

На правах рукописи

Макаренко Наталья Викторовна

**ФТОРОКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ(III) С
КИСЛОРОД- и АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ
ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН).

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Земнухова Людмила Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шапкин Николай Павлович

кандидат химических наук, старший
научный сотрудник

Полищук Светлана Антоновна

Ведущая организация Учреждение Российской академии
наук Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «___» _____ 2011 года в ___ часов на
заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии
ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159,
Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
ДВО РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Комплексные или координационные соединения уже давно нашли широкое применение в самых разнообразных отраслях промышленности, аналитической химии, медицине. Постоянный интерес ученых к химии комплексных соединений связан также с возможностью получения гетероатомных соединений, состав и свойства которых можно значительно изменять в зависимости от задач. Наиболее полно изучена химия координационных соединений переходных металлов в сравнении с химией непереходных элементов, к которым относится и элемент V группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева – сурьма.

Простые соединения трехвалентной сурьмы (оксид, галогениды, сульфид) используются в промышленности для производства красок, эмалей, оптического стекла, в текстильной промышленности, для получения металлической сурьмы и в качестве фторирующего агента в органическом синтезе. В последние годы внимание исследователей привлекли комплексы трехвалентной сурьмы с органическими соединениями, среди которых обнаружены вещества, замедляющие развитие опухолевых тканей, проявляющие полезные для создания новых материалов люминесцентные и термохромные свойства. Фторсодержащие комплексные соединения сурьмы(III), образующиеся, например, в процессах переработки минерального сырья, пока недостаточно изучены и не используются в промышленном масштабе, но среди них обнаружены вещества, перспективные для создания новых материалов с пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, высокой ионной проводимостью и биологической активностью. Следует отметить, что и сурьма, и фтор (и, видимо, их соединения) участвуют в различных иммунных механизмах, модели которых только начали изучаться, поэтому эти элементы уже внесены стандартами технически развитых стран в состав 32 контролируемых неорганических элементов, влияющих на качество питьевой воды.

Учеными ряда стран (Германия, Япония, Франция, Россия) накоплены сведения о химии комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III), из которых наиболее полно (условия синтеза, состав, строение, некоторые физико-химические свойства) изучены вещества с одновалентными катионами щелочных металлов и аммония. Однако во всех этих работах сведения о фторсодержащих комплексах сурьмы(III) с органическими соединениями весьма ограничены.

Выбор органических объектов для синтеза фторсодержащих комплексных соединений сурьмы(III) в данной работе был обоснован следующими соображениями. Известно, что многие вещества, несущие в организме животных и растений самые ответственные функции, также относятся к числу координационных соединений. Источником органических соединений (углеводов, аминокислот, фосфорсодержащих веществ) могут быть возобновляемые растительные отходы, образующиеся в больших объемах при переработке зерна, в частности, риса, гречихи и подсолнечника, которые пока мало используются в качестве сырья химической промышленностью как в нашей стране, так и за рубежом. В зависимости от условий обработки таких отходов можно получить полисахариды, аминокислоты, липиды, фосфорсодержащие и другие органические вещества, комплексные соединения сурьмы(III) с которыми практически неизвестны. Проводимые в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН с 1996 года исследования по комплексной переработке растительного сырья показали наличие биологически активных свойств полисахаридов и возможность ингибирования коррозии стали водными и кислыми экстрактами сырья.

Цель работы состояла в исследовании взаимодействия органических кислород- и азотсодержащих компонентов в системе $L-SbF_3-H_2O$, изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных веществ, используя в качестве источника лигандов соединения, содержащиеся в экстрактах растительных отходов.

Для достижения поставленной цели решались следующие научные задачи:

- 1) синтез комплексных соединений трифторида сурьмы(III) в водных растворах с органическими соединениями (углеводами, аминокислотами, производными инозитгексафосфорной кислоты и пятичленным азотистым гетероциклом);
- 2) изучение состава, строения, термических, ИК спектроскопических и ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P) характеристик впервые полученных фторидных соединений сурьмы(III) с органическими соединениями;
- 3) выделение и исследование состава водорастворимых органических соединений (углеводов, аминокислот и производных инозитгексафосфорной кислоты), входящих в состав растительных отходов риса, гречихи, подсолнечника;
- 4) изучение действия органических соединений (углеводов, аминокислот и солей инозитгексафосфорной кислоты) и комплексов сурьмы(III) с ними на поверхность стали Ст3.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- 1) синтезированы новые фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с аминокислотами алифатического ряда (лейцином, серином), ароматического ряда (фенилаланином) и пятичленным азотистым гетероциклом (3-амино-1,2,4-триазолом);
- 2) получены новые сведения о строении синтезированных фторсодержащих соединений сурьмы(III), их термических свойствах и ИК спектроскопических параметрах;
- 3) оптимизированы условия выделения водорастворимых органических соединений (углеводов, аминокислот и производных инозитгексафосфорной кислоты) из растительных отходов и изучен их состав;

- 4) установлено действие органических соединений и комплексов с ними сурьмы(III) на поверхность стали;
- 5) показана возможность использования водных растворов фторидных комплексных соединений сурьмы(III) для получения металлической сурьмы.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы заключается в следующем:

- 1) полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК-, и ЯМР-спектроскопии, термогравиметрии;
- 2) результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) для структур новых веществ $((C_3H_8NO_3)SbF_4$, $SbF_3(C_6H_{13}NO_2)$, $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$, $SbF_3(C_9H_{11}NO_2)$, $(C_2H_5N_4)SbF_4$, $(C_2H_6N_4)(SbF_4)_2$) включены в базу данных Кембриджского университета (депозитарные номера CCDC 763444, 745254, 747971, 800579, 808954, 808955);
- 3) выявлены вещества, перспективные для разработки ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали СтЗ;
- 4) предложен способ получения металлической сурьмы путем внутреннего электролиза из водных растворов комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами валиния.

Сведения о синтезированных новых комплексных фторсодержащих соединениях сурьмы(III) с аминокислотами и их кристаллических структурах позволяют также расширить представления о механизме действия соединений сурьмы(III) в живых организмах.

На защиту выносятся следующие положения:

- особенности синтеза фторидных комплексов сурьмы(III) с органическими соединениями, их состав, спектральные (ИК, ЯМР), рентгеноструктурные и термографические характеристики полученных веществ;
- условия выделения водорастворимых органических соединений (углеводов, аминокислот и производных инозитгексафосфорной кислоты) из растительных отходов и изучение их состава;

- действие органических соединений (углеводов, аминокислот и производных инозитгексафосфорной кислоты) и их комплексов с трехфтористой сурьмой на поверхность стали;
- применение фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами для получения металлической сурьмы из водных растворов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на таких научных мероприятиях, как:

1. Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 2008, устный доклад;
2. III Международный Сибирский семинар ISIF-2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов INTERSIBFLUORINE, Владивосток, 2008, стендовый доклад;
3. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Санкт-Петербург, 2009, стендовый доклад.
4. XIII Всероссийская молодежная школа-конференция по актуальным проблемам химии и биологии, Владивосток, 2010, стендовый доклад.
5. 5-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование», Владивосток, 2011, 3 стендовых доклада.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты исследования отражены в 16 работах, в том числе в 6 статьях, одном патенте РФ, 3 материалах, 1 трудах конференций и 5 тезисах конференций. Статьи опубликованы в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК: «Журнал прикладной химии», «Химия растительного сырья», «Журнал структурной химии».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 176 страницах, содержит 55 рисунков, 41 таблицу, список цитированной литературы включает 260 источников.

Работа выполнена в соответствии с плановой тематикой НИР Института химии ДВО РАН: «Фундаментальные исследования физико-химических проблем направленного синтеза веществ и создания на их основе материалов с уникальными свойствами, перспективных для морских технологий и техники», № государственной регистрации 01.2.006 11023, а также в рамках молодежных грантов ДВО РАН 09-III-B-04-119, 10-III-B-04-061, 11-III-B-04-027.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных по теме исследования, проведении основной части экспериментов, участии в обсуждении полученных результатов и написании публикаций. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников ИХ ДВО РАН (кристаллические структуры соединений определены к.х.н. Удовенко А.А.; съемка ИК спектров выполнена Давыдовым В.А.; съемка ЯМР спектров проведена д.х.н. Кавуном В.Я., дериватограммы получены к.х.н. Меркуловым Е.Б., коррозионные испытания проведены при участии к.х.н. Харченко У.В.) и ДВГИ ДВО РАН (микрофотографии и данные микронзондового анализа были получены к.г.-м.н. Н. Н. Бариновым, к.ф.-м.н. П.П. Сафроновым и к.г.-м.н. А.А. Карабцовым).

Достоверность полученных результатов исследования обеспечена применением апробированных методик обработки экспериментальных данных, использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, совпадением результатов исследования с экспериментальными данными, повторением эксперимента. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям неорганической химии.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности
Диссертация соответствует специальности 02.00.01 – «Неорганическая

химия», так как согласно формуле специальности объектами исследований являются химические элементы и их соединения, включая координационные соединения с неорганическими, органическими и биолигандами и материалы на их основе, а методы неорганической химии включают синтез неорганических соединений различными способами, изучение их строения, химических превращений и свойств физическими и физико-химическими методами. Диссертационная работа соответствует специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» в соответствии с п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов».

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

Первая глава посвящена анализу отечественной и зарубежной литературы по теме исследования. Проведенный литературный обзор показал, что химия координационных соединений металлов и, в частности, сурьмы(III), с органическими кислород- и азотсодержащими лигандами (присутствующими и в растительных экстрактах) представляет не только практический, но и теоретический интерес, так как до конца не изучена. Наиболее полно описаны в литературе комплексные соединения с углеводами и аминокислотами для переходных металлов, изучено их участие во многих биологических процессах в отличие от непереходных *p*-элементов, к которым относится и сурьма(III).

Во **второй** главе приведены данные об экспериментальных методах исследования. Описаны методики извлечения, синтеза и идентификации веществ, использованных в работе. Приведены сведения об инструментальных методах исследования, таких как рентгенофазовый (РФА)

и рентгеноструктурный анализ, ИК и ЯМР спектроскопия, термогравиметрия, определение ионной проводимости, рентгенофлуоресцентный анализ (TXRF), гравиметрия и потенциодинамия, сканирующая электронная микроскопия, микрозондовый анализ.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования. Описывается взаимодействие фторида сурьмы(III) с органическими лигандами (углеводами, аминокислотами, производными инозитгексафосфорной кислоты и пятичленным азотистым гетероциклом) в водных растворах, а также характеризуются качественный и количественный состав отдельных органических компонентов. Методами ИК и ЯМР спектроскопии, РФА и РСА, термогравиметрии, гравиметрии и потенциодинамии изучены физико-химические свойства индивидуальных органических веществ и фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с ними.

Так как в полисахаридные фракции шелухи риса, гречихи и подсолнечника в качестве основного моносахарида входит глюкоза, поэтому в работе было изучено взаимодействие глюкозы кристаллической гидратной (ГОСТ 975-88) с трифторидом сурьмы. Установлено, что при малых мольных отношениях исходных компонентов образуется смесь кристаллических веществ, состоящая, согласно РФА, из продукта гидролиза трифторида сурьмы – оксофторида состава $Sb_3O_2F_5$ и комплексного тридекафтороантимоната(III) аммония, $NH_4Sb_4F_{13}$. Образование в данной системе фторидного соединения вызвало вопрос, поэтому был проведен анализ на содержание азота в образцах исходной и перекристаллизованной глюкозы. Результаты показали, что в глюкозе кристаллической гидратной содержится 0.4 % азота, а в перекристаллизованном образце – следовые количества менее 0.1 %. Присутствие азота в глюкозе можно объяснить способом ее получения из крахмала. Такого количества азота оказывается достаточным для образования $NH_4Sb_4F_{13}$, кристаллическая структура которого определена в данной работе.

Изучена система полисахарид– SbF_3 – H_2O . Полисахарид, полученный из подсолнечной шелухи оксалатной экстракцией, представляет собой сложный продукт, молекулярная масса которого находится в диапазоне $85.1, 279.1 > 300$ кДа. Из раствора исходных компонентов (SbF_3 , полисахарид) кристаллизуется мелкодисперсный осадок белого цвета, который, по данным ИК-спектроскопии и РФА, имеет состав $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$.

Одним из органических компонентов в отходах риса является инозитгексафосфорная или фитиновая кислота, состав которой и структура, как показывают литературные данные последних лет, могут различаться в зависимости от сырья и способа его переработки, а соотношение С:Р может меняться от 6 до 1. В настоящей работе были выделены фосфорсодержащие вещества из различных отходов производства риса: крупы, мучки (РМ), шелухи (РШ). Наибольший выход продукта достигается из РМ и составляет 6 %. В качестве образца сравнения был использован реактив фирмы «Sigma»-гидрат фитината натрия $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6 \cdot x\text{Na} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, полученный из риса. Согласно данным рентгенофазового анализа, реактив и продукты из риса и рисовых отходов являются рентгеноаморфными (рис. 1).

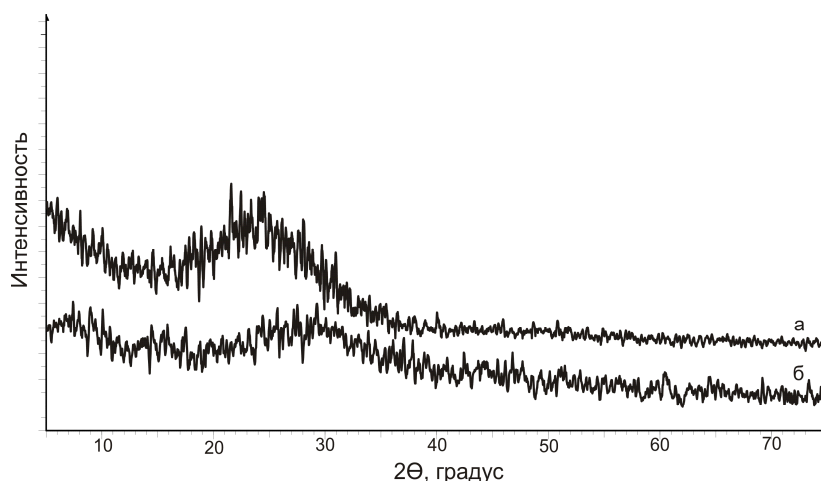


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы соединений: реактив «Sigma» (а); продукт из рисовой мучки (б)

Был исследован элементный состав фосфорсодержащего вещества, полученного из РМ и гидрата фитината натрия (табл. 1). Результаты анализа

позволили сделать вывод о том, что в образце сравнения соотношение $C:P = 6:6$, что соответствует наличию фрагментов C_6P_6 , а в фосфорсодержащем продукте из РМ – $C:P = 6:5$, что указывает на присутствие в изучаемом веществе фрагментов C_6P_5 , которые соответствуют пентафосфоинозитиду.

Таблица 1

Элементный состав реактива «Sigma» и образца, полученного из рисовой мучки

Элемент	Содержание, %	
	Реактив «Sigma»	Полученный образец
C	9.28	6.65
H	2.72	3.56
O	55.1	54.66
P	22.63	14.78
Mg	–	7.95
K	–	4.31
Na	12.72	3.03
Ca	–	1.11

Взаимодействие в системе фосфорсодержащих продуктов (реактив «Sigma» и продукт из рисовой мучки) с трифторидом сурьмы приводит к образованию одного комплексного соединения – декафтороантимоната(III) натрия, $NaSb_3F_{10}$, структура и физико-химические свойства которого в литературе уже известны.

Изучен качественный и количественный состав свободных и связанных аминокислот в плодовых оболочках риса (РШ), гречихи (ГШ) и подсолнечника (ПШ), который, как установлено, разнообразен и зависит от вида растения. Всего в работе идентифицировано следующее количество аминокислот для образцов: ПШ – 28, РШ – 27 и ГШ – 19, из которых 8 (ПШ и РШ) и 6 (ГШ) относятся к ряду незаменимых. Общий выход свободных аминокислот составляет (в пересчете на абсолютно-сухое вещество) в отходах риса – 0.06 %, гречихи – 0.05 %, подсолнечника – 0.08 %.

Анализ полученных данных показывает, что в исследуемых образцах обнаружено 16 связанных аминокислот. Из числа заменимых во всех отходах

установлено преобладание аспарагиновой и глутаминовой кислот, а также глицина. Шелуха риса и гречихи отмечается высокими концентрациями пролина. В ряд незаменимых аминокислот, обнаруженных в плодовых оболочках риса, гречихи и подсолнечника в достаточном количестве, входят лейцин, валин, фенилаланин и триптофан.

Исследование взаимодействия в системе аминокислота– $\text{SbF}_3\text{--H}_2\text{O}$ проведено на примере следующих аминокислот: серина (Ser), лейцина (Leu) и фенилаланина (Phe). В отличие от предыдущих систем с аминокислотами получен ряд новых соединений, которые относятся к двум типам комплексов: молекулярным (состава 1:1) и тетрафтороантимонатам(III).

При взаимодействии в водном растворе в присутствии HF ($\text{pH} = 1$) DL-серина и SbF_3 (соотношение компонентов 1:1) было синтезировано одно комплексное соединение – тетрафтороантимонат(III) DL-сериния, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$. Кристаллическая структура $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$ образована из катионов DL-сериния $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3^+$ и комплексных анионов $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$, имеющих полимерное цепочечное строение. Катионы DL-сериния и комплексные анионы $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$ водородными связями объединяются в трехмерный каркас (рис. 2).

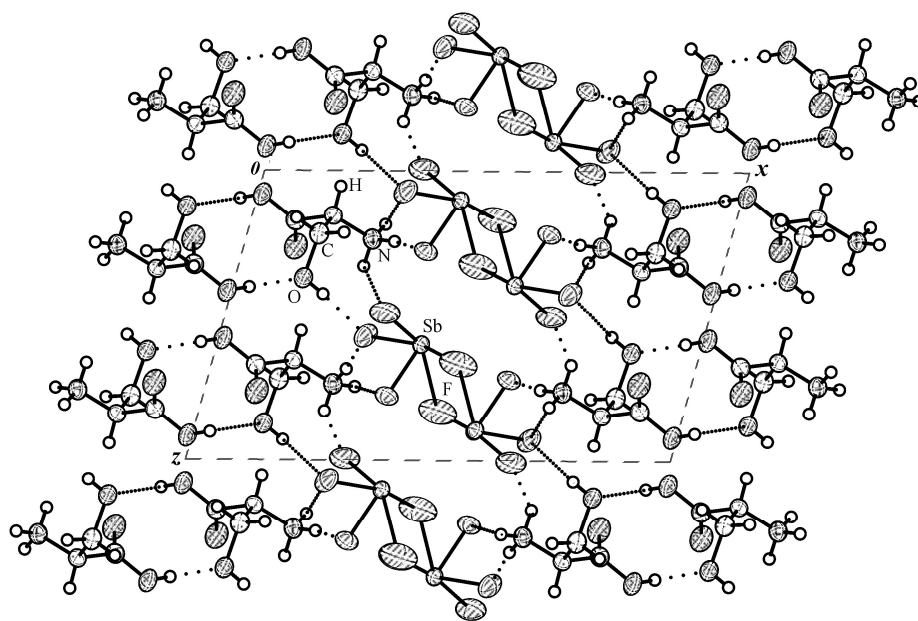


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$
на плоскость xz

В системе L-лейцин–SbF₃–H₂O, в зависимости от условий синтеза, образуются два фторидных комплексных соединения: SbF₃(C₆H₁₃NO₂) и (C₆H₁₄NO₂)SbF₄. Молекулярный комплекс был синтезирован взаимодействием L-лейцина и SbF₃ в водном растворе HF. Тетрафтороантимонат(III) L-лейцина (C₆H₁₄NO₂)SbF₄ получен при мольном соотношении компонентов 1:1 в присутствии плавиковой кислоты.

Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с L-лейцином состава SbF₃(C₆H₁₃NO₂) образована из молекул SbF₃ и L-лейцина, связанных в полимерные цепи посредством бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты (рис. 3). Слабыми Sb[⋯]F(1)^b связями соседние цепи соединяются в полимерные ленты, которые водородными связями N–H[⋯]F и N–H[⋯]O объединяются в каркас.

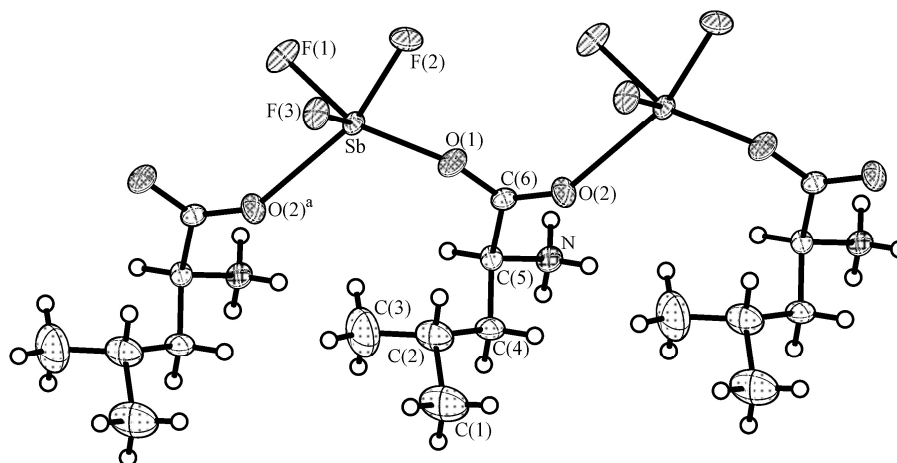


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи в структуре SbF₃(C₆H₁₃NO₂)

Кристаллическая структура (C₆H₁₄NO₂)SbF₄ представляет собой новый структурный тип тетрафтороантимоната(III): образована катионами L-лейцина (C₆H₁₄NO₂)⁺ и цепочечными комплексными анионами [Sb₂F₈]_n²ⁿ⁻, составленными из димеров Sb₂F₈, связанных в цепи мостиковыми атомами F (рис. 4). Димеры Sb₂F₈ состоят из групп SbF₃ и SbF₅, соединенных фторидными мостиковыми атомами, в качестве которых выступают атомы F группы SbF₅. Водородными связями N–H[⋯]F, N–H[⋯]O и O–H[⋯]F цепи в структуре объединяются в трехмерный каркас.

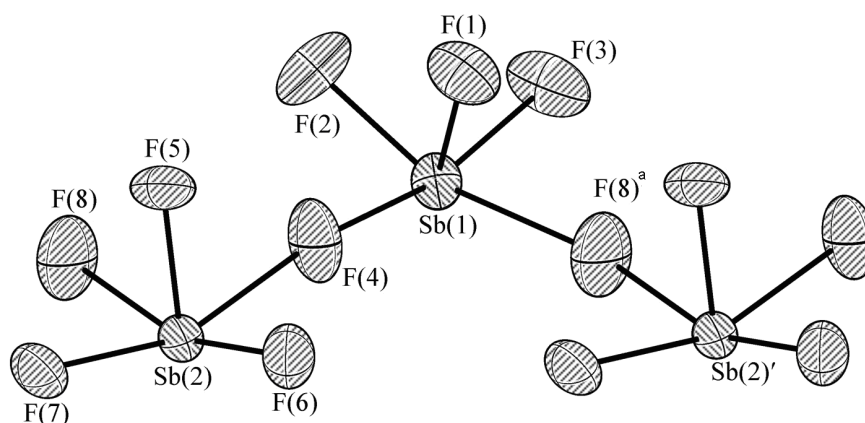


Рис. 4. Фрагмент строения полимерной цепи $[Sb_2F_8]_n^{2n-}$ в структуре $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$

В системе L-фенилаланин– SbF_3 – H_2O был выделен молекулярный аддукт следующего состава: $SbF_3(C_9H_{11}NO_2)$. Соединение синтезировано в водном растворе фторида сурьмы(III) и L-фенилаланина в интервале мольных компонентов (0.5–1):1.

Кристаллическая структура молекулярного аддукта трифторида сурьмы с L-фенилаланином образована из молекул SbF_3 и L-фенилаланина, связанных в полимерные цепи посредством бидентатных мостиковых COO -групп молекул аминокислоты (рис. 5). Слабыми $Sb \cdots F(3)^b$ связями соседние цепи соединяются в полимерные ленты, которые водородными связями $N-H \cdots F$ и $N-H \cdots O$ объединяются в бислои. В свою очередь ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями слои объединяются в трехмерный каркас.

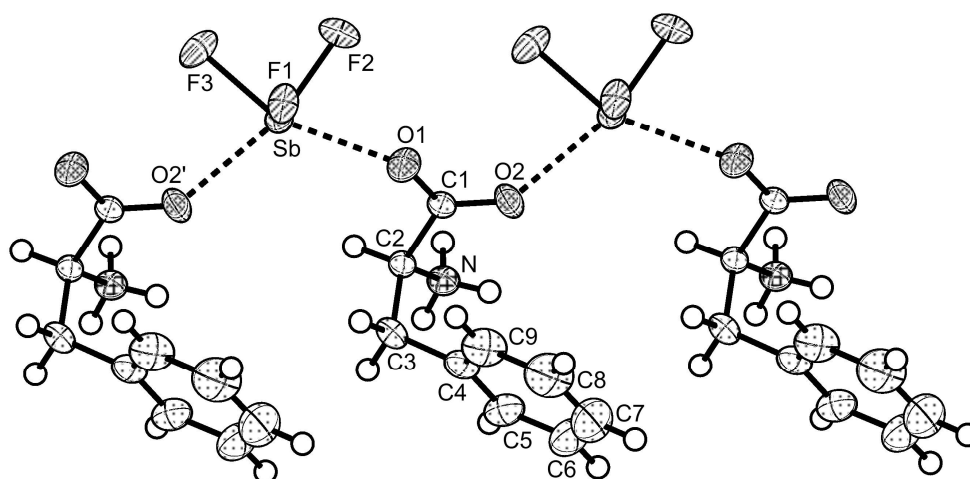


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи в структуре $SbF_3(C_9H_{11}NO_2)$

Для исследования термического поведения синтезированных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами были записаны их дериватограммы. Соединения устойчивы до температуры ~ 200 °С. Особый интерес представляет комплекс с новым структурным типом – тетрафтороантимонат(III) L-лейцина ($C_6H_{14}NO_2$)SbF₄, который стабилен в области температур 20–95 °С. В интервале 110–140 °С с максимумом при 130 °С на кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект, который соответствует необратимому фазовому переходу (ФП) (рис. 6). Затем происходит плавление и разложение соединения. Потеря массы при 475 °С составляет 64 %. Конечным продуктом разложения комплексного соединения, по данным рентгенофазового анализа, является металлическая сурьма ($\Delta m_{\text{расч.}} = 63.03\%$).

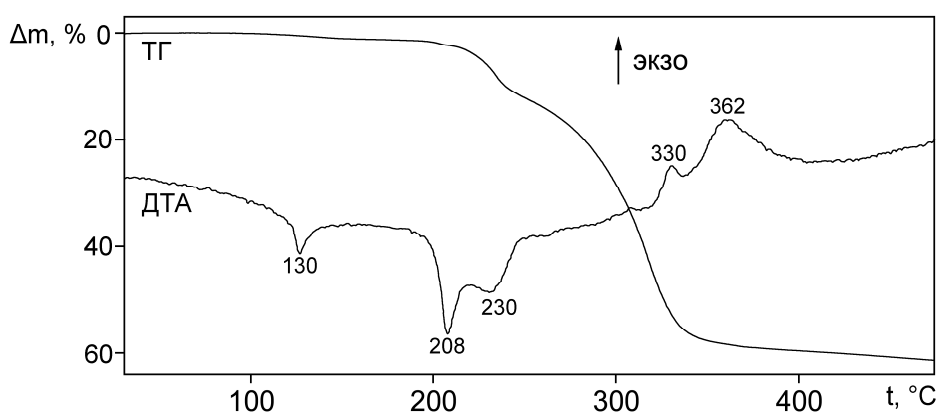


Рис. 6. Кривые ТГ и ДТА соединения ($C_6H_{14}NO_2$)SbF₄

Методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹⁹F и импеданса был исследован характер ионной подвижности во фторидных комплексных соединениях сурьмы(III) с α-аминокислотами.

Качественный анализ спектров ЯМР ¹⁹F показал (рис. 7, б), что фторидная подрешетка образца в молекулярном комплексе SbF₃(C₅H₁₁NO₂) остается «жесткой» (в терминах ЯМР) во всем исследованном интервале температур, и, следовательно, можно считать, что ионного переноса во фторидной подрешетке этого соединения в диапазоне 300–420 К (27–147 °С) не происходит.

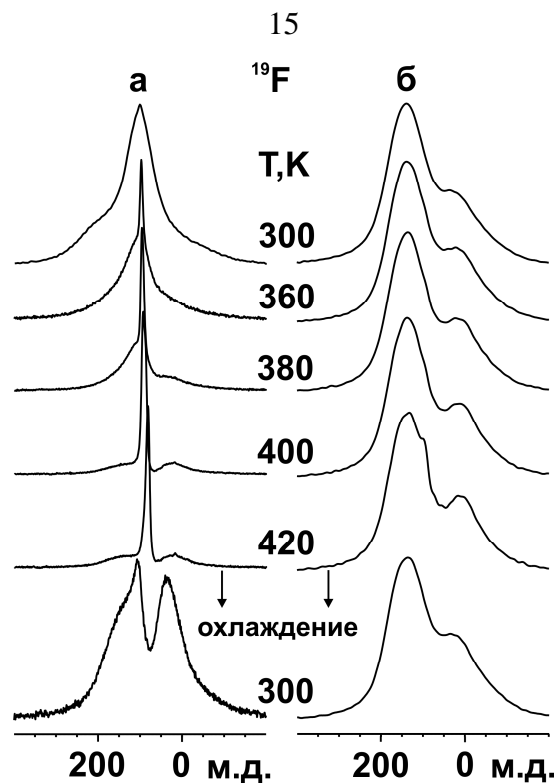


Рис. 7. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F фторидных комплексов при вариациях температур: а – $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$, б – $\text{SbF}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)$

Напротив, в спектрах ЯМР ^{19}F тетрафтороантимоната(III) L-лейцина (рис. 7, а) уже выше 320 К (47 °С) регистрируется узкая компонента с шириной менее 3 кГц, интенсивность которой растет по мере повышения температуры, что свидетельствует о появлении высокоподвижных ионов фтора во фторидной подрешетке. Учитывая, что в кристаллической структуре $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$ комплексные анионы $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$ представляют собой полимерные цепи состава $[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$, состоящие из димеров Sb_2F_8 , образованных SbF_3 и SbF_5 группами, соединенных между собой мостиковым атомом фтора, можно предположить, что с повышением температуры начинаются быстрые реориентации фторсодержащих группировок, в результате которых возможен разрыв фторных мостиков с «высвобождением» свободного иона фтора и перемещением его вдоль цепи. При этом часть фторидной подсистемы остается жесткой. При охлаждении образца 413→300 К (140→27 °С) форма спектра ЯМР ^{19}F не соответствует форме спектра ЯМР исходного (ненагретого) образца (рис. 8, а, б), что может быть вызвано как минимум двумя причинами. Первая – связана с разложением соединения при достижении температуры 413 К (140 °С), а

другая – с наличием фазового перехода. Из полученных данных ДТА следует, что заметная убыль массы начинается выше 483 К (210 °С). Судя по спектрам ЯМР ^{19}F , в результате ФП образуется модификация со структурой фторидной подрешетки, отличной от структуры исходной кристаллической фазы. С течением времени эта нестабильная модификация переходит в молекулярный комплекс $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$, о чем свидетельствуют форма спектров ЯМР ^{19}F и величины ХС (рис. 8, в, г), а также данные рентгенофазового и химического анализа.

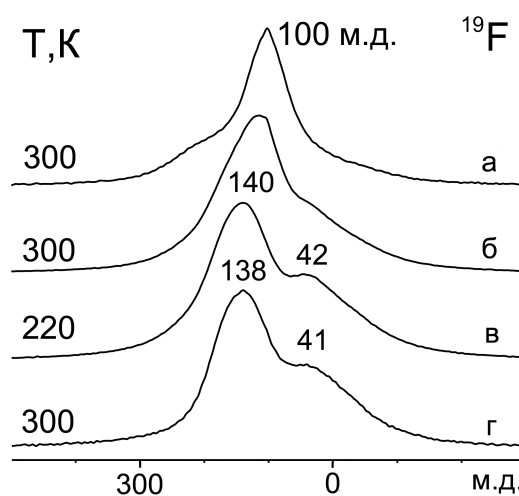


Рис. 8. Спектры ЯМР ^{19}F комплексных соединений сурьмы(III): а – исходный $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$, б – образец $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$, предварительно нагретый до 413 К, в – тот же образец в охлажденной форме, г – $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$

Измерения электрофизических характеристик были выполнены для тетрафтороантимоната(III) L-лейциния (рис. 9). Согласно данным импедансной спектроскопии, при температуре выше 383 К (110 °С) наблюдается фазовый переход в относительно высокопроводящее состояние. Это качественно согласуется с результатами термогравиметрических исследований, рассмотренных выше. Фазовый переход имеет диффузный характер, т.е. рост проводимости осуществляется не скачкообразным образом, а происходит постепенно в области температур 383–403 К (110–130 °С). После фазового перехода величина σ увеличивается еще на два порядка, достигая значения $\approx 2.15 \times 10^{-5}$ См/см при 403 К (130 °С).

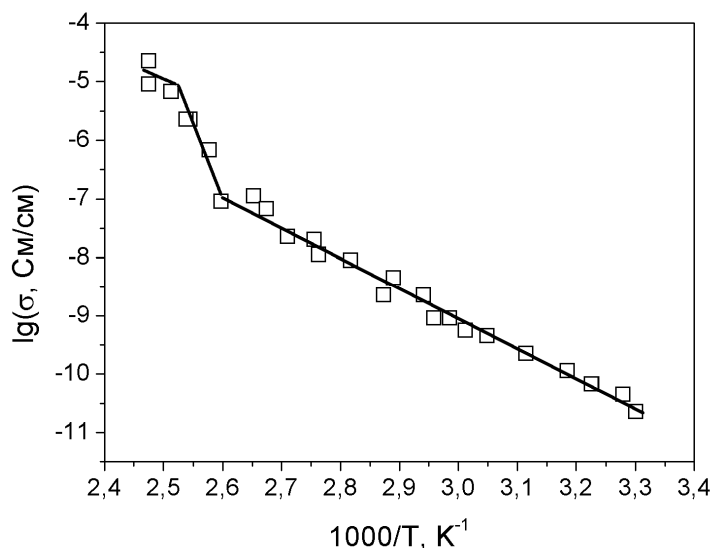


Рис. 9. Температурная зависимость удельной проводимости соединения $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$

Ранее в лаборатории химии редких металлов были синтезированы также комплексные соединения сурьмы(III) с азотсодержащими пятичленными гетероциклами – триазолом и его производными. В последние десятилетия учеными было установлено, что производные триазола обладают ингибирующим действием по отношению к металлам, поэтому они включены в данную работу для сравнения с исследуемыми в работе веществами.

В системе 3-амино-1,2,4-триазол– SbF_3 – H_2O , в зависимости от условий проведения синтеза, были выделены два комплексных соединения следующего состава: $(C_2H_5N_4)SbF_4$ и $(C_2H_6N_4)(SbF_4)_2$. Структуры $(C_2N_4H_5)SbF_4$ и $(C_2N_4H_5)(SbF_4)_2$ образованы из комплексных анионов $[SbF_4]^-$ и одновалентных $(C_2H_5N_4)^+$ (рис. 10, а) и двухвалентных $(C_2H_6N_4)^{2+}$ (рис. 10, б), соответственно, катионов 3-амино-1,2,4-триазолия. Посредством слабых $Sb \cdots F$ связей анионы в структуре объединяются в полимерные слои $[SbF_4]_n^-$, которые водородными связями типа $N-H \cdots F$ объединяются в трехмерный каркас. Впервые установлено образование дипротонированного катиона 3-амино-1,2,4-триазолия – $(C_2H_6N_4)^{2+}$, выявленного в кристаллической структуре $(C_2N_4H_5)(SbF_4)_2$.

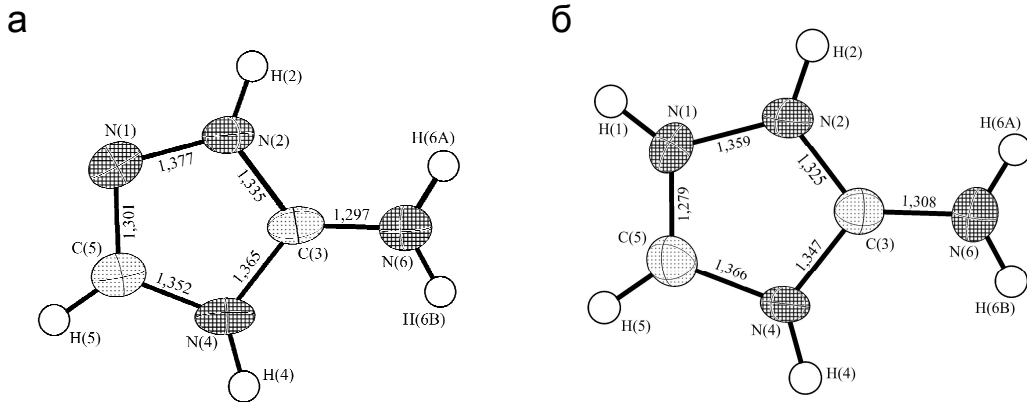


Рис. 10. Структура катионов $(C_2H_5N_4)^+$ (а) и $(C_2H_6N_4)^{2+}$ (б) в структурах $(C_2H_5N_4)SbF_4$ и $(C_2H_6N_4)(SbF_4)_2$

Методами гравиметрии и потенциодинамии изучено действия экстрактов и индивидуальных органических соединений (углеводов, аминокислот и солей инозитгексафосфорной кислоты) на поверхность стали Ст3 (рис. 11).

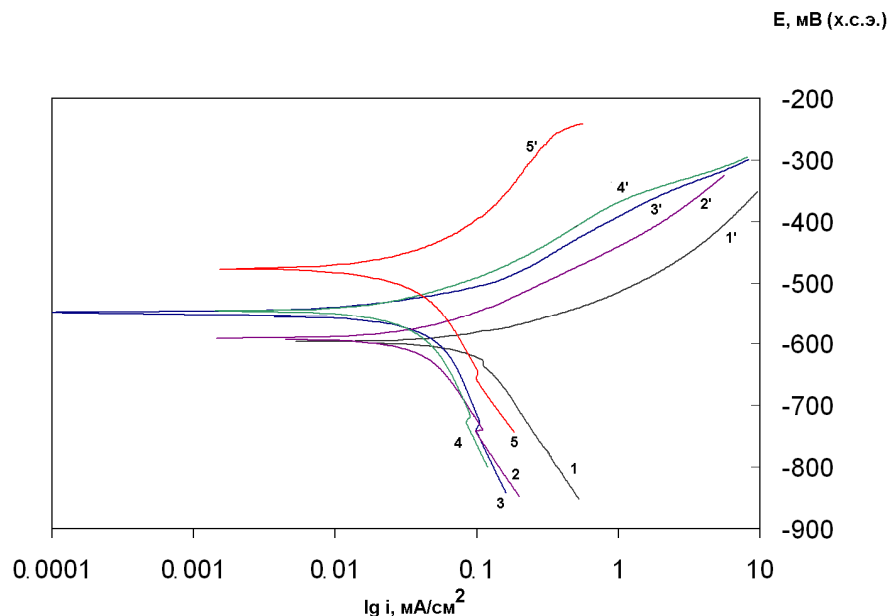


Рис. 11. Анодные (1'–5') и катодные (1–5) поляризационные кривые Ст3 в растворе хлорида натрия (1) и с добавками сухих экстрактов ГШ (2), РШ (3), ПШ (4) и ингибитора «Diesel Guard» (5)

Анализ результатов свидетельствует, что растительные экстракты (сухие и жидкие), полученные из отходов риса, гречихи и подсолнечника, ведут себя по отношению к поверхности стали Ст3 как ингибиторы коррозии и в водно-солевых, и в кислых средах. Величина их защитного эффекта (Z) колеблется в диапазоне 30.0–94.9 % в зависимости от pH среды и вида растения, а для

стандартных ингибиторов (ингибитор «Diesel Guard», уротропин) – от 46.8 до 84 %. Эти данные показывают перспективность использования исследуемых экстрактов для разработки новых, экологически безопасных ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали.

Изученные отдельные органические компоненты (углеводы, аминокислоты, фосфорсодержащие вещества), входящие в состав растительных экстрактов, также оказывают защитное действие как на поверхность стали, так и меди. Величина Z изменяется для углеводов в области 13.4–63.9 %, аминокислот – 5.9–74.8 %, фосфорсодержащих веществ – 54.5–86.6 % в разных средах, но не достигает максимального защитного эффекта экстрактов (как, например, для кислого экстракта РШ с $Z = 94.9\%$), что позволяет предположить наличие синергетического действия в растительных гидролизатах (экстрактах).

Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) могут служить сырьем для получения металлической сурьмы. В данной работе изучена возможность извлечения сурьмы из растворов фторидных комплексов сурьмы(III) методом цементации.

Исследованы фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с различным соотношением F:Sb, полученные ранее в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН и синтезированные в данной работе. Состав соединений был следующим: SbF_3 , $SbF_3 \cdot R$ ($R - Leu, Phe$), RSb_2F_7 ($R - K^+$), $RSbF_4$ ($R - Na^+, K^+, Cs^+, NH_4^+, HAla^+$ (аланиний), $HVal^+$, $HLeu^+$ (валиний)), R_2SbF_5 ($R - K^+, NH_4^+$). При цементации фторидных растворов комплексных соединений сурьмы(III) происходит образование только одного кристаллического продукта темно-серого цвета с металлическим блеском (рис. 12).

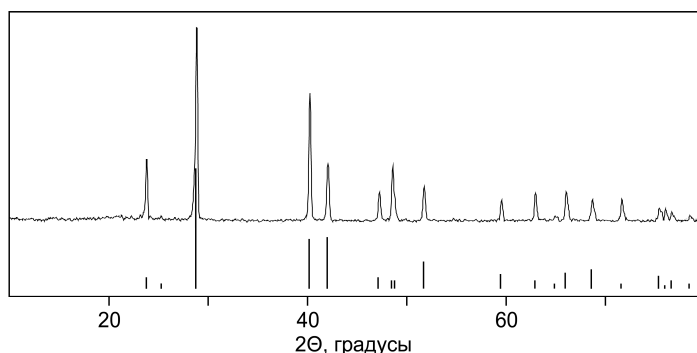


Рис. 12. Порошковая дифрактограмма металлической сурьмы

Результаты исследования приведены в табл. 2. Количество образующейся сурьмы зависит от состава исходного соединения, как показано в табл. 2, и составляет 47.6–96.2%. Наибольший интерес представляют тетрафтороантимонаты(III), из растворов которых выход сурьмы достигает 70–96 %.

Таблица 2

Выход металлической сурьмы из фторидных комплексных соединений сурьмы(III) в зависимости от состава

Состав	F:Sb	Выход Sb, %	Состав	F:Sb	Выход Sb, %
SbF ₃	3	62.5	NH ₄ SbF ₄	4	91.8
SbF ₃ ·Leu	3	51.4	HAlaSbF ₄	4	94.6
SbF ₃ ·Phe	3	50.0	HValSbF ₄ ·H ₂ O	4	96.2
KSb ₂ F ₇	3.5	74.5	HLeuSbF ₄	4	81.5
NaSbF ₄	4	92.8	K ₂ SbF ₅	5	85.7
KSbF ₄	4	73.0	(NH ₄) ₂ SbF ₅	5	47.6
CsSbF ₄	4	70.5	–	–	–

При помощи сканирующего электронного микроскопа получены микрофотографии образцов металлической сурьмы, частицы которой представляют собой скопление сложно кристаллических игольчатых образований (дендритов). Размеры дендритов достигают 10 мкм, при этом толщина отдельных игл, входящих в состав дендритовидной структуры, составляет 1.2 мкм (рис. 13).

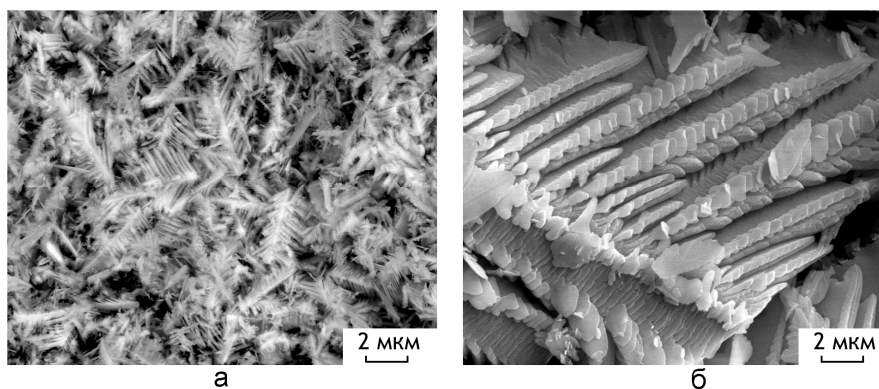


Рис. 13. Микрофотографии образца металлической сурьмы: а – увеличение $\times 500$; б – увеличение $\times 1000$

Элементный анализ образцов сурьмы проведен методом рентгено-флуоресцентной спектromетрии с полным отражением. По составу образцы металлической сурьмы, выделившиеся из растворов фторидных комплексных соединений сурьмы(III), близки к характеристикам сурьмы марки СУ-2 (ГОСТ 1089–82).

Выводы

1. Впервые синтезированы из раствора фторида сурьмы(III) с аминокислотами (DL-серин, L-лейцин, L-фенилаланин) фторидные комплексные соединения сурьмы(III), относящиеся к группе тетрафтороантимонатов(III) и молекулярным комплексам. В системе трифторида сурьмы с углеводами (глюкоза – реактив, природный полисахарид) образуются следующие соединения: или комплекс $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$ и оксофторид сурьмы(III) $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ (глюкоза), или только $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$ (природный полисахарид). Из раствора фторида сурьмы(III) с производными инозитгексафосфорной кислоты кристаллизуется один комплекс – декафтороантимонат(III) натрия, $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$.
2. Определены кристаллические структуры впервые полученных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами и исследованы их спектральные (ИК, ЯМР) и термогравиметрические характеристики. Установлено наличие фазового перехода, для комплексного соединения – тетрафтороантимоната(III) L-лейцина, в результате которого образуется пластическая фаза с высокой ионной проводимостью. Динамика ионной подвижности в области 300–420 К в комплексных фторидах сурьмы(III) с аминокислотами зависит от природы органических катионов.
3. Синтезированы два комплексных соединения трифторида сурьмы(III) с пятичленным азотистым гетероциклом (3-амино-1,2,4-триазолом) и определены их кристаллические структуры. Образование двухвалентного (дипротонированного) катиона 3-амино-1,2,4-триазолия $(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4)^{2+}$ установлено впервые.
4. Изучены органические компоненты (углеводы, аминокислоты, производные инозитгексафосфорной кислоты), входящие в растительные отходы риса, гречихи и подсолнечника, которые являются источниками лигандов. Установлен качественный и количественный состав свободных и

связанных аминокислот в плодовых оболочках (шелухе) риса, гречихи и подсолнечника, который разнообразен и зависит от вида растения. Максимальное количество фосфорсодержащего вещества – производного инозитгексафосфорной кислоты (фитиновой кислоты), полученного из рисовой муки с соотношением С:Р = 6:5, составляет 6 %.

5. Методами гравиметрии и потенциодинамии установлено, что жидкие и сухие экстракты, полученные из шелухи риса, гречихи и подсолнечника ведут себя как ингибиторы коррозии стали Ст3 в нейтральной и кислой средах. Величина их защитного эффекта колеблется в диапазоне 3.5–94.9 %, в зависимости от рН среды и вида растения. Изученные отдельные органические компоненты (углеводы, аминокислоты, фосфорсодержащие вещества), входящие в состав растительных экстрактов, также оказывают защитное действие на поверхность стали Ст3.

6. Показана возможность получения металлической поликристаллической сурьмы из водных растворов, содержащих комплексные соединения сурьмы(III) с разным отношением F:Sb. Количество образующейся сурьмы зависит от состава исходного соединения (типа комплекса, природы внешнесферного катиона и составляет 47.6–96.2%. Наибольший интерес представляют тетрафтороантимонаты(III), из растворов которых выход сурьмы достигает 70–96 %. Чистота металлической сурьмы составляет ~ 98 %.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с L-фенилаланином // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 631–635.
2. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В. Кристаллическая структура тетрафтороантимоната(III) DL-сериния // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 3. С. 558–562.
3. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного комплексного

соединения фторида сурьмы(III) с L-лейцином // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 792–795.

4. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) L-лейциния // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 940–944.

5. Земнухова Л.А., Макаренко Н.В., Тищенко Л.Я., Ковалева Е.В. Исследование аминокислотного состава в отходах производства риса, гречихи и подсолнечника // Журнал "Химия растительного сырья". 2009. № 3. С. 147–149.

Zemnukhova L.A., Makarenko N.V., Tishchenko L. Ya., Kovaleva E. V. Studies of the amino acid composition of wastes of production of rice, buckwheat, and sunflower // Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2010. V. 36, is. 7. P. 941–943.

6. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П., Карабцов А.А., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Защитное действие отходов переработки растительного сырья на коррозию стали в агрессивных средах // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 9. С. 1484–1489.

Патент:

1. Способ получения металлической сурьмы из сурьмяного сырья: пат. 2409686 Рос. Федерации. Земнухова Л.А., Макаренко Н.В. № 2010113835/02; заявл. 08.04.2010; опубл. 20.01.2011, Бюл. № 2.

Материалы и тезисы конференций:

1. Макаренко Н.В., Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Меркулов Е.Б. Синтез, термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах сурьмы(III) с α -аминокислотами // Сборник научных трудов 5-го Международного симпозиума «Химия и химическое образование». Владивосток, 12–18 сентября, 2011. С. 86–87.

2. Макаренко Н.В., Земнухова Л.А., Кавун В.Я., Слободюк А.Б. Фосфорсодержащие продукты из мучки и шелухи риса // Сборник научных трудов 5-го Международного симпозиума «Химия и химическое образование». Владивосток, 12–18 сентября, 2011. С. 83–85.

3. Земнухова Л.А., Макаренко Н.В. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) как сырье для получения металлической сурьмы // Сборник

научных трудов 5-го Международного симпозиума «Химия и химическое образование». Владивосток, 12–18 сентября, 2011. С. 88–89.

4. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А. Строение молекулярного комплексного соединения сурьмы(III) с L-фенилаланином // Сборник трудов XIII Всероссийской молодежной школы-конференции по актуальным проблемам химии и биологии. Владивосток, 2010. С. 74.

5. Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. Фторидные комплексные соединения сурьмы(III) с катионами аминокислот // Тезисы докладов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и Молодежной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Санкт-Петербург, 2009. С. 315.

6. Макаренко Н.В., Земнухова Л.А., Тищенко Л.Я., Задорожный П.А., Ковалёва Е.В. Аминокислотный состав риса, гречихи и подсолнечника // Материалы IV Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2009. Кн. 2. С. 186–188.

7. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А. Производные фитиновой кислоты из рисовых отходов и их антикоррозионные свойства // Материалы IV Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 2009. Кн. 1. С. 268–270.

8. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л. Строение комплексных фторидов сурьмы (III) с катионами аминокислот // Труды III Международного сибирского семинара ISIF-2008 по химии современных неорганических фторидов. Владивосток, 2008. С. 182–185.

9. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А. Отходы переработки риса, гречихи и подсолнечника как ингибиторы коррозии стали в агрессивных средах // Материалы Всероссийской молодежной школы-конференции "Химия под знаком СИГМА: исследования инновации, технологии". Омск, 2008. С. 148–150.