

Научная статья

УДК 547.461.4:678.745.2:678.746.52

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-398-404>

CC BY 4.0

Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах

Владимир Михайлович Ильин , Евгений Владимирович Боев , Айгуль Акрамовна Исламутдинова , Эльмира Курбангалиевна Аминова* 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

РЕЗЮМЕ: Введение. Тяжелые металлы (медь, цинк, никель, свинец, хром, кобальт, кадмий) попадают в строительные материалы с природным и техногенным сырьем. Химический и минералогический состав крупнотоннажных отходов нефтехимической отрасли прекрасно подходит для производства строительных материалов. Присутствие тяжелых металлов в составе строительных композиций обеспечивает высокую прочность и морозостойкость. В настоящее время наноструктурированные металлосодержащие комплексы применяются в производстве строительных растворов, поэтому необходимо обеспечить надежное связывание тяжелых металлов в структурно устойчивые соединения, чтобы не происходила их эмиссия и вторичное загрязнение окружающей среды. Особый интерес исследователей вызывают ежегодно увеличивающиеся объемы шламонакопителей, содержащие высокие концентрации тяжелых металлов, таких как хром Cr (+6), медь Cu (+2), свинец Pb (+2), железо Fe (+2) и Fe (+3). Квалифицированное извлечение перечисленных металлов и связывание их в качестве наноконпонентов в составе комплексообразователя обеспечит создание наноструктурной композиции в рецептуре приготовления строительного раствора различного назначения. **Методы и материалы.** Основным способом выделения тяжелых металлов являются сорбционные методы. В работе предложен способ получения алкиленаминополикарбонновых кислот и изучена его способность образовывать нанометаллические комплексные соединения для извлечения тяжелых металлов. **Результаты и обсуждение.** Проведены исследования эффективности полученных соединений – карбоксиметильных производных гексамина в качестве наноструктурированных комплексообразователей для связывания наночастиц металлов в нефтешламе. Подобраны оптимальные условия синтеза и доказана структура полученных комплексообразователей методами инфракрасного и ультрафиолетового излучения, а также методом ядерно-магнитного резонанса. **Заключение.** Полученные наноструктурированные добавки обладают связывающими свойствами, обеспечивающими высокое сцепление тяжелого металла с органическим субстратом и компонентами строительного раствора, что позволяет обеспечить прочную композицию, сохраняющую эксплуатационные свойства, удовлетворяющие техническим требованиям.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наноструктурированные комплексы, строительные растворы, нитрил акриловой кислоты, монохлоруксусная кислота, пиперазин, этилендиамин, бензимидазол, тяжелые металлы.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ильин В.М., Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К. Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 398–404. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-398-404>. – EDN: MDXRQS.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современной металлоорганической химии является разработка новых нанокаталитических систем и материалов с заранее заданными практически полезными свойствами. Варьирование природы лиганда в комплексах переходных металлов путем использования соединений

различной природы, в том числе хелатирующих, приводит к значительному изменению свойств металлокомплексов, включая их стабильность и реакционную способность. Среди многочисленных азотсодержащих лигандов, полученных за последние десятилетия, все большее значение приобретают лиганды пинцерного типа благодаря их особым характеристикам и способности «настраивать»

© Ильин В.М., Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К., 2022

электронные свойства образованных ими комплексов. Такая настройка дает возможность увеличивать термодинамическую стабильность металло-комплексных систем, а в некоторых случаях можно стабилизировать неустойчивые степени окисления металлического центра при образовании хелатных металлоциклов [1–3]. Химия таких комплексов переходных металлов переживает в настоящее время период интенсивного развития благодаря их уникальным каталитическим свойствам. Количество публикаций по данной теме достигает нескольких тысяч и продолжает быстро увеличиваться. В связи с обнаружением мощного каталитического потенциала комплексов переходных металлов на основе лигандов пинцерного типа в различных химических превращениях в последние несколько лет отчетливо наблюдается тенденция к увеличению общего количества статей, связанных с данными лигандами [5–7]. Металлоорганические комплексы данного типа зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы таких процессов, как гидрирование кетонов [8], дегидрирование алканов [8], олиго- и полимеризация ненасыщенных углеводородов [9], гидросилилирование и гидроборирование [10] и ряд других.

Экологическая обстановка во всем мире, в том числе и в г. Стерлитамаке (Республика Башкортостан), требует разработки эффективных решений по утилизации многолетних захоронений твердых и жидких отходов нефтехимических производств, которые до настоящего времени не нашли квалифицированного способа переработки и утилизации.

Основным источником накопления отходов является концентрация крупных производственных объединений, таких как АО «Башкирская содовая компания», УК ТАУ «Нефтехим», в состав которой входят ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» и ОАО «Синтез-Каучук», ФКП «Авангард» и другие малотоннажные производства.

В итоге в выбросах присутствуют 24 наименования твердых веществ (6023,9 т/г), 51 газообразных (5844 т/г). Основными веществами, загрязняющими окружающую среду, являются этилен, винилхлорид, дихлорэтан, ртуть, аммиак и тяжелые металлы. Данные отходы в своем составе имеют канцерогенные металлы, такие как хром Cr (VI), медь Cu (II), свинец Pb (II), железо Fe (II) и Fe (III), поиск способов связывания и применения которых вызывает интерес научного сообщества. При использовании техногенного сырья в производстве строительных материалов в соответствии с МУ 2.1.674-97. «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов» [11] необходимо, чтобы содержание водорастворимых форм тяжелых металлов не превышало предельно допустимых концентраций для

вод поверхностных водоемов (ПДК_в) [12], так как воздействие агрессивных сред, механические повреждения и другие факторы могут привести к нарушению целостности изделия, его конструкции и способствовать миграции из строительного материала опасных компонентов.

Таким образом, целью данной работы является способ получения наноструктурированных комплексообразователей на основе N,N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина. В настоящее время одним из эффективных методов удаления из нефтешламов тяжелых металлов является использование волокнистых сорбентов на основе модифицированного полиакрилонитрила или его сополимеров. Сорбция наночастиц металлов в подобных сорбентах происходит за счет реакций ионного обмена и комплексообразования ионов металлов с функциональными группами сорбента.

В породах естественного происхождения всегда присутствуют, кроме основных и второстепенных компонентов, тяжелые металлы. Наименьшее их количество содержится в карбонатных, наибольшее – в глинистых породах. Промышленные отходы более обогащены тяжелыми металлами. Превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) наблюдается в пиритных огарках, золе, фосфогипсе, минеральных шламах, отработанных формовочных смесях (ОФС) и др.

По валовому содержанию тяжелых металлов в некоторых промышленных отходах предприятий Республики Башкортостан превышение ПДК составляет: по свинцу от 1,3 до 45 раз, по меди от 1,2 до 225 раз, по цинку от 1,4 до 21 раза и по никелю в 5,7 раза. Содержание токсичных металлов, таких как свинец и хром, относящихся к I и II классам опасности, особенно в ионизированном состоянии, является опасным как для здоровья человека, так и для окружающей среды.

Также комплексообразователи используются в различных областях химической и нефтехимической промышленности для очистки различных сред от тяжелых металлов. Реакцией N, N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина с монохлоруксусной кислотой получены новые алкиленаминопикарбоновые кислоты, представляющие интерес в качестве высокоэффективных комплексообразователей.

В настоящее время соединения, содержащие один или несколько атомов азота, широко используются в реакциях алкилирования с целью получения промышленно важных ингибиторов коррозии, комплексообразователей и поверхностно-активных соединений. Наличие металла приводит к большей дестабилизации продуктов вторичной переработки нефти [13, 14]. Известные в уровне техники сорбен-

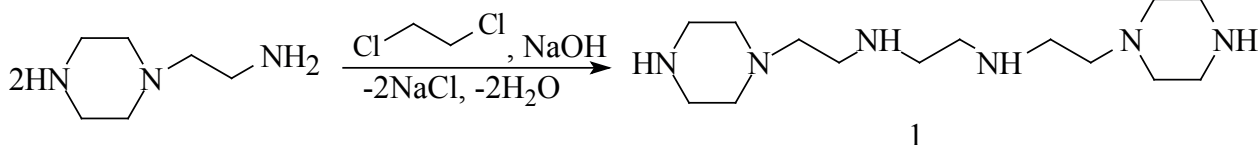
ты характеризуются невысокими сорбционными свойствами, а также неустойчивостью и непрочностью комплексов сорбента с ионами металлов, что может приводить к разрушению этих комплексов и десорбции токсичных ионов в очищенную воду [15–18]. Кроме того, сорбенты характеризуются низкими кинетическими показателями. Помимо этого, большинство сорбентов обладает повышенной степенью набухания в воде, что затрудняет их применение в системах водоочистки [19].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Пиперазин и его производные не относятся к числу крупнотоннажных продуктов промышленности органического синтеза, однако на их основе создано немало лекарственных препаратов и биологически активных соединений.

Совершенно очевидно, что сейчас речь должна идти о синтезе новых производных пиперазина, что позволяет получать новые комплексообразователи, содержащие наночастицы металлов.

При взаимодействии N-(β-аминоэтил) пиперазина (АЭП) с дихлорэтаном (ДХЭ) при температуре 80–95°C в присутствии стабилизаторов (антиоксидантов) получен дихлоргидрат N,N'-бис(пиперазиноэтил) этилендиамина (гексамин), который был выделен в виде свободного основания после обработки водным раствором (44–46%) едкого натрия или калия с выходами 96,4–97,4% [20].

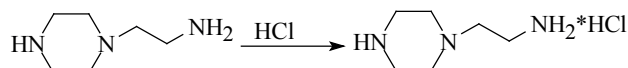


Реакция между АЭП и ДХЭ проходит гладко при умеренной температуре в мольном соотношении АЭП : ДХЭ : NaOH = 2:1:4 в водной среде с образованием гексамина 1.

В качестве стабилизаторов (антиоксидантов) используют экранированные фенолы, которые берут в количестве 0,05–1 % от веса АЭП и ДХЭ. В результате чего выход целевых продуктов в присутствии стабилизаторов повышается, и процесс проходит без технологических затруднений.

Следует отметить, что взаимодействие аминов с хлоруглеводородами сопровождается частичным дегидрохлорированием исходного хлоруглеводорода, в данном случае, ДХЭ под действием самого АЭП.

Очевидно, имеет место дегидрохлорирование хлоруглеводорода под каталитическим действием аминов, которое приводит к снижению выхода целевых продуктов.

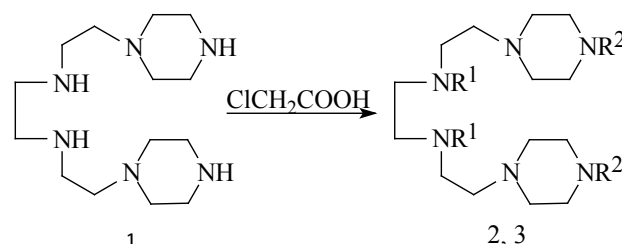


В результате протекания этих побочных реакций частично расходуется сырье, применяемое для получения целевого продукта. А хлоргидрат АЭП становится неактивным, однако способствует также дегидрохлорированию ДХЭ. Установлено, что экранированные фенолы, в том числе пиперазинофенолы, взятые в качестве стабилизаторов (антиоксидантов), при получении соединения 1 подавляют процесс дегидрохлорирования ДХЭ на 5–12%. В качестве стабилизаторов в реакции образования гексамина были использованы 2, 6-дитретбутилфенол, 2, 6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол).

Нами получены алкиленаминополикарбоновые кислоты на основе гексамина, которые могут найти применение в технологии основного органического синтеза [21, 22].

Гексамин реагирует с МХУК при температуре 80–85°C в мольном соотношении, равном 1:2 в течение 6 ч с образованием его хлоргидратов карбоксиметильных производных гексамина. Обработка реакционной смеси с избытком щелочи при 20–40°C

в течение 4–6 ч привела к его карбоксиметильным производным 2, 3:



R¹ = H, R² = CH₂COOH (2); R¹ = R² = CH₂COOH (3)

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведены исследования эффективности соединений 2, 3 в качестве комплексообразователей для извлечения металлов из шламов. В качестве при-

мера для испытаний взяли 10 г образца нефтешлама, который обрабатывали 100 мл 3%-ного раствора соединений 2, 3 в течение 30 мин. Эффективность соединений 2, 3 в качестве комплексообразователя определяли по остаточному содержанию металла в образце после обработки комплексоном. В табл. 1 приведены результаты лабораторных испытаний. В качестве сравнения взят известный комплексон Трилон Б – двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Из табл. 1 видно, что соединения 2, 3 проявляют высокий эффект при извлечении металлов из активированного угля, взятого в качестве образца.

В табл. 2 приведены характеристики алкиленаминопикарионовых кислот. Соединения 1–3 представляют собой вязкие высококипящие вещества, которые при перегонке в вакууме разлагаются.

ИК спектры соединений 4–9 сложны. В их ИК спектрах имеются полосы поглощения при 1590 и 1430 см⁻¹, характерные для ионизированной карбоксильной группы. Имеются полосы поглощения также при 1570 и 1550 см⁻¹, указывающие на присутствие свободной группы NH у соединений 1, 2, 4, 6, 10, 12.

ИК спектры ди- и тетрацианэтильных производных гексамина 2, 3 имеют полосы поглоще-

ния при 2230 см⁻¹, характерные для нитрильной (CN)-группы.

УФ спектры соединений бензимидазолов 10–15 содержат полосы поглощения с максимумами при 247, 277, 284 нм, характерные для хромофора бензимидазола.

ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое или суспензии в нуйоле. УФ спектры сняты на приборе Specord UVvis для спиртовых растворов. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C (режим JMOD) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (500.13 и 75.47 МГц, соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт – Me₄Si. Определение первичных, вторичных и третичных аминогрупп проводят потенциометрическим титрованием. Сначала определяют массовую долю общего аминного азота титрованием потенциометрически 0,1 М раствора НВг в ледяной уксусной кислоте после защиты аминогруппы цис-3, 6-эндометилен-1, 2, 3, 6-тетрагидрофталевым ангидридом. Третичную аминогруппу определяют титрованием потенциометрически с 0,1 М НВг после обработки пробы смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1:4).

N, N'-бис(пиперазиноэтил)этилендиамин (1). Раствор 38,7 г (0,3 моль) АЭП в виде 65%-ного водного раствора, 0,48 г (1% отвеса АЭП и ДХЭ) ионола (со-

Таблица 1

Извлечение солей металлов, содержащихся в образце нефтешлама после обработки комплексоном

Наименование солей металлов в нефтешламе	Содержание солей металлов, %	Содержание солей металлов после обработки полученными комплексоном		
		Соединения, г		Трилон Б, мл
		2	3	
HgCl ₂	5,40	0,0004	0,0002	0,35
CuSO ₄ ×5H ₂ O	3,62	0,0003	0,0001	0,6
ZnCl ₂	3,68	0,004	0,001	0,2
FeCl ₃ ×6 H ₂ O	2,88	0,03	0,007	0,2
NiCl ₂ ×6 H ₂ O	3,24	0,002	0,0006	0,4
6 MnCl ₂	4,28	0,003	0,0008	0,3

Таблица 2

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Найдено, %	Брутто-формула	Вычислено, %	ИК спектры (ν, см ⁻¹)	Выход, %
	N		N		
1	29,23	C ₁₄ H ₃₂ N ₆	29,57	1570(NH)	96,4
2	21,38	C ₁₈ H ₃₆ N ₆ O ₄	21,00	1570 (NH) отс. (CN)	80,7
3	15,84	C ₂₂ H ₄₀ N ₆ O ₈	16,28	отс. (NH)	81,3

единение 2), дозируют 9,9 г ДХЭ при 90°C. Реакционную смесь нагревают при 90–95°C в течение 4 ч. Смесь охлаждают и нейтрализуют 46%-ным водным раствором едкого натра. Мольное соотношение АЭП : ДХЭ : NaOH = 3:1:4. Верхний (аминный слой) слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 27,6 г (97,2%) продукта, состава, % масс: соединение (1) 98,8; ДАБО 0,9; ЭДА 0,05; ДЭТА 0,1; неидентифицированных соединений 0,15.

N, N¹-бис[карбоксиметил (пиперазиноэтил)этилендиамин (2). Смесь 28,4 г (0,1 моль) гексамина, 18,9 г (0,2 моль) МХУК при 85°C в течение 4–5 ч, реакционную массу обрабатывают избытком 36%-ного водного раствора едкого натра. Получают 33,8 г (выход 84,5 %) соединения C₁₈H₃₆N₆O₄ (6). Найдено, %: N 20,59. Вычислено, %: N 21,00.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 2.16–2.40 (м., 2H, NH + 16H, пиперазин), 2.45–2.52 (м., 4H, C⁴H₂, C⁶H₂), 2.55–2.62 (м. 4H, C¹¹H₂, C¹⁴H₂), 2.65–2.70 (м. 4H, C¹²H₂, C¹⁵H₂), 4.24–4.40 (т., 4H, C¹H₂, C²H₂, ²J 6.0, ³J 11.8), 2.77–2.85 (м., 4H, C³H₂, C⁵H₂), 8.33 (с. 2H, C¹³ООН, C¹⁶ООН).

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ, м.д.): 18.45 (C¹²), 19.00 (C¹⁵), 45.60 (C⁸, C⁸, C¹⁰, C¹⁰), 48.10 (C¹), 48.23 (C²), 49.05 (C¹¹), 49.08 (C¹⁴), 52.26 (C⁴), 52.32 (C⁶), 53.00 (C³), 53.18 (C⁵), 45.75 (C⁷, C⁷, C⁹, C⁹), 174.45 174.50 (C¹³ООН), 174.52 (C¹⁶ООН).

N, N, N¹, N¹-тетракарбоксиметил-N, N¹-бис(пиперазиноэтил)-этилендиамин (3). Смесь 28,4 г (0,1 моль) гексамина, 37,8 г (0,4 моль) МХУК в мольном соотношении гексамин : МХУК = 1:4 в условиях получения соединения (4) при 80–85 °C в течение 6 ч. Получают 43,2 г (выход 83,8%) соединения C₂₂H₄₀N₆O₈ (7). Найдено, %: N 15,84. Вычислено, %: N 16,27.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 2.16–2.36 (м., 16H, пиперазин), 2.77–2.85 (м., 4H, C³H₂, C⁵H₂), 2.50–2.65 (м., 4H, C⁴H₂, C⁶H₂). 3.82–3.85 (д., 4H, C¹⁵H₂, C¹⁷H₂, ²J 15.4), 3.74–3.76 (д., 4H, C¹¹H₂, C¹³H₂, ²J 15.7), 4.24–4.40 (т., 4H, C¹H₂, C²H₂, ²J 6.0, ³J 11.8), 9.42 (с. 2H, C¹²ООН, C¹⁴ООН), 9.45 (с. 2H, C¹⁶ООН, C¹⁸ООН).

Таблица 3

Концентрация тяжелых металлов в водных вытяжках

Добавки, мас. % от количества ОФС в бетоне	Концентрация тяжелых металлов в водных вытяжках, мг/л	
	Cr ⁶⁺	Pb ²⁺
Образец 1 0,01%	< 0,006	0,0235
Образец 1 0,03%	< 0,006	0,0188
Образец 2 0,01%	< 0,006	0,0324
Образец 2 0,03%	< 0,006	0,0311
ПДКв, мг/л	0,05	0,03

Примечание. Песчаный бетон состава 1:3, В/Ц = 0,45.

Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ, м.д.): 16.42 (C¹²), 16.44 (C¹⁴), 18.45 (C¹⁸), 19.00 (C²¹), 45.60 (C⁸, C⁸, C¹⁰, C¹⁰), 48.10 (C¹), 48.23 (C²), 49.14 (C¹¹), 49.20 (C¹³), 52.26 (C⁴), 52.32 (C⁶), 53.00 (C³), 53.18 (C⁵), 55.76 (C¹¹), 55.78 (C¹³), 56.36 (C¹⁵), 56.40 (C¹⁷), 174.65 (C¹²ООН), 174.70 (C¹⁴ООН), 176.50 (C¹⁶ООН), 176.65 (C¹⁸ООН).

ОБСУЖДЕНИЕ

Разработана уникальная технология получения новых соединений на основе N, N¹-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина, способных связывать тяжелые канцерогенные металлы: хром Cr (VI), медь Cu (II), свинец Pb (II), железо Fe (II) и Fe (III) в комплексную наноструктуру, способную создавать устойчивую композицию в составе строительного раствора. Таким образом, в работе изучена возможность получения новых наноконструктообразователей, представляющих собой циклические алкиленаминополикарбоновые кислоты реакцией N, N¹-бис(пиперазиноэтил)этилендиамина с монохлоруксусной кислотой.

Экспериментально выявлено, что медь, цинк, никель, кобальт, железо надежно блокируются в составе бетона, а водой вымываются свинец и шестивалентный хром, для связывания последних в растворе бетона исследовалась возможность удерживания вымываемых металлов с помощью производных гексамина.

При исследовании учитывалось, что предлагаемая нами нанодобавка не должна ухудшать свойства бетонов обеспечивать концентрацию свинца и хрома в водных вытяжках ниже ПДК_в, при связывании одновременно свинца и шестивалентного хрома быть совместимой, а также экономически доступной.

Концентрация Cr⁶⁺ и Pb²⁺ в водных вытяжках из песчаного бетона на ОФС через 10 сут экспозиции при использовании наноструктурированных комплексных добавок приведена в табл. 3.

Установлено, что при введении в бетоны на ОФС образца 1 (0,01 мас. % от массы ОФС в бетоне) в во-

дных вытяжках не были обнаружены соединения шестивалентного хрома. Максимальное содержание свинца определено при использовании образца 2 с концентрацией 0,01 и 0,03.

Таким образом, наиболее эффективным способом снижения концентрации свободных наночастиц свинца и хрома обладает образец 1 – N, N¹-бис[карбоксиметил (пиперазиноэтил)этилендиамин].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные наноструктурированные добавки обладают связывающими свойствами, обеспечивающими высокое сцепление тяжелого металла с органическим субстратом и компонентами строительного раствора, что позволяет обеспечить прочную композицию, сохраняющую эксплуатационные свойства, удовлетворяющие техническим требованиям.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Parshall G.W. Intramolecular Aromatic Substitution in Transition Metal Complexes // *Accounts of Chemical Research*. – 1970. – Vol. 3 (4). – P. 139–144.
2. Dehand J., Pfeffer M. Cyclometallated compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1976. – Vol. 18 (3). – P. 327–352.
3. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation of C–H bonds by metal complexes // *Chemical Reviews*. – 1997. – Vol. 97 (8). – P. 2879–2932.
4. Peris E., Crabtree R.H. Key factors in pincer ligand design // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47 (6). – P. 1959–1968.
5. Selander N., Szabó K.J. Catalysis by palladium pincer complexes // *Chemical Reviews*. – 2011. – Vol. 111 (3). – P. 2048–2076.
6. González-Sebastián L., Morales-Morales D. Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. – Vol. 893. – P. 39–51.
7. Kumar L. M., Bhat B. R. Cobalt pincer complex catalyzed Suzuki–Miyaura cross coupling—A green approach // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2017. – Vol. 827. – P. 41–48.
8. Albrecht M., Van Koten G. Platinum group organometallics based on “pincer” complexes: Sensors, switches, and catalysts // *Angewandte Chemie – International Edition*. – 2001. – Vol. 40 (20). – P. 3750–3781.
9. Motolko K.S., Price J.S., Emslie D.J., Jenkins H.A., Britten J.F. Zirconium complexes of a rigid, dianionic pincer ligand: Alkyl cations, arene coordination, and ethylene polymerization // *Organometallics*. – 2017. – Vol. 36 (16). – P. 3084–3093.
10. Obligacion J.V., Chirik P.J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration // *Nature Reviews Chemistry*. – 2018. – Vol. 2 (5). – P. 15–34.
11. МУ 2.1.674-97. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов. М.: Минздрав России. 1997. 40 с.
12. СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий» (с изменениями на 14 февраля 2022 года)
13. Шадрюнова И.В., Минеева И.А., Шадрюнов В.А. Роль и механизм действия органических комплексообразователей при сернокислотном выщелачивании медных и медно-цинковых руд: Тезисы докладов Международной научнотехнической конференции. Магнитогорск. 2001. С. 77
14. Бека М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
15. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд. иностр. литературы, 1961. 308 с.
16. Координационная химия редкоземельных элементов // Метод. пособие под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л. И. М.: Изд. МГУ, 1974. С. 17.
17. Fidelis I., Siekierski S. On the regularities or tetrad effect in complex formation by f-electron elements. A double-double effect // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1971. – V. 33. – P. 3191–3194.
18. Nugent L.J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide (III) and actinide (III) series // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – V. 32. – P. 3485–3490.

19. Peppard D.F., Mason G.W., Lewis S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanide (III) // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1969. – V. 31. P. 2271–2272.

20. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. М.: Изд. иностр. литературы, 1961. 308 с.

21. Координационная химия редкоземельных элементов // Метод, пособие под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л. И. М.: Изд. МГУ, 1974. С. 17.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильин Владимир Михайлович – канд. хим. наук, директор, филиал Уфимского государственного нефтяного университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, iljynvm@rusoil.net, <https://orcid.org/0000-0002-3252-3776>

Боев Евгений Владимирович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», заместитель директора по учебной и воспитательной работе, филиал Уфимского государственного нефтяного университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, 9196011116@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9255-6142>

Исламутдинова Айгуль Акрамовна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, aygul_ru@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3104-2097>

Аминова Эльмира Курбангалиевна – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Общая химическая технология», филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамаке, Республика Башкортостан, Россия, k.elmira.k@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3105-3477>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 26.08.2022; одобрена после рецензирования 19.09.2022; принята к публикации 23.09.2022.