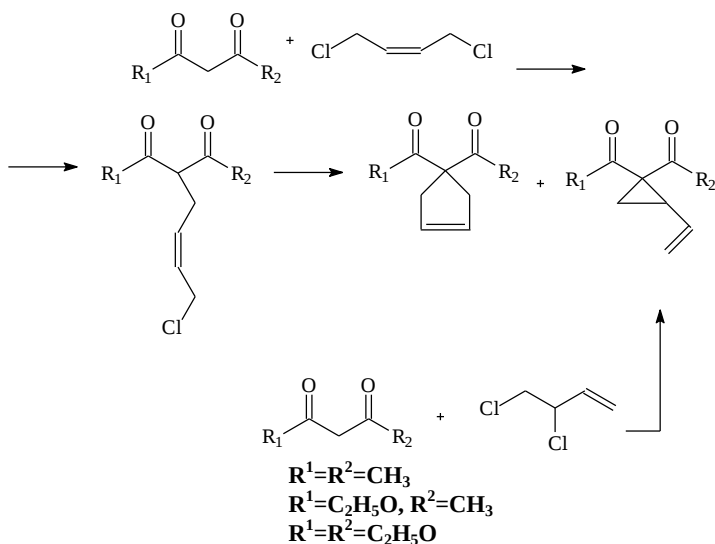


Рис. 3. Одновременное присутствие цикlopентеновых и циклопропановых структур в продуктах СН-алкилирования

Образование последних доказано встречным синтезом. Предложен механизм их образования, включающий перегруппировку промежуточного аллильного катиона.

Осуществлен малостадийный синтез полифункциональных барбитуратов, обладающих высокой биологической активностью и перспективных в плане получения на их основе ингибиторов окисления биомолекул (рис. 4).

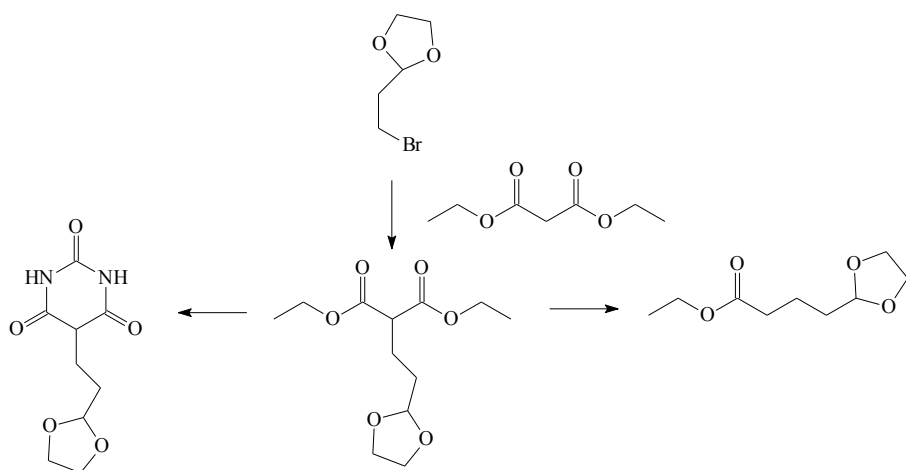


Рис. 4. Малостадийный синтез полифункциональных барбитуратов с высокой биологической активностью

На втором этапе исследований было осуществлено N-алкилирование первичных и вторичных аминов 4-хлорметил-1,3-диоксоланом и гем-дихлорциклопропаном. Различные первичные амины были успешно вовлечены в реакцию с хлорметил-гем-дихлорциклопропаном и 4-хлорметил-1,3-диоксоланом, в результате с количественным выходом получены соответствующие вторичные амины (рис. 5).

В изученных условиях практически полностью исключалось исчерпывающее N-алкилирование и образование четвертичных солей. Синтезированные втор.-амины оказались весьма реакционноспособными и были количественно переведены в третичные структуры.

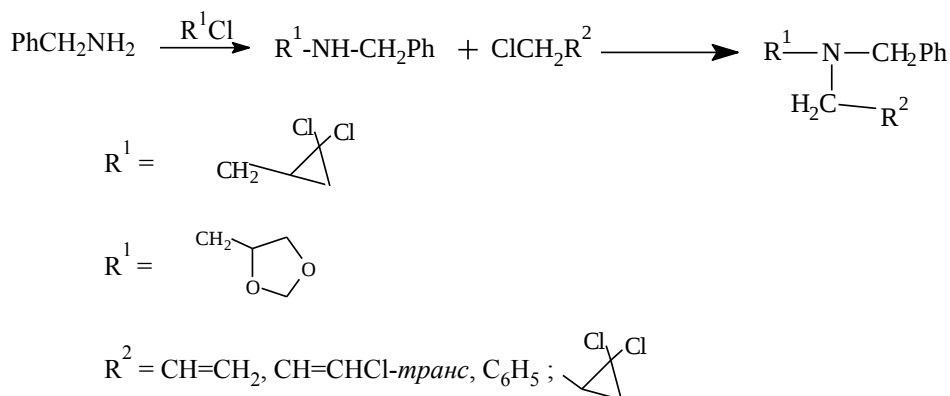


Рис. 5. N-алкилирование первичных и вторичных аминов 4-хлорметил-1,3-диоксоланом и гем-дихлорциклопропаном

На основе оксиметил-1,3-диоксациклоалканов были получены различные сложные эфиры и уретаны. В частности, производные арилоксиуксусных

кислот проявили высокую гербицидную и рострегулирующую активность. Соответствующие фениловые и аллиловые эфиры были использованы в синтезе замещенных диолов и их производных, обладающих высокой противомикробной и противогрибковой активностью.

Это направление исследований получило свое развитие в работах стажера кафедры «Общая химия», научного сотрудника лаборатории базовых масел отдела масел ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (ПАО «СвНИИ НП») И.А. Куликовой. Стажировка по программе РФФИ «Мобильность» № 16-33-50267 осуществлялась в 2016 г., срок стажировки составил 2 месяца (научный руководитель канд. хим. наук Н.Н. Михайлова). Полученные эфиры и диэфиры при их добавлении к гидравлическим минеральным маслам увеличивали скорость фильтрации в условиях обводнения и улучшали противоизносные свойства [3]. Получены данные позволяющие прогнозировать эксплуатационные характеристики масел, содержащих циклические ацетали.

Работа М.Д. Ибрагимовой (ассистент кафедры «Химическая технология нефти и газа» Грозненского государственного нефтяного технического университета) в рамках стажировки по программе РФФИ «Мобильность» № 15-33-50126 в 2015 г. (научный руководитель д-р хим. наук, профессор Р.М. Султанова) позволила углубить и расширить известные представления о внедрении алкоксикарбонилкарбенов по связям углерод-гетероатом [4]. В реакции диазометана с 1,3-диоксацикланами были количественно получены соответствующие производные 1,4-диоксанкарбоновых кислот (рис. 6).

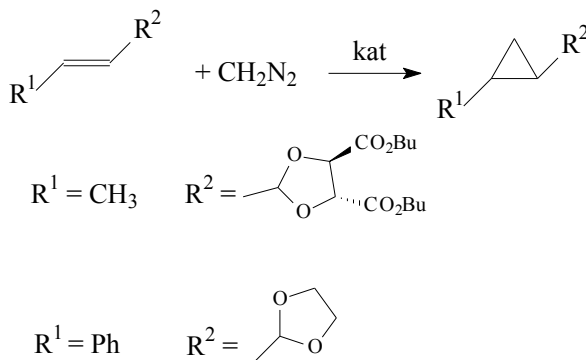


Рис. 6. Получение производных 1,4-диоксанкарбоновых кислот

Подобраны металлокомплексные катализаторы, обеспечивающие высокую регио- и стереоселективность процесса.

В случае 1,3-оксатиолонов промежуточный илид образуется координацией карбена с атомом серы. Это позволяет селективно синтезировать требуемые замещенные 1,4-оксатианы (рис. 7).

Для получения соединений в молекулах которых сочетаются карбо- и гетероциклы пригодным оказалось дихлоркарбенирование 2-винил- и 4-оксиметил-1,3-диоксацикланов. Для полученных гетероциклов характерна высокая противомикробная и противогрибковая активность.

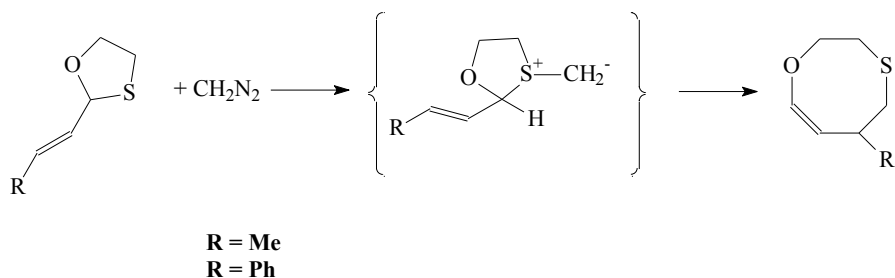


Рис. 7. Синтез замещенных 1,4-оксатианов

В повышении квалификации научных работников нашего опорного вуза – УГНТУ – существенную помощь оказывают поддержанные РФФИ стажировки молодых научных сотрудников в ведущих научных отечественных исследовательских центрах.

Под руководством д-ра хим. наук, профессора Санкт-Петербургского государственного университета А.В. Васильева аспирант УГНТУ Г.Н. Сахабутдинова выполнила комплексную работу по получению реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов из 5-оксиметилфурфуrolа [5] (стажировка по программе РФФИ «Мобильность» № 17-303-50017 осуществлялась в 2017–2018 гг., срок стажировки составил 5 месяцев). В ходе работы было изучено превращение «соединения-платформы» 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ) с этиленгликолем и глицерином в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов (рис. 8).

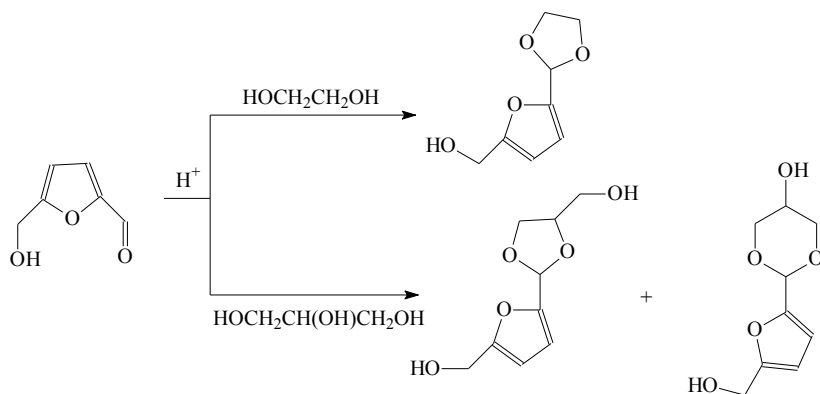


Рис. 8. Превращение «соединения-платформы» 5-ГМФ с этиленгликолем и глицерином в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов

Показано, что при взаимодействии 5-ГМФ с этиленгликолем образуется соответствующий циклический ацеталь. Установлено, что реакция глицерина и 5-ГМФ протекает с образованием пяти- и шестизвенных изомеров в соотношении 6 : 4. Восстановлением 5-ГМФ с борогидридом натрия получен 2,5-диоксиметилфуран, который при нагревании с хлористым тиоилом дает 2,5-дихлорметилфуран. Установлено, что взаимодействие

2,5-дихлорметилфурана с избытком метилата натрия (реакция Вильямсона) привело к образованию соответствующего продукта – 2,5-диметоксиметилфурана. Показано, что при алкилировании бензолом 5-ГМФ в присутствии трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ селективно образуется 5-бензил-2-формилфуран. Восстановлением карбонильной группы 5-бензил-2-формилфурана до гидроксильной был получен с количественным выходом 2-гидроксиметил-5-бензилфуран. Разработан новый метод получения 2,5-дибензилфурана в присутствии кислотных активаторов. Исследовано взаимодействие этил-2-диазо-3-оксобутаноата со спиртами под действием трифлата меди(II), приводящее к получению этил- α -алкокси-3-оксобутаноатов. Ряд полученных соединений прошел первичное тестирование на биологическую активность, обнаружены соединения-лидеры, обладающие противовоспалительными свойствами на уровне лучших мировых эталонов.

Аспиранту УГНТУ А.В. Байбуртли РФФИ в 2017 г. предоставил возможность пройти стажировку в течение 5 месяцев в Ярославском государственном университете им. П.Г. Демидова под руководством д-ра хим. наук, профессора Е.М. Плисса. Тема стажировки – «Экспериментальные и расчетные методы изучения термоокислительных превращений непредельных органических и биоорганических соединений». В ходе стажировки были проведены физико-химическое изучение и моделирование цепных процессов термоокислительной деструкции органических и биоорганических непредельных соединений на примере мономера 1,1-дихлор-2-винил-2-метилциклопропана (ДХВМЦ) и его полимера. Окисление мономера и полимера (в растворе) проведено с помощью автоматизированной манометрической установки с постоянным регулированием давления кислорода (УМД) и компьютерной регистрацией кинетики процесса. Установлена кинетическая схема процесса и выявлен механизм окисления. Получен параметр окисляемости: отношение константы продолжения цепи к корню квадратному из скорости обрыва цепи. Установлено, что основным продуктом окисления является полипероксид. При окислительной деструкции образуются концевые гидропероксидные фрагменты. Для нового ингибитора – окси-3,5-диметиланилина ($\text{N(PhOH)}_2\text{Co}$) – показано, что в начальный период процесса он действует как эффективный ингибитор окисления, а затем как катализатор.

Литература

1. Бекин В.В., Богомазова А.А., Злотский С.С. Современная химия бензо-1,3- и 1,4-диоксациклоалканов // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22, № 3. С. 27–30.
2. Сухонослова Е.В., Злотский С.С., Чанышев Р.Р. Функционализация и трансформация хлор- и оксиметил-гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов с целью получения новых реактивов, реагентов, малотоннажных продуктов // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24, № 1. С. 7–11.
3. Куликова И.А., Михайлова Н.Н., Валиев В.Ф., Богомазова А.А. Производные циклических ацеталей и циклопропанов как компоненты антиокислительных присадок к маслам и полимерам // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24, № 1. С. 40–43.

4. Ибрагимова М.Д., Михайлова Н.Н., Султанова Р.М. Диазосоединения в синтезе полифункциональных кислородсодержащих гетероциклических соединений // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22, № 3. С. 53–57.
5. Васильев А.В., Сахабутдинова Г.Н. Синтез и превращения некоторых пяти- и шестичленных гетероциклов в сильных кислотах // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25, № 1. С. 5–12.

Информация об авторах:

Михайлова Наталья Николаевна, кандидат химических наук, доцент Уфимского государственного нефтяного технического университета (г. Уфа, Россия). E-mail: ximik2008@mail.ru

Злотский Семен Соломонович, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета (г. Уфа, Россия).

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 42–50. DOI: 10.17223/24135542/13/5

N.N. Mikhailova, S.S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University (Ufa, Russia)

New ways of obtaining and use of reagents and low-tonnage products created with the support of regional programs of the RFBR

The article provides information about regional youth projects implemented by the Ufa State Petroleum Technological University with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the field of Chemistry. The scientific results obtained during the implementation of grants are described.

In particular, the assistant Professor of the department "Chemistry, chemical processes and technologies" of Togliatti State University V.V. Bekin was involved in these works on a competitive base in 2015. As a result, linear and cyclic acetals technology from substituted phenols and pyrocatechins were improved.

When the assistant of the department "Chemistry, chemical processes and technologies" of Togliatti State University E.V. Sukhonosova was on the training, she has synthesized a wide range of new reagents, which slow down the destruction process of structural steels.

Trainee's researcher I.A. Kulikova at the lube feedstock laboratory of the oils department of PJSC «Srednevolzhsky Research Institute for Petroleum Refining» has developed this line of research in own works. The resulting esters and diesters, when added to hydraulic oils increased the filtration rate under watering conditions and improved antiwear properties. The data obtained allow us to predict the performance characteristics of oils containing cyclic acetals.

In 2015 M.D. Ibragimova (Assistant of the Department "Chemical technology of petroleum and gas" of the Grozny State Petroleum Technical University) carried out work which allowed deepening and expanding the known ideas about the introduction of alkoxy carbonyl carbenes on carbon-heteroatom bonds.

The article deals with internships not only for young researchers at USPTU, but also for graduate students of the University to other Universities.

Postgraduate student USPTU G.N. Sakhabutdinova under the supervision of Professor A.V. Vasilyeva from St. Petersburg State University performed complex work on obtaining chemical, reactive chemical and low-tonnage products from 5-hydroxymethylfurfural. In the course of the work, the transformation of the "platform chemical" 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) with ethylene glycol and glycerine in the presence of homogenous and heterogenous catalysts was studied.

In 2017, the Russian Foundation for Basic Research provided an opportunity to study placement for the postgraduate student USPTU A.V. Bayburtli at P.G. Demidov Yaroslavl State University under the supervision of Professor E.M. Plissa. The subject of the training was «Experimental and computational methods for studying the thermal-oxidative transformations of unsaturated organic and bio-organic compounds».

Key words: reagents, low-tonnage products, scientific internships, petrochemical raw materials.

References

1. Bekin V.V., Bogomazova A.A., Zlotsky S.S. *Modern chemistry of benzyl-1,3- and 1,4-dioxacycloalkanes*. Bashkir chemical journal. 2015, 22(3), 27–30.
2. Sukhonosova E.V., Zlotsky S.S., Chanyshv R.R. [Functionalization and transformation of chloro- and hydroxymethyl-gem-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes for obtaining of new reagents and small-tonnage products]. Bashkir chemical journal. 2017, 24(1), 7–11.
3. Kulikova I.A., Mikhailova N.N., Valiev V.F., Bogomazova A.A. [Derivatives cyclic acetals and cyclopropanes as components of antioxidant additives to oils and polymers]. *Bashkir chemical journal*. 2017, 4(1), 40–43.
4. Ibragimova M.D., Mikhailova N.N., Sultanova R.M. [Diazocompounds in the synthesis of polyfunctional oxygen-containing heterocyclic compounds]. *Bashkir chemical journal*. 2015, 22(3), 53–57.
5. Vasiliev A.V., Sakhabutdinova G.N. [Synthesis and transformations of some five- and six-membered heterocycles in strong acids media]. *Bashkir chemical journal*. 2018, 25(1), 5–12.

Information about the authors:

Mikhailova Natalia, PhD in Chemistry, Associated Professor at the department of General, analytic and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (Ufa, Russia). E-mail: ximik2008@mail.ru

Zlotskii Semen, Doctor of Sciences in Chemistry, Head of department of General, analytic and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (Ufa, Russia).