

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2016

№ 3 (5)

Томский государственный университет
2016

Учредитель – Томский государственный университет

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Новосибирск).

И.А. Курзина – председатель научной редакции (Томский государственный университет, Томск).

К.В. Алексеев – ответственный секретарь (Томский государственный университет, Томск).
E-mail: vestnik_chem@mail.ru

О.В. Бабкина (Томский государственный 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); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, 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** (Сибирский физико-технический институт, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **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); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Кольский научный центр 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); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **В.М. Бузник** (МГУ им. М.В. Ломоносова); **И.А. Курзина** (Томский государственный университет, Томск); **У. Барди** (Флорентийский университет, Италия); **Д.Ю. Мурзин** (Академия Або, г. Турку, Финляндия), **Ю. Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадете Сантос-Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды в Лионе, Франция); **Лотар Найрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).

Адрес издателя и редакции: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Томский государственный университет, химический факультет.

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; корректор Н.А. Афанасьева; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет К.В. Полькиной; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 09.12.2016. Формат 70х108¹/₁₆. Усл. печ. л. 4,9. Тираж 250 экз. Заказ № 2268.

Цена свободная. Дата выхода в свет 31.01.2017 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия
Тел. 8+(382-2)-53-15-28. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

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

I.A. Kurzina – chairman of scientific editorial board (Tomsk State University, Tomsk).

K.V. Alekseenko – responsible secretary (Tomsk State University, Tomsk).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

O.V. Babkina (Tomsk State 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); **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); **Y.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Institute of petroleum chemistry, 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); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **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); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (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); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.M. Buznik** (Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Moscow); **I.A. Kurzina** (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **D.Yu. 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)

PUBLISHER:

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

Editor K.V. Polkina; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy K.V. Polkina; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 09.12.2016. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 4,9. Circulation – 250 copies. Order N 2268. Free price. Date of publication 31.01.2017.

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

Tel. +7 (382-2)-53-15-28. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Минакова Т.С., Лойко С.В., Слизов Ю.Г., Екимова И.А., Горбунова А.С. Физико-химические свойства поверхности минеральных горизонтов под торфяными залежами в Западной Сибири	7
Яковлев Е.А., Яковлев Н.А., Ильиных И.А., Бурмистров И.Н., Горшков Н.В. Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов	15

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Залов А.З., Вердизале Н.А. Изучение реакции комплексообразования молибдена и вольфрама с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и ароматическими аминами	24
--	----

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Тугульдурова В.П., Татаренко О.В., Протазова В.А., Мальков В.С. Исследование закономерностей синтеза аллантаина	41
Гараев А., Рзаева А., Бабаева Н. Изучение условий получения тонкой пленки триоксида молибдена	49

CONTENTS

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF PROCESSES, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS

Minakova T.S., Loyko S.V., Slizhov Y.G., Ekimova I.A., Gorbunova A.S. Physicochemical properties of the mineral horizons under the peat deposits in Western Siberia surface	7
Yakovlev E.A., Yakovlev N.A., Ilyinykh I.A., Burmistrov I.N., Gorshkov N.V. Investigation of the influence of functionalized multiwalled carbon nanotubes on electrical conductivity and mechanical properties of epoxy composite	15

THEORETICAL AND APPLIED PROBLEMS ANALYTICAL CHEMISTRY

Zalov Z., Verdizade N.A. A study of complex formation of molybdenum and tungsten with 2-hydroxy-5-halogeniophenols and aromatic amines	24
---	----

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Tuguldurova V.P., Tatarenko O.V., Protazova V.A., Malkov V.S. Investigation of the allantoin synthesis regularities	41
Garaev A., Rzaeva A., Babayeva N. Study of the conditions obtaining a thin film of molybdenum trioxide	49

ISSN 2413-5542

Научный журнал «Вестник Томского государственного университета. Химия» является профильным периодическим научным изданием. Выделен в самостоятельное периодическое издание из общенаучного журнала «Вестник Томского государственного университета» в 2014 г. «Вестник Томского государственного университета. Химия» – первый профильный журнал по химии в г. Томске и нацелен на повышение публикационной активности научных сотрудников университетов Томской области и не только. Научный журнал принимает к публикации работы, посвященные основным разделам химической науки, изучающих строение и свойства веществ, реакционную химическую способность и превращения твердофазных материалов.

Основные разделы журнала: синтез материалов; структура и свойства веществ и материалов; химия поверхности твердофазных материалов; биохимические аспекты твердофазных соединений.

Все статьи, поступающие в редакцию научного журнала «Вестник Томского государственного университета. Химия», подлежат обязательному рецензированию. Редакция принимает статьи от российских и зарубежных авторов на русском или английском языках. Периодичность издания – ежеквартально. Срок публикации – от полутора после поступления материалов. Все публикации в журнале (в том числе аспирантов) осуществляются на некоммерческой основе. Полная версия статьи выставляется на сайте журнала в свободном доступе, а также в различных электронных библиотеках. Рассылка экземпляров журнала производится редакцией только по подписке.

По поводу приобретения отдельных номеров журнала необходимо обращаться в ООО «Позитив-НБ» по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а, Научная библиотека ТГУ, цокольный этаж. Тел./факс: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.ru

ISSN 2413-5542

Scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry” is a profile scientific periodical. In 2014 was separated from general scientific journal “Tomsk State University Journal” and became an independent periodical. “Tomsk State University Journal of Chemistry” is the first profile journal in chemistry and is aimed to increase the publication activity of Tomsk and other region’s researchers.

Scientific journal accepts for publication papers, devoted to the basic areas of chemical science, investigating composition and characteristics of substances, chemical ability for reactions and transformation of solid-phase materials.

The main sections of the journal: Synthesis of materials; Structure and characteristics of substances and materials; Chemistry of solid-phase materials surfaces; Biochemical aspects of solid-phase combinations.

All articles, coming to the editorial board of scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry”, are subject to obligatory peer review. Editorial board accepts articles from Russian and foreign authors in Russian or English language. Periodicity of publication – quarterly. Term of publication – from half a year after coming of materials. All articles in the journal (including PhD students) are published on non-profit base. Full version of the article is shared on the journal’s site, and in different e-libraries. Editorial board sends out the hard copies of the journal only on the base of subscription.

To buy separate issues of the journal apply to “Positiv-NB” Ltd. Address: Tomsk, Lenina ave. 34a, TSU scientific library, ground floor. Tel./Fax: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 631.445.11:631.415.1(571.1)

DOI: 10.17223/24135542/5/1

**Т.С. Минакова¹, С.В. Лойко¹,
Ю.Г. Слизов¹, И.А. Екимова^{1,2}, А.С. Горбунова¹**

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

²*Сибирский государственный медицинский университет (г. Томск, Россия)*

Физико-химические свойства поверхности минеральных горизонтов под торфяными залежами в Западной Сибири

Исследовано шесть образцов почвенных горизонтов, отобранных из-под торфяной залежи талых и мерзлых болот Западной Сибири. Характер кислотности поверхности почв изменяется от кислого ($pH_{\text{шс}}=4$) до почти нейтрального ($pH_{\text{шс}}=6,1$), удельная поверхность – от 0,2 до 65 м²/г. Эти различия должны отражаться в сорбционном потенциале минеральных горизонтов, подстилающих торфяную залежь, их способности к сорбции органических веществ из радиально мигрирующих почвенных растворов.

Ключевые слова: почвы; Западная Сибирь; болота; удельная поверхность; кислотность поверхности.

Кислотность и кислотно-основная буферность почв в значительной мере являются продуктами почвообразования и представляют собой фундаментальные характеристики, контролирующие подвижность химических элементов, в том числе многих элементов питания и поллютантов в почвах и ландшафтах. Показатели кислотности почв оценивают при решении проблем химии почв, агрохимии, при инженерно-экологических изысканиях. К настоящему времени сформулирована концепция кислотности и кислотно-основной буферной способности почв, разработаны подходы к их изучению. Вместе с тем многие теоретические и методические аспекты остаются дискуссионными. Около 50–60% объёма и до 90–97% массы почвы составляют минеральные компоненты [1]. В связи с этим возникает необходимость изучения кислотно-основных свойств как образцов различных почв, так и отдельных компонентов почв для лучшего понимания процессов, происходящих в почвах, в частности для определения их ёмкостной способности поглощать и стабилизировать органические вещества, проникающие из торфа в подстилающие минеральные горизонты. Особенно актуально это для минеральных горизонтов под мерзлыми болотами, так как при потеплении климата они могут войти в активный слой почвообразова-

ния, выступая барьерами на пути мигрирующих органических соединений в растворенной и коллоидной формах [2].

Цель данного исследования – изучение кислотно-основного состояния поверхности образцов минеральных горизонтов, залегающих под торфяной залежью болот Западной Сибири.

Образцы отбирались из почвенных горизонтов, которые находятся под торфяной залежью либо потенциально могут оказаться под ней при заболачивании. Важным является изучение их способности к сорбции органических веществ из радиально мигрирующих почвенных растворов. Это необходимо, с одной стороны, для оценки потенциала стабилизации углерода в минеральных горизонтах под торфяными залежами, а с другой – для понимания механизмов изменения концентраций водорастворимого органического углерода в водах при их внутриландшафтной миграции. Первоочередной задачей было определение базовых химических и физико-химических параметров горизонтов, которые могут влиять на их сорбционную активность по отношению к водорастворимым органическим веществам. Важность анализа образцов заключается и в том, что по мере потепления климата замёрзшие торфяные залежи севера будут протаивать вплоть до минеральных горизонтов с включением последних в активный слой.

Экспериментальная часть

В работе исследовано 6 образцов, обозначенных как Х1–Х6. Образцы Х1 и Х2 отобраны в подзоне южной тайги, в области распространения талых олиготрофных (верховых) болот. Образцы Х3–Х6 отобраны в криолитозоне, в области распространения мерзлых болот. Образец Х1 – глеевый горизонт, по гранулометрическому составу относится к песку, преимущественно кварц-полевошпатового состава, имеется незначительная примесь илистых частиц (размером менее 1 мкм). Образец отобран на Обь-Томском междуречье, на окраине болотного массива. Образец Х2 – переходный к почвообразующей породе горизонт в подзолистой глееватой почве. Имеет глинистый гранулометрический состав. Преобладают частицы двух фракций: 1) пылеватая фракция (размер 50–10 мкм) и илистая (< 1 мкм). В пылеватой фракции преобладают кварц и полевые шпаты, в илистой фракции – иллиты и монтмориллонит, а также гидрослюды. Образцы Х3, Х5 – песчаные горизонты, извлеченные из ВНГ горизонта под торфяной залежью бугристого болота в северной тайге, в бассейне реки Пякупур. Две повторности. Эти горизонты залегают непосредственно под торфяной залежью, в них происходит вымывание железо-органических комплексов, которые сорбируются совместно с железом на песчаных частицах и обогащают горизонт углеродом органических соединений, что проявляется в его цвете кофейных оттенков. Образец Х4 – суглинистый горизонт, Вh из-под торфяной залежи мерзлого болота. Образец отобран в средней части бассейна реки Пур, в граничной полосе между лесотундрой и северной тайгой

Западной Сибири. Их минералогический состав представлен первичными алюмосиликатами, кварцами, полевыми шпатами, значительно меньше слюд и роговой обманки. Образец Х6 – горизонт аналогичен предыдущему, но отобран с участка, прилегающего к болоту. В этом горизонте больше содержание илистой фракции.

Для указанных образцов проведено определение удельной поверхности методом БЭТ [3] и кислотно-основных свойств их поверхности методом рН-метрии [4, 5]. Измерение удельной поверхности и пористости образцов проводилось с использованием автоматизированной сорбционной установки 3Flex производства Micromeritics (США) по низкотемпературной адсорбции азота [6]. Для характеристики кислотно-основных свойств поверхности почвенных образцов изменение рН их водных суспензий с момента образования до достижения электрохимического адсорбционного равновесия регистрировалось через каждые 5–10 с по показаниям иономера ИТАН со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Результаты и их обсуждение

Данные измерения удельной поверхности и пористости образцов представлены в табл. 1 и 2. Предварительная обработка образцов проводилась при температуре 200°C в течение 2 ч или при температуре 60°C в течение 6 ч.

Как видно из табл. 1, исследованные образцы довольно сильно различаются по величинам площади удельной поверхности, что является результатом изменения их пористости, связанной с почвообразованием и исходными свойствами почвообразующей породы.

Таблица 1

Значения удельной поверхности и пористости образцов почв

Образец	Термовакuumная дегазация	$S_{уд}$, м ² /г	Интервал спрямления в координатах уравнения БЭТ (P/P ₀)	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Х 1	2 ч, 200°C	2,0	0,01–0,13	0,003	6,4
Х 2		65,0	0,05–0,20	0,060	3,7
Х 3		0,3	0,05–0,30	0,002	21,0
Х 4		1,5	0,05–0,30	0,005	16,9
Х 5		0,25	0,05–0,30	0,002	26,2
Х 6		5,0	0,05–0,30	0,011	9,6

В табл. 2 показаны результаты измерения удельной поверхности образцов почв, полученные при изменённых условиях термовакuumной обработки: снижена температура дегазации до 60°C и увеличено время дегазации до 6 ч.

Структурные и адсорбционные свойства почвенных сорбентов

Образец	Термо-вакуумная дегазация	$S_{уд}(\text{БЭТ}), \text{ м}^2/\text{г}$ (относит. погрешность $\Delta \pm 10\%$)	Интервал петли гистерезиса (P/P_0)	Характер петли гистерезиса	Емкость моно-слоя	Максимальная величина адсорбции при $P/P_0 = 1$
X 1	6 ч, 60°C	1,7	0,4–1,0	Довольно широкая	0,030	0,1
X 2		62	0,4–1,0	Широкая	0,800	1,8
X 3		0,14	0,7–1,0	Очень узкая	0,002	0,04
X 4		1,36	0,7–1,0	Узкая	0,025	0,22
X 5		0,28	0,5–1,0	Очень узкая	0,005	0,06

Как следует из сравнения данных табл. 1 и 2, значения удельных поверхностей для одного и того же образца практически одинаковы, учитывая, что точность метода БЭТ лежит в пределах 5–10%.

Однако разные образцы характеризуются как различными величинами площади удельной поверхности, так и отличающимися суммарными объемами и средним размером пор. В этом отношении обращает на себя внимание образец X2, имеющий самые большие величины удельной поверхности, суммарного объема пор и наименьший средний радиус пор.

На кривых распределения пор по размерам для этого образца максимум приходится на 3,8 нм. Это мезопористый образец с большой удельной поверхностью, преимущественно с мелкими мезопорами. На изотерме адсорбции–десорбции азота (рис. 1) наблюдается широкая петля гистерезиса в интервале относительных давлений P/P_0 (0,4–1). Для других образцов (X3–X4) характерны узкие петли гистерезиса, начинающиеся при больших значениях P/P_0 (табл. 2).

Анализируя данные табл. 1 и 2, а также рис. 1, можно сделать заключение, что образец 2 является мезопористым образцом, характеризуется наибольшей величиной емкости монослоя и максимальной величиной адсорбции. Образец X6 можно отнести к крупнопористому. Образцы X3 и X5 обладают очень низкой адсорбционной способностью (по отношению к газу-адсорбату азоту), их поверхность является крупнопористой, практически непористой. Можно предполагать, что наибольшей адсорбционной способностью будут обладать почвы X2, значительно меньшей – X6, X1 и X4, минимальной – X3 и X5.

О состоянии поверхности твердых тел можно судить по кислотно-основным свойствам их поверхности. Метод pH-метрии – это контроль за изменением pH среды во времени начиная с первых секунд контакта твердого тела с растворителем. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения pH после 5, 10, 15 и

т.д. секунд контакта образца с водой [7] и рН изоионного состояния вещества ($pH_{инс}$) – значение рН, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела [4, 5]. По результатам исследования строилась зависимость в координатах $pH_{сusp.} = f(t)$. На рис. 2 приведена такая зависимость для образцов X1–X6.

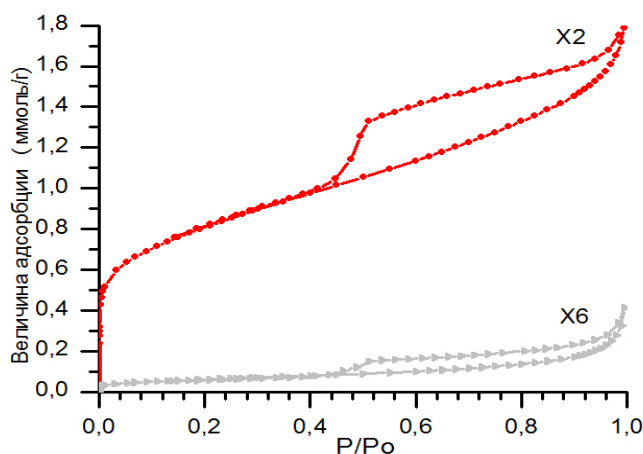


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота на образцах X2 и X6, различающихся величинами площади удельной поверхности

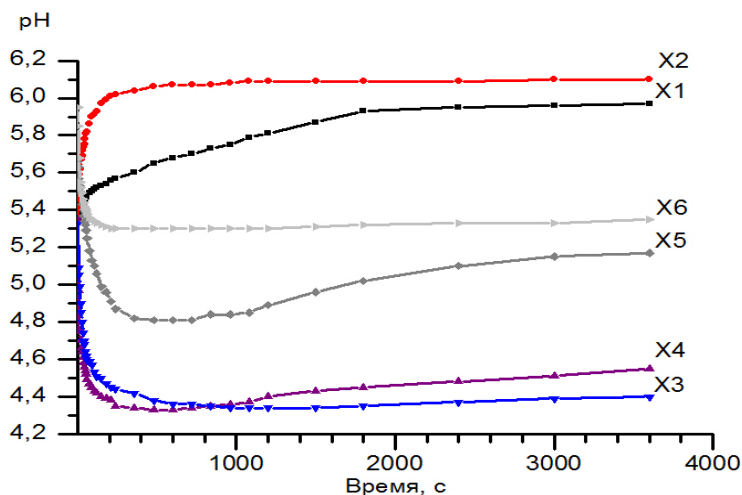


Рис. 2. Изменение рН водной суспензии почвенных образцов во времени

В табл. 3 представлены результаты определения кислотно-основных свойств поверхности исследованных почвенных образцов.

Кислотно-основные параметры поверхности изученных образцов почв

Образец	pH _{0с}	pH _{5с}	ΔpH _{5с}	pH _{10с}	ΔpH _{10с}	pH _{15с}	ΔpH _{15с}	pH _{тис}
X1	5,35	5,35	0,00	5,35	0,00	5,40	0,05	6,00
X2	5,35	5,40	0,05	5,50	0,15	5,60	0,25	6,10
X3	5,35	5,00	-0,35	4,75	-0,60	4,75	-0,60	4,55
X4	5,35	5,10	-0,24	5,05	-0,30	5,00	-0,35	4,40
X5	5,65	5,60	-0,05	5,60	-0,05	5,50	-0,15	5,20
X6	5,95	5,85	-0,10	5,70	-0,25	5,55	-0,40	5,35

Как показали проведенные исследования, образцы почв, взятые в разных местах, отличаются по кислотно-основным свойствам поверхности: характер кислотности изменяется от кислого (X4, X3) до слабо кислого (X5, X6), приближающегося к нейтральному (X1, X2); обладают разной адсорбционной способностью по отношению к адсорбции азота; различие наблюдается также и в величинах площади удельной поверхности образцов и пористости. Эти различия должны отражаться в сорбционном потенциале почвенных горизонтов, их способности к сорбции органических веществ из радиально мигрирующих почвенных растворов [8]. Изучение этого аспекта является предметом дальнейших исследований.

Литература

1. Шамрикова Е.В. Кислотно-основное состояние почв таежной и тундровой зон европейского северо-востока России : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2015. 39 с.
2. Gentsch N., Mikutta R., Alves R.J.E., Barta J., Capek P., Gittel A., Hugelius G., Kuhry P., Lashchinskiy N., Palmtag J., Richter A., Santruckova H., Schnecker J., Shibistova O., Urich T., Wild B., Guggenberger G. Storage and transformation of organic matter fractions in cryoturbated permafrost soils across the Siberian Arctic // Biogeosciences. 2015. 12 (14). P. 4525–4542.
3. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск : Наука, 1999. 470 с.
4. Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства. Томск : Издательский Дом ТГУ, 2014. 148 с.
5. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург : Химиздат, 2016. 276 с.
6. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. Vol. 87, № 9–10. P. 1051–1069.
7. Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И. Функция кислотности поверхности твердых оксидов // Известия СПбГУНИИТ. 2007. № 3. С. 14–24.
8. Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S., Shirokova L.S., Krickov I.A., Pokrovsky B.G., Kolesnichenko L.G., Kopysov S.G., Zemtsov V.A., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in western Siberian rivers // Biogeosciences. 2015. № 12. P. 6301–6320.

Авторский коллектив:

Минакова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Лойко Сергей Васильевич, канд. биол. наук, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимических и дистанционных методов мониторинга окружающей среды, заведующий почвенным музеем Биологического института Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: s.loyko@yandex.ru

Слизов Юрий Геннадьевич, канд. хим. наук, декан химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Екимова Ирина Анатольевна, канд. хим. наук, заведующий кафедрой химии Сибирского государственного медицинского университета (г. Томск, Россия). E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Горбунова Анна Сергеевна, инженер-исследователь Центра коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail.ru: asgorbunowa@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 3 (5), 7-14. DOI: 10.17223/24135542/5/1

**T.S. Minakova¹, S.V. Loyko¹, Y.G. Slizhov¹, I.A. Ekimova^{1,2},
A.S. Gorbunowa¹**

¹Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

²Siberian State Medical University (Tomsk, Russian Federation)

**Physicochemical properties of the mineral horizons
under the peat deposits in Western Siberia surface**

Acidity and acid-base buffering of soils are largely products of soil formation and express the fundamental characteristics that control the mobility of chemical elements, including many nutrients and pollutants in soils and landscapes. In this connection it is necessary to explore the acid-base properties of different soil samples. This is especially significant for mineral horizons under the frozen marshes, since they may enter into the active layer of soil during warming, addressing barriers to migratory organic compounds in dissolved and colloidal form.

The aim of this study was to examine acid-base status of mineral horizon sample surface occurring under the peat deposit in Western Siberia swamps. Samples were taken from the soil horizons, which are under the peat deposit, or may potentially be under it during water-logging. The primary objective was to determine the basic chemical and physical-chemical parameters of horizons, which may affect their sorption activity with respect to the water-soluble organic substances. The importance of samples analyzing lies in the fact that the frozen north peat deposits will thaw until mineral horizons, with the inclusion of the latter in the active layer during global warming.

Six soil horizon samples, chosen out of a peat deposit thawed and frozen bogs of Western Siberia, were studied. Determination of specific surface area and acid-base properties of the surface were carried out by the BET and pH meter methods respectively. Measurement of specific surface area and porosity of samples was performed using an automated sorption installation 3Flex produced by Micromeritics (USA) at a low-temperature nitrogen adsorption.

It is shown that the investigated samples are quite different from the values of the specific surface area (from 0.2 to 65 m² / g), which is the result of changes in their porosity - mesoporous ($S_{sp} = 65 \text{ m}^2 / \text{g}$), large pore ($S_{sp} = 5 \text{ m}^2 / \text{g}$) non-porous ($S_{sp} = 0,2 - 2,0 \text{ m}^2 / \text{g}$), related to soil formation and the properties of the original parent rock.

pH change of aqueous suspension was recorded every 5-10 seconds since the establishment until the electrochemical adsorption equilibrium to characterize the acid-base properties of the surface soil samples. ITAN ionomer was used with the glass and silver chloride electrodes.

It was determined that the nature of the acidity of the soil surface changes from acidic ($pH_{\text{lis}} = 4$) to almost neutral ($pH_{\text{lis}} = 6.1$). It was found that these differences should be reflected in the sorption capacity of mineral horizons, which underlie peat deposits, their capacity for sorption of organic substances from migrating radially soil solutions.

Keywords: soil; Western Siberia; swamps; surface area; surface acidity.

References

1. Shamrikova E.V. *Kislotno-osnovnoe sostoyanie pochv taezhnoy i tundrovoy zon evropeyskogo severo-vostoka Rossii* [The acid-base status soils of taiga and tundra zones of the European northeast of Russia. CandSci. Dissertation, Biology]. M.; 2015. 39 p. In Russian
2. Gentsch N., Mikutta R., Alves R.J.E., Barta J., Capek P., Gittel A., Hugelius G., Kuhry P., Lashchinskiy N., Palmtag J., Richter A., Santruckova H., Schnecker J., Shibistova O., Urich T., Wild B., Guggenberger G. Storage and transformation of organic matter fractions in cryoturbated permafrost soils across the Siberian Arctic. *Biogeosciences*. 2015;12(14):4525–4542.
3. Karnaukhov A.P. Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov [Adsorption. The texture of dispersed and porous structures]. Novosibirsk: Nauka Publ.; 1999. 470 p. In Russian
4. Minakova T.S., Ekimova I.A. Ftoridy i oksidy shchelochnozemelnykh metallov i magniya. Poverkhnostnye svoystva [The fluorides and oxides of alkaline earth metals and magnesium]. Tomsk: Izdatelskiy Dom TGU; 2014. 148 p. In Russian
5. Sychev M.M., Minakova T.S., Slizhov Y.G., Shilova O.A. Kislotno-osnovnye kharakteristiki poverkhnosti tverdykh tel i upravlenie svoystvami materialov i kompozitov [Acid-base characteristics of the surface of solids and management of properties of materials and composites]. Sankt-Peterburg: Khimizdat; 2016. 276 p. In Russian
6. Thommes M. et al Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015;87(9–10):1051–1069.
7. Nechiporenko A.P., Kudryashova A.I. Funktsiya kislotnosti poverkhnosti tverdykh oksidov [The acidity function of surface of solid oxides]. *Izvestiya SPbGUNIPT*. 2007;3:14–24. In Russian
8. Pokrovsky O.S., Manasypov R.M., Loiko S., Shirokova L.S., Krickov I.A., Pokrovsky B.G., Kolesnichenko L.G., Kopysov S.G., Zemtzov V.A., Kulizhsky S.P., Vorobyev S.N., Kirpotin S.N. Permafrost coverage, watershed area and season control of dissolved carbon and major elements in western Siberian rivers. *Biogeosciences*. 2015;12:6301–6320.

Information about authors:

Minakova Tamara S., PhD in Chemistry, Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

Loyko Sergey V., PhD in Biology, Senior Researcher, Laboratory of biogeochemical and remote environmental monitoring methods of the environment, Head of soil museum, Biological Institute, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: s.loyko@yandex.ru

Slizhov Yuri G., PhD in Chemistry, Dean of the Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: decan@xf.tsu.ru

Ekimova Irina A., PhD in Chemistry, Head of Department of Chemistry, Siberian State Medical University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ekimova_ira80@mail.ru

Gorbunova Anna S., Engineer-researcher, Center for collective use of sorption and catalytic studies, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: asgorbunova@gmail.com

УДК 678.072; 678.01; 66.08

DOI: 10.17223/24135542/5/2

**Е.А. Яковлев¹, Н.А. Яковлев¹,
И.А. Ильиных², И.Н. Бурмистров^{1,2}, Н.В. Горшков¹**

¹*Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина
(г. Саратов, Россия)*

²*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(г. Москва, Россия)*

Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта № 02. G25.31.0123 и Государственного фонда ФСИ по программе «УМНИК» №6195ГУ/2015 в рамках реализации инновационного проекта.

Приведены результаты испытаний механических и электрофизических свойств эпоксидных композитов, наполненных карбоксилированными углеродными нанотрубками марки «Таунит-М». Показана возможность существенно повышения прочностных характеристик термореактивных композитов при введении малых добавок углеродных нанотрубок и обоснована большая эффективность их функционализированной карбоксильными группами формы. Исследованы частотные зависимости проводимости эпоксидных композитов, наполненных нанотрубками в диапазоне концентраций от 0,1 до 10% масс., и предложены различные механизмы проводимости в зависимости от содержания наноуглеродного наполнителя.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; функционализация; электропроводность; электропроводные материалы; нанокompозиты.

Введение

Полимерные композиты с показателями электро- и теплопроводности, сопоставимыми с металлами, являются весьма перспективными материалами для различных электротехнических и электронных устройств [1].

Для обеспечения электропроводности полимерных материалов в их состав в большинстве случаев вводятся электропроводящие микродисперсные наполнители (сажа, графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) [2, 3]. Такие композиты применяются в производстве антистатических изделий, электромагнитных защитных покрытий, высокоомных резисторов, электрических неметаллических нагревателей и токопроводящих лаков. Также они могут использоваться для производства радиоэкранирующих оболочек. Эксплуатацион-

ные характеристики таких изделий, как правило, увеличиваются с ростом электропроводности полимерного материала [4,5], а это требует достижения высоких степеней наполнения или обеспечения большего перколяционного порога.

Для придания композитам высоких тепло- и электропроводных характеристик при введении традиционных наполнителей необходимо обеспечение высоких степеней наполнения до 70% масс. и более. Для снижения порога перколяции чаще всего используют наполнители с высокими значениями удельной электропроводности (мелкодисперсное серебро, палладий, золото), что значительно увеличивает стоимость материала [5, 7]. Использование наполнителей, обеспечивающих только аддитивный эффект, при высоких степенях наполнения может снижать физико-механические свойства, которые являются одной из важнейших характеристик помимо тепло- и электропроводности.

Решением указанной проблемы может быть введение нанодисперсных наполнителей, а особенно наполнителей с квазиодномерными наночастицами, например углеродных нанотрубок (УНТ). Однако применение таких наполнителей сопряжено с проблемами агрегации и обеспечения их равномерного распределения [8].

В предшествующих работах нами были рассмотрены экспериментальные аспекты обеспечения равномерного распределения нанокерамических наполнителей в эпоксидных композитах путем сочетания обработки наполнителя аппретами с применением методов ультразвуковой обработки [9]. С использованием данного опыта в представленной работе исследована возможность обеспечения равномерного распределения функционализированных УНТ при УЗ обработке в эпоксидном связующем, что позволяет получить композиты с повышенной тепловой и электрической проводимостью.

Объекты и методы

В качестве связующего использовали эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-3) и отвердитель – триэтилентетрамин (ТЭТА, ТУ 6-09-3207-66). Для обеспечения теплоэлектропроводящих свойств композиции применяли многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки «Таунит-М» производства ООО «Нанотехцентр».

Для обеспечения более эффективного взаимодействия МУНТ с полимерным связующим они были обработаны концентрированной азотной кислотой, обеспечивающей формирование функциональных карбоксильных групп на поверхности трубок по методике [10].

Для повышения адгезии поверхности нанотрубок к углеводородным радикалам использовали ПАВ – изопропокситристеароксититанат марки TTS Titanium (рис. 2).

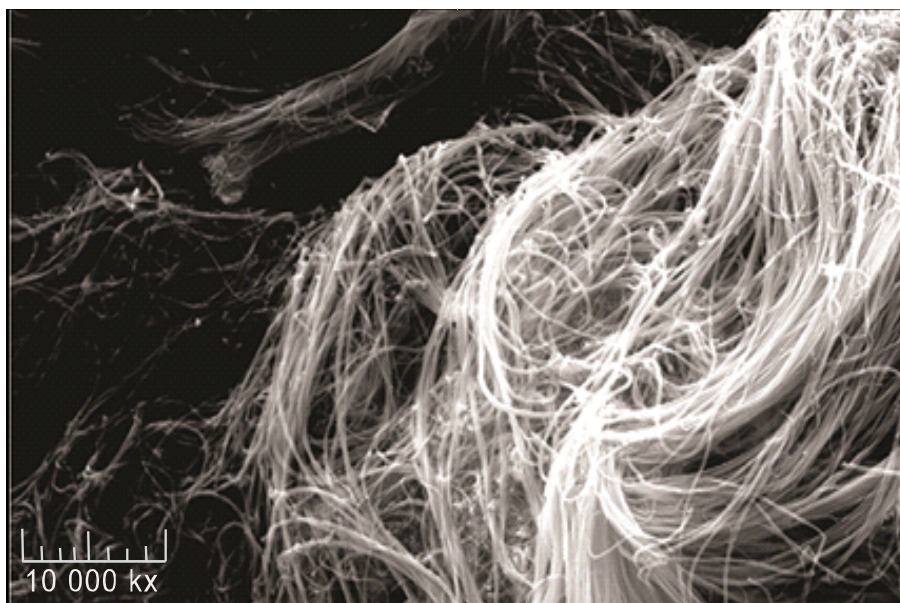


Рис. 1. Структура МУНТ марки «Таунит-М» ($\times 10\,000$)

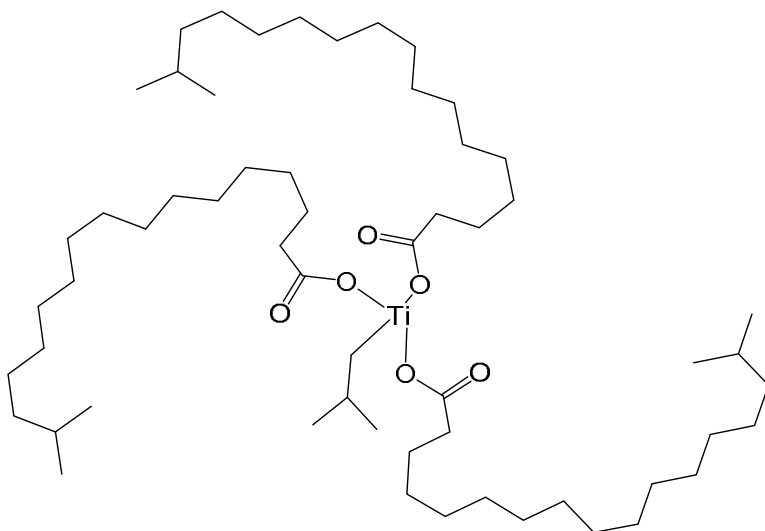


Рис. 2. Структура изопропокситристеароксититаната

Для обеспечения равномерного распределения функционализированных УНТ в эпоксидном связующем применяли ультразвуковую обработку согласно условиям, описанным в работе [9].

Результаты и их обсуждение

Таблица 1

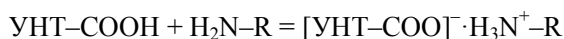
Физико-механические характеристики эпоксидных композитов модифицированных УНТ и ОУНТ

Содержание «Таунит-М», % масс.	Механические характеристики			Электропроводность, См/см
	$a_{уд}$, кДж/м ²	$\sigma_{изгб}$, МПа	HBW, МПа	
ЭД-20, по паспорту	16	60	110	1×10^{-12}
—	12	54	110	1×10^{-11}
10% УНТ	—	—	150	0,0521
10% ОУНТ	—	—	157	0,0879
1% УНТ	8	36	141	0,0012
1% ОУНТ	8	39	144	0,0278
0,1% УНТ	8	46	128	$0,95 \times 10^{-4}$
0,1% ОУНТ	9	52	125	$0,55 \times 10^{-4}$
0,01% УНТ	16	74	110	—
0,01% ОУНТ	19	97	110	—
0,005% УНТ	24	125	110	—
0,005% ОУНТ	33	130	110	—

Как видно из результатов механических испытаний, эпоксидные композиты, модифицированные малыми добавками (0,005%; 0,01%), как окисленных, так и нативных УНТ, показывают прочностные характеристики, существенно превосходящие свойства ненаполненной композиции и достигающие ударной вязкости до 33 кДж/м² и разрушающего напряжения при изгибе до 130 МПа.

Следует отметить, что свойства композитов на основе функционализированных нанотрубок (ОУНТ) выше свойств на основе нативных при всех исследованных концентрациях.

Данный эффект может быть связан с привитыми к МУНТ карбоксильными группами, которые обеспечивают более эффективную адсорбцию эпоксидных олигомеров, а также, взаимодействуя с группами отвердителя, положительно влияют на стабилизацию и свойства композита [10]. Механизм взаимодействия карбоксилов ОУНТ и ТЭТА:



Применение в качестве ПАВ для МУНТ TTS Titanium (далее TTS) позволяет дополнительно повысить физико-механические характеристики

композита (табл. 2). Так, при обработке 0,001% TTS при концентрации УНТ и ОУНТ 0,01% в композите, удается достичь показателей $a_{уд.} = 32 \text{ кДж/м}^2$, $\sigma_{изгиб.} = 124 \text{ МПа}$.

Таблица 2

**Физико-механические характеристики эпоксидных композитов
модифицированных УНТ и ОУНТ, обработанные ПАВ**

Содержание «Та-унит-М» и TTS Titanium, % масс.	$a_{уд.} \text{ кДж/м}^2$	$\sigma_{изгиб.} \text{ МПа}$	HBW, МПа
0,1% УНТ+0,001% TTS	28	112	161
0,1% ОУНТ+0,001% TTS	32	124*	161
1% УНТ+0,01% TTS	14	69	150
1% ОУНТ+0,01% TTS	18	75	145

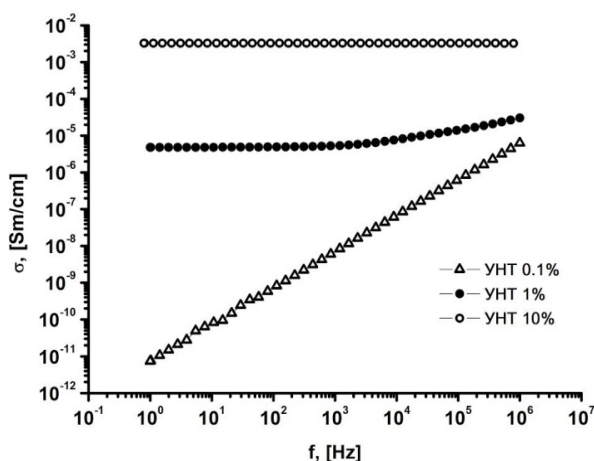
*Образец не разрушается, прогиб 1,5 толщины образца.

Такое повышение механических характеристик может достигаться за счет уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела фаз МУНТ и эпоксидного олигомера. Разница полярности ПАВ и наполнителя и слабое броуновское движение в сочетании с малой скоростью диффузии, характерные для высокомолекулярных и лиофильных активных веществ, позволяет более обособленно распределяться МУНТ по объему связующего, при этом менее интенсивно образовывать агрегаты спутанных клубков нанотрубок в процессе формирования сетчатой структуры реактопласта.

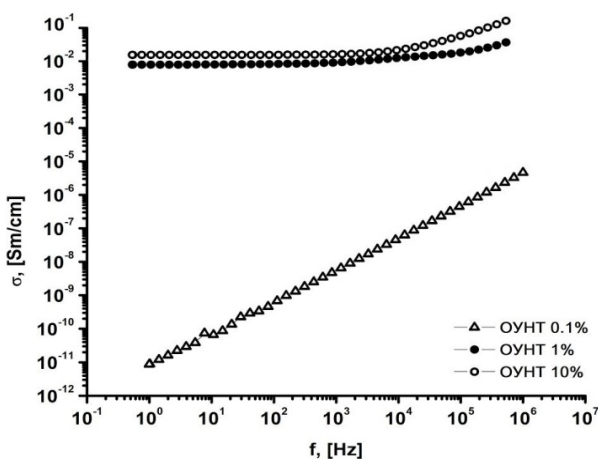
Исследование частотной зависимости электропроводности композитов с различным содержанием МУНТ (рис. 3) показало возможность повышения проводимости эпоксидного композита при постоянном токе (σ_{DC}) не менее, чем на 12 порядков (до $9 \times 10^{-2} \text{ См/см}$). При этом ОУНТ также показали более высокую эффективность при повышении проводимости по сравнению с немодифицированными МУНТ.

Частотная зависимость электропроводности композитов, содержащих 0,1% УНТ или ОУНТ, характеризуется закономерным увеличением проводимости при повышении частоты, что свидетельствует о прыжковом механизме электропроводности, характеризующемся относительно высоким активационным потенциалом.

При повышении концентрации УНТ до 1% формируются два участка проводимости: частотно-зависимый, при высоких частотах (более 10^3 Гц), и частотно-независимый (менее 10^3 Гц). Частотно-зависимый участок характерен для полупроводникового типа материалов, а линейный, частотно-независимый – для проводников, в структуре которых присутствует большое количество узлов перколяции, обеспечивающих высокую проводимость.



а



б

Рис. 3. Электрическая проводимость УНТ (а), ОУНТ (б)

В результате проведенных исследований установлена возможность существенного повышения прочностных характеристик нативных и функционализированных МУНТ, в частности при малых добавках (0,005% масс.) ударная вязкость и разрушающее напряжение при изгибе возросли более чем в 2 раза.

Выводы

В результате проведенных исследований показана эффективность функционализации (карбоксилирования) МУНТ методом окисления азот-

ной кислотой с последующим образованием карбоксильных групп на поверхности МУНТ.

Установлена эффективность влияния обработки МУНТ изопропокситристеарокситанатом на прочностные характеристики композита, при этом ударная вязкость возрастает на 40%, а разрушающее напряжение при изгибе – на 60%.

Установлены частотные зависимости проводимости и показано, что введение УНТ позволяет повысить электрическую проводимость (УНТ 0,0521 См/см, ОУНТ 0,0879 См/см), получая при этом из диэлектрика электропроводный материал.

Выявлены механизмы проводимости и показано, что при изменении концентрации нативных и функционализированных МУНТ в ПКМ могут формироваться 2 участка проводимости, характерные для полупроводников и проводников.

Литература

1. Singjai P., Changsam S., Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method // *Materials Science and Engineering*. 2007. Vol. 443. P. 42–46.
2. Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., Muratov D., Kolesnikov E. Anshin S., Mazov I., Issi J.-P., Kusnezov D. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT // *Composites Science and Technology*. 2016. Vol. 129. P. 79–85.
3. Ilinykh I.A., Muratov D.S., Gorshkov N.V., Burmistrov I.N., Kuznetsov D.V., Yakovlev E.A. Influence of MWCNT concentration on electrical conductivity of ethylene-1-octene composites // *Nanomechanics Science and Technology*. 2014. Vol. 5, № 3. P. 223–228.
4. Михайлин Ю.А. Электропроводящие полимеры и их применение // *Химическая промышленность сегодня*. 2007. № 5. С. 2–4.
5. Дьячкова Т.П., Редкозубова Е.П., Леус З.Г. и др. Влияние модификации функционализированными углеродными нанотрубками на свойства полисульфона // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8. С. 1081–1086.
6. Соколов Ю.И. Риски высоких технологий. М. : ФГУ ВНИИ ГОЧС, 2009. С. 312.
7. Яковлев Е.А., Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Исследование влияния физико-химических методов модификации наполненной клеевой эпоксидной композиции // *Дизайн. Материалы. Технология*. 2013. № 5 (30). С. 149–152.
8. Ивановский С.К., Мельниченко М.А. Использование дисперсных наполнителей для создания композиционных материалов на основе полимерной матрицы // *Молодой ученый*. 2015. № 15. С. 91–93.
9. Mostovoi A.S., Yakovlev E.A., Burmistrov I.N., Panova L.G. Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. 88 (1). С. 129–137.
10. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М. : Издательский дом «Спектр», 2013. С. 152.
11. Глазырин А.Б. Электропроводящие полимерные материалы для 3d-печати / А.Б. Глазырин, М.И. Абдуллин, А.А. Басыров, Н.В. Колтаев, Ю.А. Кокшарова // *Вестник Башкирского университета*. 2016. № 1. С. 81–85.

12. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Мостовой А.С., Панова Л.Г. Структура и свойства эпоксидных термореактопластов // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 57–62.

Авторский коллектив:

Яковлев Егор Алексеевич, аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: Reddeade@gmail.com

Яковлев Николай Алексеевич, аспирант кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: Reddeade@rambler.ru

Ильиных Игорь Алексеевич, инженер 1-й категории, аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва, Россия). E-mail: ilinyh.igor@gmail.com

Бурмистров Игорь Николаевич, д-р техн. наук, доцент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Института новых материалов и нанотехнологий Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (г. Москва, Россия), доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: glas100@yandex.ru

Горшков Николай Вячеславович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов» Физико-технического института Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Саратов, Россия). E-mail: navigator03@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 3 (5), 15-23. DOI: 10.17223/24135542/5/2

Е.А. Yakovlev¹, N.A. Yakovlev¹, I.A. Ilyinykh², I.N. Burmistrov^{1,2}, N.V. Gorshkov¹

¹*Saratov State Technical University YA Gagarin (Saratov, Russia)*

²*National University of Science and Technology MISiS (Moscow, Russia)*

Investigation of the influence of functionalized multiwalled carbon nanotubes on electrical conductivity and mechanical properties of epoxy composite

The results of testing of mechanical and electrical properties of epoxy composites filled with modified carbon nanotubes brand Taunit-M was presented. The possibility of significant improvement of the mechanical strength of thermoset composites modified with the small amounts of carbon nanotubes was shown. It should be noted that functionalized carbon nanotubes have a greater efficiency of mechanical properties improvement. The frequency dependence of the conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes (the concentrations range of 0.1 to 10 wt. %) was studied, and various mechanisms of conductivity filler was proposed.

Keywords: carbon nanotubes; functionalization; conductivity; conductive materials; nanocomposites.

Information about authors:

Yakovlev Egor A., PhD student of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: Reddeade@gmail.com

Yalovlev Nikolay A., PhD student of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: Reddeade@rambler.ru

Ilyinykh Igor A., engineer, PhD student of the National University of Science and Technology MISiS, Institute for New Materials and Nanotechnologies, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (Moscow, Russia). E-mail: ilinyh.igor@gmail.com

Burmistrov Igor N., Ph.D, docent, lecturer, of the National University of Science and Technology MISiS, Institute for New Materials and Nanotechnologies, Department of functional nanosystems and high-temperature materials (Moscow, Russia), docent, lecturer of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: glas100@yandex.ru

Gorshkov Nikolay V., PhD, docent, lecturer of the Saratov State Technical University. YA Gagarin, Physical-Technical Institute, Department of "Chemistry and chemical technology of materials" (Saratov, Russia). E-mail: navigator03@rambler.ru

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.42.062:546.78; 546.77

DOI: 10.17223/24135542/5/3

А.З. Залов, Н.А. Вердизаде

*Азербайджанский государственный педагогический университет
(г. Баку, Азербайджан)*

Изучение реакции комплексообразования молибдена и вольфрама с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и ароматическими аминами

При взаимодействии молибдена и вольфрама 2-гидрокси-5-галогентиофенолами образуются экстрагируемые хлороформом разнолигандные комплексы. В качестве гидрофобного амина использованы анилин, N-метиланилин и N,N-диметиланилин. Найдены условия экстракционно-фотометрического определения молибдена и вольфрама. Установлено, что разнолигандные комплексы образуются при pH_{opt} 1,8–5,1. Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при 457–538 нм. Молярный коэффициент светопоглощения равен $(3,2–4,2) \times 10^4$. Доказано, что молибден (VI) и вольфрам (VI) при образовании комплекса с галогентиофенолами восстанавливаются до Me(V) самим реагентом.

Ключевые слова: молибден; вольфрам; 2-гидрокси-5-галогентиофенол; экстракционно-фотометрический метод; гидрофобные амины.

Введение

Молибден и вольфрам ($Me(V, VI) = Mo$ или W) относится к числу тех металлов, которые обладают хромоформными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов их определения имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромоформными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты. Большинство методов обладают высокой избирательностью.

Известны многочисленные методы фотометрического определения молибдена и вольфрама с применением реагентов, принадлежащих к различным классам органических соединений [1]. Реагенты, содержащие гидроксид- и карбокси- или две гидроксид-группы в *о*-положении друг к другу, взаимодействуют с молибденом и вольфрамом преимущественно в слабокислых и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексных соединений [2, 3].

Спектрофотометрическим методом определены молибден(VI) в почве и растительных образцах в виде $Mo(V)$ -роданидного комплекса [4]. Следо-

вые количества молибдена(VI) спектрофотометрически определены с помощью гидразона салицилальдегида и ацетоуксусной кислоты [5].

Несмотря на то что методы, основанные на цветных реакциях вольфрама с различными органическими реагентами, чрезвычайно многочисленны, в практике химического анализа используются лишь некоторые из них. Наибольшее распространение получили методы с применением толуол-3,4-дитиола и роданида [1].

Согласно гипотезе аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [6]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов (РЛК) с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами [7–13] и 2,6-дитиол-4-трет-бутилфенолом в присутствии гидрофобных аминов [14–16].

Настоящая работа посвящена изучению реакции комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами (ГТФ, H_2L , L) и гидрофобными аминами (Ам). Из 2-гидрокси-5-галогентиофенолов использован 2-гидрокси-5-хлортиофенол (ГХТФ), 2-гидрокси-5-бромтиофенол (ГБТФ) и 2-гидрокси-5-иодтиофенол (ГИТФ). В качестве гидрофобного амина (Ам) использован анилин (Ан), N-метиланилин (мАн) и N,N-диметиланилин (дАн).

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Исходный раствор (1 мг/мл) Mo(VI) готовили растворением в горячей воде 1,8402 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ч.д.а. По охлаждении раствор разбавляли водой в мерной колбе до 1 л. Исходный раствор (1 мг/мл) W (VI) готовили растворением в воде точной навески $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ч.д.а. Концентрацию раствора молибдена и вольфрама устанавливали гравиметрически [11]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора.

В работе использовали 0,01М раствора ГТФ и Ам в хлороформе. Ам использовали в свежеперегнанном виде.

Комплексообразующие реагенты представляют собой двухосновную слабую кислоту и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и анионных формах [ГХТФ ($pK_1=5,10$, $pK_2=10,6$); ГБТФ ($pK_1=5,05$, $pK_2=10,4$); ГИТФ ($pK_1=5,0$, $pK_2=10,2$)].

Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,1$) введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1М раствор HCl.

Аппаратура. Спектрофотометрические исследования окрашенных растворов проводили на КФК-2 и СФ-26. Измерение pH водной фазы выполняли на И-120.2 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Методика определения молибдена и вольфрама. В градуированные пробирки ёмкостью 50 мл вводили до 90 мкг молибдена, 2 мл 0,01М раствора ГТФ и 2,5 мл 0,01М раствора Ам (в случае вольфрама 80 мкг воль-

фрам, 2,2 мл 0,01М раствора ГТФ и 2,6 мл 0,01М раствора Ам). Необходимое значение pH устанавливали, добавляя 1М раствора HCl. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 2 мин. Спустя 10 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм (в случае вольфрама 490 нм).

О восстановлении Me(VI) до Me(V). ГТФ в кислой среде обладает восстановительными свойствами [10, 11, 13]. Известно, что окрашенное соединение с дитиолом образует только Me(V), до которого Me(VI) восстанавливается самим реагентом [1]. Для выяснения того, не меняется ли валентность молибдена и вольфрама при взаимодействии с ГТФ, проведены две серии опытов. Проводили реакцию с ГТФ Me(V), полученного восстановлением SnCl_2 и KI, в солянокислом растворе и без применения дополнительных восстановителей. Продукты обеих реакций имели максимумы поглощения при 540 и 470 нм для молибдена и вольфрама соответственно. Следовательно, Me(VI) при образовании комплекса с ГТФ восстанавливается до Me(V) самим реагентом.

Определение знака заряда комплексов. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и ионному обмену на анионите ЭДЭ-10П показали на анионный характер однороднолигандных комплексов (ОЛК).

При изучении электромиграции ОЛК наблюдалось движение окрашенных ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенные комплексы являются анионами.

При изучении знака заряда ОЛК Me(V)-L методом ионообменной хроматографии отмечено, что анионит ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении Ам в систему Me(V)-L наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде РЛК.

Результаты и их обсуждение

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четырёххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол, диэтиловый эфир, н-бутанол и их смеси. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четырёххлористый углерод. При этом основность аминов не оказывает заметного влияния на условия и экстракцию комплексов. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения (D) и степенью экстракции (R , %) [17]:

$$D = \frac{[Me]_o}{[Me]_s}; R = 100 \frac{D}{D + \frac{V_s}{V_o}}.$$

Быстрое разделение слоёв и максимальное значение молярного коэффициента поглощения получены при экстракции комплексов

хлороформом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,2% молибдена и вольфрама в виде РЛК (в случае $C_2H_4Cl_2$ и CCl_4 извлекается 95–96% молибдена и вольфрама). Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание $Me(V)$ в органической фазе определяли фотометрически дитиолом [1–3] после реэкстракции, а в водной фазе – по разности.

Влияние pH водной фазы. Для образования и экстракции комплексов молибдена и вольфрама оптимальным является pH 2,1–5,1 и 1,8–3,1 соответственно. Присутствие второго лиганда привело к смещению оптимальной кислотности комплексообразования в более кислую область, pH_{opt} шире, чем в случае двухкомпонентного соединения. В начале с увеличением кислотности исходного раствора экстракция $Me(V)$ возрастает, а при дальнейшем увеличении постепенно уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением концентрации ионизированной формы H_2L и вероятнее всего, в растворе он находится в недиссоциированном виде. При повышении $pH > 7$ образование РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонизации аминов.

Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. На рисунке и из данных, приведённых в табл. 1, видно, что при сохранении структуры и природы функциональной аналитической группы (ФАГ) pH_{50} реакции может быть сдвинут в более кислую область при увеличении кислотной диссоциации комплексообразующих групп ФАГ реагента, образующего аналитическую форму [18] за счёт введения в п-положения L-электрофильных заместителей (Cl, Br, I). Это явление можно объяснить увеличением отрицательного индуктивного эффекта заместителя.

Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения. Природа кислот (HCl , H_2SO_4) почти не влияет на комплексообразование молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании $Mo(V)$ и $W(V)$ с ГТФ и Ам наблюдается при 527–538 и 457–468 нм соответственно (рис. 2). Близкие значения максимумов светопоглощения позволяют сделать вывод о том, что образующиеся комплексы являются ионными ассоциатами. Контрастность реакций высока: исходные реагенты бесцветны, а комплексы – интенсивно окрашены. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,2–4,2) \times 10^4$.

Влияние концентрации реагентов. Концентрация ГТФ, необходимая для образования и экстракции РЛК, в зависимости от основности аминов практически не меняется. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является концентрация $(1,3–1,5) \times 10^{-3}$ М ГТФ и $(1,2–1,5) \times 10^{-3}$ М Ам.

Экстракты РЛК молибдена и вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,2–20 и 0,2–19 мкг/мл соответственно.

Т а б л и ц а 1
Оптимальные условия образования и аналитические характеристики РЛК молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам

Соединение	pH		λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg K_p$	$\lg K_{\text{эк}}$	R, %	D	Предел обнару- жения, мкг/л	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл
	образования и экстракции	оптимальная									
[Mo(ГХТФ)](АнН) ₂	1,6–5,7	2,8–4,3	535	252	3,7	2,27	12,4	98,4	246	0,026	0,2–18
[Mo(ГХТФ)](М/АнН) ₂	1,8–6,1	2,8–4,8	537	254	3,9	2,74	12,6	98,5	263	0,025	0,2–19
[Mo(ГХТФ)](Д/АнН) ₂	3,0–7,0	4,2–5,1	538	255	4,2	2,68	12,8	98,7	211	0,023	0,2–20
[Mo(ГБТФ)](АнН) ₂	1,5–5,5	2,4–4,1	530	244	3,4	2,83	12,7	98,6	282	0,028	0,2–17
[Mo(ГБТФ)](М/АнН) ₂	1,6–5,7	2,5–4,8	533	247	3,6	2,88	12,8	98,6	282	0,027	0,2–18
[Mo(ГБТФ)](Д/АнН) ₂	2,9–6,8	4,0–5,1	536	250	3,8	2,71	12,9	98,7	211	0,025	0,2–19
[Mo(ГИТФ)](АнН) ₂	1,4–5,3	2,1–4,0	527	237	3,2	2,90	12,9	98,8	329	0,030	0,2–16
[Mo(ГИТФ)](М/АнН) ₂	1,5–5,4	2,2–4,7	530	240	3,3	2,86	13,1	98,6	282	0,029	0,2–17
[Mo(ГИТФ)](Д/АнН) ₂	2,8–6,7	3,7–5,0	534	244	3,6	2,81	13,4	98,5	263	0,027	0,2–18
[W(ГБТФ)](АнН) ₂	0,2–3,2	1,8–2,8	457	187	4,0	2,91	11,3	98,8	329	0,034	0,4–20
[W(ГБТФ)](М/АнН) ₂	0,3–3,4	1,9–3,0	462	192	4,1	2,87	11,8	98,6	282	0,031	0,4–21
[W(ГБТФ)](Д/АнН) ₂	0,5–3,7	2,0–3,1	468	198	4,2	2,85	12,4	98,5	263	0,028	0,4–22

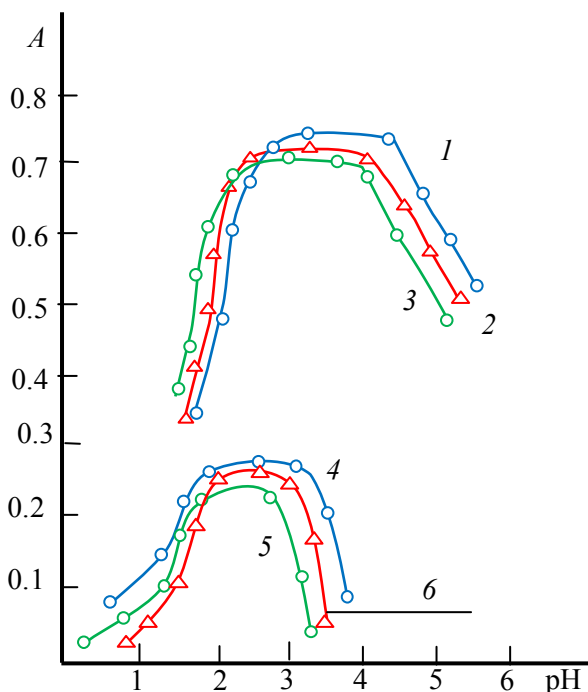


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК молибдена и вольфрама от pH водной фазы: 1 – Мо–ГХТФ–Ан; 2 – Мо–ГБТФ–Ан; 3 – Мо–ГИТФ–Ан; 4 – W–ГБТФ–Ан; 5 – W–ГБТФ–МАН; 6 – W–ГБТФ–ДАН. $C_{\text{Mo(V)}}=4,16 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{W(V)}}=1,09 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{R}}=(1,3-1,5) \times 10^{-3}$ М; $C_{\text{Am}}=(1,2-1,5) \times 10^{-3}$ М; КФК-2; $l=0,5$ см

Влияние времени выдерживания. РЛК Me(V) с ГТФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трёх суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность комплексов молибдена и вольфрама достигается в течение 10 и 15 мин соответственно.

Состав и строение комплексов. Стехиометрические коэффициенты реакции взаимодействия Me(V) с ГТФ и Ам устанавливали методами относительного выхода, прямой линии Асмуса и сдвига равновесия [19].

Кривые $1/V^n = f(1/m_A)$, построенные для различных значений n , показывают, что соотношение Me(V):L: Ам = 1:2:2. Аналогичные результаты получены методами относительного выхода и сдвига равновесия.

Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой молибдена и вольфрама является $\text{MeO}(\text{OH})^{2+}$ [20]. При образовании комплексов Me–ГТФ–Ам из каждой молекулы H_2L вытесняются два атома водорода.

В ИК-спектрах комплексов Me–ГТФ–Ан в области $780-810 \text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $\text{MeO}(\text{OH})^{2+}$. Исчезновение ярко выраженной полосы при

2580 см^{-1} (SH) и в области 3200–3600 см^{-1} с максимумом при 3450 см^{-1} (OH), наблюдаемое в спектре ГТФ, говорит о том, что -SH и -OH групп участвуют в образовании комплекса. Полосы поглощения при 1380 см^{-1} указывают на наличие протонированного анилина [21, 22].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом: ионы молибдена и вольфрама при взаимодействии с двумя молекулами H_2L образуют двухзарядные анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[\text{MeO}(\text{OH})\text{L}_2](\text{AmH})_2$.

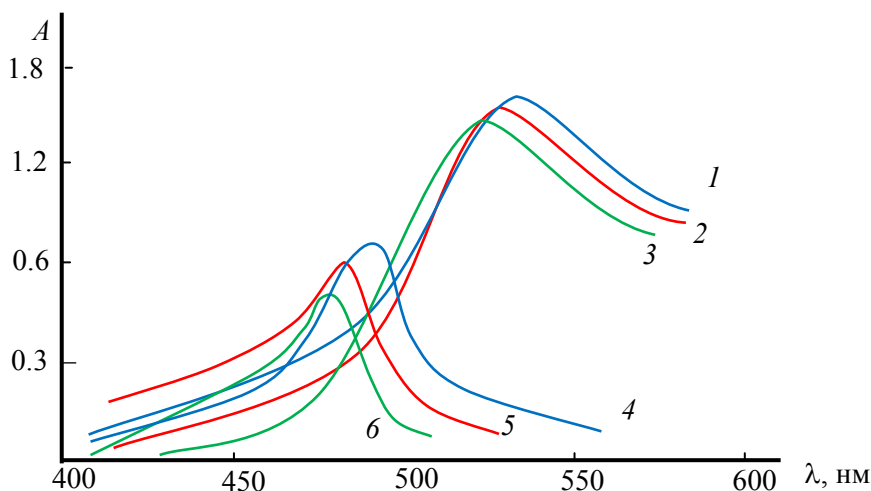
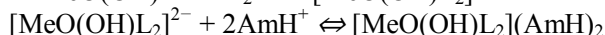
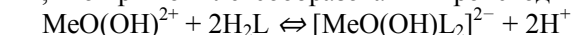


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам: 1 – Мо–ГХТФ–Ам; 2 – Мо–ГБТФ–Ам; 3 – Мо–ГИТФ–Ам; 4 – W–ГБТФ–МАН; 5 – W–ГБТФ–ДАН; 6 – W–ГБТФ–Ам. $C_{\text{Mo(V)}}=4,16 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{W(V)}}=1,09 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{R}}=(1,3-1,5) \times 10^{-3}$ М; $C_{\text{Am}}=(1,2-1,5) \times 10^{-3}$ М; СФ-26, $\ell=1,0$ см

Предположим, что при комплексообразовании происходят процессы



Величины константы равновесия ($\lg K_p$) и константы экстракции ($\lg K_{\text{эк}}$), рассчитанные по уравнениям

$$\lg K_p = \lg D - 2\lg[\text{AmH}^+] \text{ и } \lg K_{\text{эк}} = \lg D - 2\lg[\text{R}^{2-}] - 2\lg[\text{HA}\text{Ф}^{+1}],$$

соответственно представлены в табл. 1.

Степень полимеризации комплексов вычисляли по уравнению, приведённому в [23]. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,01-1,05$). На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения молибдена и вольфрама в виде РЛК [24].

В табл. 1 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения молибдена и вольфрама. Найденные нами зависимости согласуются с литературными данными, свидетельствующими о том, что с увеличением pK_1 комплексообразующих реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений и pH комплексообразования увеличивается.

В табл. 2 приведены аналитические характеристики некоторых комплексов молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам.

Т а б л и ц а 2

Аналитические характеристики РЛК молибдена и вольфрама с ГТФ и Ам

Параметр	Мо–ГХТФ–ДАН	Мо–ГБТФ–ДАН	Мо–ГИТФ–ДАН	W–ГБТФ–ДАН
УГГ	$y = 0,0295 + 0,267x$	$y = 0,0373 + 0,238x$	$y = 0,0459 + 0,264x$	$y = 0,0362 + 0,285x$
КК	0,9983	0,9986	0,9987	0,9984
ЛДГГ, мкг/мл	0,2–20	0,2–19	0,2–18	0,4–22
ПО, нг/см ³	9,21	9,75	9,90	9,17
ПКО, нг/см ³	30,3	36,5	43,4	29,7
Ч, нг/см ²	2,41	2,53	2,69	2,34

Примечание. УГГ – уравнение градуировочных графиков; КК – коэффициент корреляции; ЛДГГ – линейный диапазон градуировочных графиков; ПО – предел обнаружения; ПКО – предел количественного определения; Ч – чувствительность.

Влияние посторонних ионов. Изучено влияние ряда катионов и анионов на точность определения $Me(V)$. Опыты проводили согласно прописи, по которой построены градуировочные графики, с той лишь разницей, что в раствор кроме $Me(V)$ вводили определенное количество соответствующих ионов. Избирательность спектрофотометрического определения молибдена и вольфрама в виде изученных комплексов показана в табл. 3 и 4.

Т а б л и ц а 3

**Влияние посторонних ионов на определение молибдена с ГТФ и Ам
(взято 50 мкг $Mo(V)$), $n = 5$, $P = 0,95$**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено Мо, мкг; (S_r)		
			ГХТФ–ДАН	ГБТФ–ДАН	ГИТФ–ДАН
Co(II)	70	NaNO ₂	50,4 (0,0)	49,7(0,02)	50,5(0,03)
Ni(II)	25	Малонат	49,9 (0,03)	50,4(0,03)	50,0(0,03)
Fe(II)	150	PO ₄ ³⁻	50,0 (0,05)	50,3(0,03)	49,7(0,03)
Fe(III)	10	Аскорбиновая кислота	50,4 (0,0)	50,3(0,03)	49,7(0,03)
Cd(II)	60	NaI	50,2 (0,05)	49,8(0,02)	50,4(0,03)
Al(III)	10	NaF	49,9 (0,03)	50,7(0,05)	50,4(0,03)
Bi(III)	1:1	Тиомочевина	49,5 (0,06)	50,3(0,03)	49,6(0,05)
Nb(V)	40	Винная кислота	50,2 (0,02)	49,5(0,03)	49,5(0,03)
Zr(IV)	50		49,6 (0,03)	49,6(0,05)	50,3(0,05)

Ион	Молярный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено Мо, мкг; (S_r)		
			ГХТФ–ДАН	ГБТФ–ДАН	ГИТФ–ДАН
Cu(II)	55	Тиомочевина	50,5 (0,03)	50,4(0,03)	49,7(0,05)
Hg(II)	35		50,0 (0,0)	50,3(0,01)	49,8(0,02)
Ti(IV)	20	Винная кислота	49,6 (0,01)	49,7(0,02)	49,8(0,07)
V(V)	70	ЭДТА	49,8 (0,06)	49,8(0,06)	50,3(0,06)
W(VI)	40		49,7 (0,03)	50,6(0,03)	50,0(0,05)
Cr(III)	140		50,0 (0,0)	50,0(0,0)	49,8(0,03)
Ta(V)	45	Винная кислота	49,5 (0,03)	50,3(0,01)	50,4(0,05)
UO ₂ ²⁺	50	Винная кислота	49,7 (0,05)	50,5(0,06)	50,3(0,03)
Cr(VI)	50	Тиомочевина	49,6 (0,05)	50,0(0,0)	50,5(0,03)
Mn(II)	50		49,7 (0,01)	50,0(0,0)	49,5(0,03)

Таблица 4

Влияние посторонних ионов на определение вольфрама с ГТФ и Ам
(взято 30 мкг W(V)), $n = 5$, $P = 0,95$

Ион	Молярный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено W, мкг; (S_r)		
			ГБТФ–АН	ГБТФ–МАН	ГБТФ–ДАН
Co(II)	50	NaNO ₂	30,1 (0,03)	29,6 (0,03)	28,7 (0,05)
Ni(II)	50	Малонат	29,9 (0,04)	29,8 (0,04)	29,9 (0,04)
Fe(II)	200	Фосфат ³⁻	29,8 (0,05)	30,2 (0,05)	29,4 (0,04)
Fe(III)	60	Тиогликоловая кислота	30,2 (0,04)	29,7 (0,03)	28,7 (0,35)
Cd(II)	200	NaI	29,6 (0,05)	29,8 (0,04)	29,5 (0,05)
Bi(III)	1:12	Тиомочевина	29,6 (0,03)	29,8 (0,03)	28,9 (0,03)
Nb(V)	50	Оксалат ²⁻	30,1 (0,04)	30,0 (0,04)	29,8 (0,04)
Zr(IV)	50		29,5 (0,02)	29,8 (0,02)	29,4 (0,04)
Cu(II)	25	Тиомочевина	29,5 (0,02)	29,6 (0,02)	29,1 (0,02)
Hg(II)	40		29,2 (0,04)	30,3 (0,04)	28,9 (0,04)
Ti(IV)	30	Аскорбиновая кислота	29,6 (0,02)	30,6 (0,02)	28,7 (0,05)
V(V)	50	EDTA	29,9 (0,04)	29,8 (0,04)	30,4 (0,05)
Mo(VI)	10	EDTA	30,4 (0,02)	30,0 (0,02)	31,1 (0,04)
Cr(III)	120		29,5 (0,01)	29,4 (0,02)	29,4 (0,04)
Ta(V)	45	Аскорбиновая кислота	30,0 (0,03)	29,4 (0,03)	30,4 (0,04)
UO ₂ ²⁺	50		30,2 (0,01)	29,8 (0,02)	29,5 (0,05)
Cr(VI)	50	Тиомочевина	29,4 (0,04)	29,1 (0,02)	28,9 (0,04)
Mn(VII)	50	Тиомочевина	29,1 (0,03)	29,4 (0,04)	30,4 (0,01)
Mn(II)	50		29,1 (0,02)	31,1 (0,04)	30,4 (0,04)

Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, PЗЭ, F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻ и C₂O₄²⁻ не мешают определению молибдена и вольфрама. Избирательность определения существенно увеличивается в присутствии маскирующих веществ. Мешающее влияние Fe(III) и Ti(IV) устраняли аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0,01М раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V) и Fe(III).

В табл. 5 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения молибдена [1, 3, 25–31] и вольфрама [1, 32–37] с некоторыми уже известными методиками.

Т а б л и ц а 5

**Данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики
методик определения молибдена и вольфрама**

Элемент	Реагент(ы)	pH (растворитель)	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^4$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	[Лит.]
Мо	Ксилонол оранжевый	3,6	—	0,519	—	[25]
Мо	8-гидроксихинолин-5-сульфоуксусная кислота	3,0–4,5	540	0,52	3–13	[1, 25]
Мо	Резорсан	0,5 М НСl	460	2,34	0,14–3,8	[26]
Мо	Роданид	0,75–1,5М НСl	460	3,86	—	[1, 25]
Мо	8-гидроксихинолин	3,2–4,2 (ацетон)	530	—	<20	[1]
Мо	Хлорсульфофенол С	0,5–3,6 (CHCl ₃)		1,3		[27]
Мо	Пирогаллол красный + Р-полибензилпирдинхлорид	0,5М Н ₃ РO ₄	590	9,5	0,011–0,096	[28]
Мо	Толуол-3,4-дитиол	4–12М НСl (C ₆ H ₆ , ССl ₄ , CHCl ₃)	680	1,8	—	[3, 25]
Мо	2-амино-4-хлорбензентиол	(CHCl ₃)		3,6	—	[29, 30]
Мо	2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол + аминифенол	3,5–5,2 (CHCl ₃)	525–530	4,8–5,2	0,04–3,6	[31]
Мо	ГХТФ+дАн	4,2–5,1(CHCl ₃)	538	4,2		Данное исследование
Мо	ГВТФ+ дАн	4,0–5,1 (CHCl ₃)	536	3,8		
Мо	ГИТФ+ дАн	3,7–5,0 (CHCl ₃)	534	3,6		
W	Толуол-3,4-дитиол	1,5–2,0 (CHCl ₃)	640	1,92	—	[1]
W	8-меркаптохинолин	0,5–3,0 Изобутанол+хлороформ (1:1)	412	0,367	≤ 4	[32]
W	8-гидроксихинолин	4,4 (CHCl ₃)	363	0,64	—	[32]
W	3,5-динитропирокатехин + ТТ	0,25–0,4 М Н ₂ SO ₄ (CHCl ₃)	400	2,12	0,5–7,4	[33]
W	2,3-дигидрокси-нафталин + НТ	0,1–1,1 М Н ₂ SO ₄ (CHCl ₃)	420	0,938	0,7–7,4	[33]
W	Роданид + DB-18-C-6	2,5–4,2 М НСl (CHCl ₃)	415	1,6	0,18–18,3	[34]
W	Роданид + ЕПГ	≈4 М НСl (CHCl ₃)	404	1,74	1,0–15,0	[35]
W	4-нитропирокатехин + МТТ	1,2–3,6 (CHCl ₃)	415	2,8	0,9–8,8	[36]
W	3-гидрокси-2-(2'-тиенил)-4-оксо-4Н-1-бензопиран	0,2 М НСl (CH ₂ Cl ₂)	415	6,45	0–2,8	[37]
W	ГБТФ+Ан	1,8–2,8 (CHCl ₃)	457	4,0		Данное исследование
W	ГБТФ+мАн	1,9–3,0 (CHCl ₃)	462	4,1		
W	ГБТФ+дАн	2,0–3,1 (CHCl ₃)	468	4,2		

Примечание. МТТ – 3-(4,5-диметил-2-тиазол)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум; ТТ – 2,3,5-трифенил-2Н-тетразолиум; НТ – 3-(2-нафтил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолиум; ЕПГ – этопропазин гидрохлорид.

Результаты определения молибдена и вольфрама в сталях ($n = 5, p = 0,95$)

Сталь	Найдено $\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$, % (S_r)									
	Определение молибдена в сталях					Определение вольфрама в сталях				
	ГХТФ+ ДАН	ГВТФ+ ДАН	ГИТФ+ ДАН	Толуол-3,4- дитиол	ГБТФ+ Ан	ГБТФ+ МАН	ГБТФ+ ДАН	Толуол-3,4- дитиол	ГБТФ+ ДАН	Толуол-3,4- дитиол
ЭИ-69 (0,5 C; 0,6 Mn; 0,8 Si; 17 Cr; 14 Ni; 2,5 W; 0,4% Mo ост. Fe)	0,395±0,007 (0,034)	0,407±0,002 (0,039)	0,402±0,005 (0,055)	0,398±0,005 (0,038)	2,532±0,004 (0,027)	2,493±0,005 (0,031)	2,497±0,002 (0,044)	2,503±0,006 (0,038)		
ЭИ-415 (0,24 C; 0,6 Mn; 0,3 Si; 3,3 Cr; 0,5 Ni; 0,5 W; 0,55 Mo; 0,3% V; ост. Fe)	0,552±0,006 (0,047)	0,556±0,004 (0,031)	0,550±0,003 (0,042)	0,548±0,008 (0,029)	0,505±0,007 (0,063)	0,496±0,003 (0,038)	0,495±0,005 (0,051)	0,504±0,003 (0,046)		
22-11-2,5 (0,25 C; 1,0 Mn; 1,5 Si; 25 Cr; 10,0 Ni; 3,5 W; 0,2 Mo; 0,2% V; ост. Fe)	0,213±0,004 (0,061)	0,197±0,006 (0,028)	0,202±0,008 (0,057)	0,204±0,005 (0,033)	3,514±0,007 (0,042)	3,495±0,007 (0,025)	3,494±0,007 (0,029)	3,506±0,004 (0,041)		
69 ^в (0,90 Mn; 12,51 Cr; 11,90 Ni; 9,70 Co; 3,03 W; 0,16 V; 2,09 Mo; 0,09 Ti; 4,23% Cu; ост. Fe)	2,105±0,007 (0,053)	2,093±0,005 (0,044)	2,067±0,004 (0,033)	2,032±0,003 (0,046)	3,047±0,005 (0,037)	2,971±0,007 (0,035)	2,988±0,005 (0,040)	3,062±0,003 (0,042)		
69 ^в (0,39 Mn; 12,71 Cr; 8,05 Ni; 1,51 V; 1,15 Mo; 0,07 Ti; 4,43% Cu; ост. Fe)	1,147±0,006 (0,035)	1,141±0,003 (0,026)	1,540±0,007 (0,029)	1,506±0,003 (0,033)	–	–	–	–		
С16 ^б (0,90 Mn; 12,51 Cr; 11,90 Ni; 9,70 Co; 3,03 W; 0,16 V; 2,09 Mo; 0,09 Ti; 4,23% Cu; ост. Fe)	0,185±0,005 (0,028)	0,196±0,004 (0,051)	0,197±0,006 (0,036)	0,182±0,006 (0,038)	–	–	–	–		

Определение молибдена в сталях. Навески образцов 0,1 г сплава растворяли при нагревании в 10 мл H_2SO_4 (1:4). Добавляли 2 мл смеси (1:3) конц. HCl и HNO_3 и нагревали до выделения оксидов азота. Отфильтровывали нерастворимый осадок и фильтрат переносили в мерную колбу ёмкостью 50 мл. После охлаждения раствор разбавляли водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 1М HCl до получения pH 2,1–5,1 и 2,0 мл 0,01М ГТФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,6 мл 0,01 М Ам. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объём – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 2 мин. Спустя 10 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 540 нм.

Содержание молибдена находили по градуировочному графику. Результаты определения молибдена в сталях представлены в табл. 6.

Определение вольфрама в сталях. Навеску стали растворяли в HCl (1:1). Добавляли несколько капель HNO_3 . После растворения добавляли 60 мл горячей воды и 5 мл HCl (1:1) и кипятили в течение 5 мин. Полученный осадок H_2WO_4 фильтровали через фильтровальную бумагу с синей лентой. Осадок промывали дистиллированной водой до исчезновения ионов. H_2WO_4 растворяли в растворе 0,5М NaOH . После охлаждения переносили в колбу ёмкостью 50 мл и разбавляли водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 0,1 М HCl до pH 1,8–3,1 и 2,5 мл 0,01М ГТФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,6 мл 0,01М Ам. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объём – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 10 мин. Спустя 5 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм.

Содержание вольфрама находили по градуировочному графику.

Результаты определения молибдена и вольфрама в сталях, представленные в табл. 6, свидетельствуют о надёжности предлагаемых методик.

Заключение

При взаимодействии молибдена и вольфрама 2-гидрокси-5-галогентиофенолами (ГТФ) образуются экстрагируемые хлороформом разнолигандные комплексы. Me(VI) при образовании комплекса с ГТФ восстанавливается до Me(V) самим реагентом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8–98,2% молибдена и вольфрама в виде РЛК. Для образования и экстракции комплексов молибдена и вольфрама оптимальным является pH 2,1–5,1 и 1,8–3,1 соответственно. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании Mo(V) и W(V) с ГТФ и Ам наблюдается при 527–538 и 457–468 нм соответственно. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,2\text{--}4,2) \times 10^4$. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является концентрация (1,3–

$1,5 \times 10^{-3}$ М ГТФ и $(1,2-1,5) \times 10^{-3}$ М Ам. Комплексообразующей формой молибдена и вольфрама является $\text{MeO}(\text{OH})^{2+}$. Экстракты РЛК молибдена и вольфрама подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,2–20 и 0,2–19 мкг/мл соответственно. Максимальная оптическая плотность комплексов молибдена и вольфрама достигается в течение 10 и 15 мин соответственно.

Литература

1. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. : Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
2. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М. : Химия, 1978. 410 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М. : Мир, 1975. 531 с.
4. Tunceli A., Turker A.R. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex // *Microchimica Acta*. 2004. Vol. 144, № 1–3. P. 69–74.
5. Srilalitha V., Raghavendra Guru Prasad A., Raman Kumar K. Spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) using salicylaldehyde acetoacetic acid hydrazone // *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*. 2010. Vol. 55 (69), № 2. P. 110–115.
6. Кузнецов В.В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М. : МХТИ, 1972. 145 с.
7. Залов А.З., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Экстракционно-фотометрическое определение титана(IV) гидроксигалогенпроизводными тиофенола и аминифенолами // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55, № 10. С. 23–29.
8. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenyl guanidine // *Chemistry Journal*. 2014. V. 4, № 5. P. 20–25.
9. Залов А.З. Экстракционно-фотометрическое определения марганца (II) // *Заводская лаборатория*, 2015. Vol. 81, № 4. С. 17–20.
10. Zalov A.Z., Verdizade N.A., Hadjieva A.B. Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum with o-hydroxythiophenols and Aromatic Amines // *Pakistan Journal Analytical Environmental Chemistry*. 2015. Vol. 16, № 1. P. 16–23.
11. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Liquid-liquid extraction-spectrophotometric determination of molybdenum using o-hydroxythiophenols // *Journal of Advances in Chemistry*. 2014. Vol. 10, № 8. P. 3003–3011.
12. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of NbV and TaV // *Chemistry Journal*. 2015. Vol. 1, № 2. P. 15–19.
13. Залов А.З., Вердизаде Н.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение вольфрама с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом и гидрофобными аминами // *Журнал аналитической химии*. 2013. Т. 68, № 3. С. 230–234.
14. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и гидрофобными аминами // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55, № 9. С. 22–27.
15. Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана (IV) с 2,6-дителиол-4-третбутилфенолом и аминифенолами //

- Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 10. С. 31–35.
16. Вердизаде Н.А., Магеррамов А.М., Кулиев К.А. Экстракционно-спектрофотометрическое определение ванадия 2,6-дитиол-4-третбутилфенолом и аминифенолами // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 12. С. 1276–1282.
 17. Divarova V.V., Gavazov K.B., Lekova V.D., Dimitrov A.N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and tetrazolium salts // Chemija. 2013. Vol. 24, № 2. P. 81–87.
 18. Басаргин Н.Н. Кореляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М. : Наука, 1986. 200 с.
 19. Булатов М.М., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М. ; Л. : Химия, 1972. 195 с.
 20. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22. № 1. С. 57–64.
 21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. 536 с.
 22. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Мир, 1963. 592 с.
 23. Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова Л.И., Баширов Э.А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфогаллинами // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2011.
 24. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов Н.И. Физико-химические методы анализа. Л. : Химия, 1988. 376 с.
 25. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М. : Наука, 1962. С. 205.
 26. Лукин А.М., Петров Г.С., Каслина Н.А. Резорсан как реагент на молибден // Журнал аналитической химии. 1969. Т. 24, № 1. С. 39–43.
 27. Zaijun Li, Jiaomai Pan, Tang Jan. Spectrophotometric determination of trace molybdenum in plants and seeds with 3,5-dibromo-4-hydroxyphenylflurone // Analyst. 2001. Vol. 126. P. 1154–1159.
 28. Нагиев Х.Д., Чырагов Ф.М., Гамбаров Д.Г., Мугалова Г.Р. Фотометрическое определение Мо (VI) производными пирогаллола в присутствии третьего компонента // Заводская лаборатория. 2003. Т. 69, № 10. С. 15–19.
 29. Gavazov K., Lekova V., Boyanov B., Dimitrov A. Some tetrazolium salts and their ion-association complexes with the molybdenum(VI) – 4-nitrocatechol anionic chelate DTA and TGA study // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. Vol. 96, № 1. P. 249–257.
 30. Gavazov K.B. Nitroderivatives of Catechol: from Synthesis to Application // Acta Chim. Alov. 2012. Vol. 59. P. 1–17.
 31. Kuliev K.A., Verdizade N.A. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum with 2, 6-Dithiolphenol and its Derivatives in the Presence of Hydrophobic Amines // Chemistry Journal. 2015. Vol. 5, № 3. P. 46–53.
 32. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М. : Наука, 1976. 240 с.
 33. Dimitrov A., Alexandrov A. Investigation of the extraction equilibrium of ternary ion – association complexes of wolfram(VI) with some polyphenols and tetrazolium salts. Determination of wolfram // Anal. Lab. 1995. № 4. P. 172–179.
 34. Saoud A., Nasrallah N., Amrane A., Nabieva A.M., Hamada B. Liquid–liquid extraction and quantitative determination of tungsten(VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex [WO (SCN)₅]^{2–} // Desalination and Water Treatment: 2013. Vol. 52. P. 4928–4934.
 35. Masti S.P., Seetharamappa J., Melwanki M.B. Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) in alloy steels using ethopropazine hydrochloride // Analytical Sci-

- ences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry. 2002. Vol. 18. № 8. P. 913–916.
36. Lekova V., Gavazov K., Dimitrov A. Application of a ternary complex of tungsten(VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten // Chemical Papers. 2006. Vol. 60, № 4. P. 283–287.
37. Agnihotri K., Mehta J.R. Extractive-spectrophotometric determination of tungsten(VI) using 3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran // Annali di Chmica Rome. 2004. Vol. 94. P. 341–345.

Авторский коллектив:

Залов Али Зал оглы, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: Zalov1966@mail.ru

Вердизаде Наилия Аллахверди кызы, доктор хим. наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Азербайджанского государственного педагогического университета (г. Баку, Азербайджан). E-mail: Zalov1966@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 3 (5), 24-40. DOI: 10.17223/24135542/5/3

Z. Zalov, N.A. Verdizade

Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan)

A study of complex formation of molybdenum and tungsten with 2 - hydroxy-5-halogentiophenols and aromatic amines

The interaction of molybdenum and tungsten of 2-hydroxy-5- halogentiophenol formed a ternary complex extractable with chloroform. The hydrophobic amins aniline, N-methylaniline and N, N-dimethylaniline were used. Conditions for the extractionphotometric determination of molybdenum and tungsten have been found. It was found that the ternary complexes are formed during pHopt. 1.8-5.1. The maximum in the absorption spectrum is observed at 457-538 nm. The molar absorbance coefficient of equal to $(3.2-4.2) \times 10^4$. This fact can be regarded as an indication that Me(VI) is reduced to Me(V) by the reagent itself during the complex formation.

Keywords: molybdenum, tungsten, 2-hydroxy-5-galogentiufenol, extraction-photometric method, hydrophobic amins

References

1. Marchenko Z., Bal'tsezhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Photometry range methods in UV and visible areas in the inorganic analysis]. Moscow: Binom. Laboratoriya znanii; 2007. 711 p. In Russian
2. Busev A.I., Tiptsova V.G., Ivanov V.M. Prakticheskoe rukovodstvo po analiticheskoi khimii redkikh elementov [Practical guidance in analytical chemistry of rare elements]. Moscow: Khimiya; 1978. 410 p. In Russian
3. Umland F., Iansen A., Tirig D., Viunsh G. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoi khimii. Teoriia i praktika primeneniia [Complex connections in analytical chemistry. Theory and practice of application]. Moscow: Mir; 1975. 531 p. In Russian
4. Tunceli A., Turker A. R. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-thiocyanate complex. *Microchimica Acta*. 2004;144(1-3):69-74.

5. Srilalitha V., Raghavendra Guru Prasad A., Raman Kumar K. Spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum (VI) using salicylaldehyde acetoacetic acid hydrazine. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*. 2010;55(69):110.
6. Kuznetsov V. V. *Primeneniye organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv* [Application of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]. Moscow: MKHTI Publ.; 1972. 145 p. In Russian
7. Zalov A. Z., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Extraction-photometric determination of titanium (IV) with thiophenol hydroxyhalogen derivatives and aminophenols. *Russ. J. News of Higher Schools. Series: Chemistry and chemical technology*. 2012;55(10):23-29. In Russian
8. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extractive spectrophotometric determination of nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and diphenyl guanidine. *Chem. J.* 2014;04(5):20-25.
9. Zalov A.Z. Extraction-photometric determination of manganese (II). *Factory Laboratory*. 2015;81(4):17-20. In Russian
10. Zalov A. Z., Verdizade N. A., Hadjieva A. B. Extraction and Spectrophotometric Determination of Molybdenum with o-hydroxythiophenols and Aromatic Amines. *Pakistan Journal Analytical Environmental Chemistry*. 2015;16(1):16-23.
11. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Liquid-liquid extraction-spectrophotometric determination of molybdenum using o-hydroxythiophenols. *Journal of Advances in Chemistry*. 2014;10(8):3003-3011.
12. Zalov A. Z., Gavazov K. B. Extraction-spectrophotometric study of ternary complexes of Nb^v and Ta^v. *Chemistry Journal*. 2015;1(2):15-19.
13. Zalov A. Z., Verdizade N.A. Extraction photo metric range definition of tungsten about 2-gidroksi-5-chlorine tio phenol and hydrophobic amines. *J. of analytical chemistry*. 2013;68(3):230-234. In Russian
14. Kuliev K. A., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Spektrofotometricheskoe opredelenie titana s 2,6-ditiol-4-tretbutilfenolom i gidrofobnymi aminami [Spectrophotometric determination of titanium with 2,4-dithiol-4-tert-butylphenol and hydrophobic amines]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Russ. Journal News of Higher Schools. Chemistry and chemical technology]*. 2012;55(9):22-27. In Russian
15. Kuliev K. A., Verdizade N. A., Abaskuliyeva U. B. Spektrofotometricheskoe issledovanie kompleksov titana (IV) s 2,6-ditiol-4-tretbutilfenolom i aminofenolami [Spectrophotometric study of titanium (IV) complexes with 2,4-dithiol-4 tertbutylphenol and aminophenols]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Russ. Journal News of Higher Schools. Chemistry and chemical technology]*. 2011;54(10):31-35. In Russian
16. Verdizade N.A., Magerramov A.M., Kuliev K.A. Ekstrakcionno-spektrofotometricheskoe opredelenie vanadiya 2,6-ditiol-4-tretbutilfenolom i aminofenolami [Extraction-spectrophotometric determination of vanadium using 2,6-dithiol-4-tert-butylphenol and aminophenols]. *J. of Anal. Chem.* 2011;66(12):1276-1282. In Russian
17. Divarova V.V., Gavazov K.B., Lekova V.D., Dimitrov A.N. Spectrophotometric investigations on liquid-liquid extraction systems containing cobalt, 4-(2-pyridylazo)- resorcinol and tetrazolium salts. *Chemija*. 2013;24(2):81-87.
18. Basargin N. N. Korrelyacii i prognozirovanie analiticheskikh svoystv organicheskikh reagentov I khelatnykh sorbentov [A correlation analysis and forecasting of properties of organic reagents and chelating sorbents]. Moscow: Nauka; 1986. p. 200. In Russian
19. Bulatov M. M., Kalinkin I. P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetricheskim i spektrofotometricheskim metodam analiza* [Practical guide to photocalorimetry and spectrophotometric methods of analysis]. L.: Chemistry; 1972. P. 195. In Russian
20. Nazarenko V.A., Biryuk Ye. A. *Issledovanie khimizma reakcii ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami* [A study of the chemistry of reactions of multivalent element ions with organic reagents]. *J. of Analytical Chemistry*. 1967;22(1):57-64. In Russian
21. Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Moscow: Mir Publ.; 1991. 536 p. In Russian

22. Bellami L. The infra-red spectra of complex molecules. Moscow: Inostrannaya literatura Publ.; 1963. 592 p. In Russian
23. Akhmedli M.K., Klygin A.E., Ivanova L.I., Bashirov E.A. O khimizme vzaimodeystviya ionov galiya s nekotorymi sulfoftalinami [About chemism of interaction of ions of gallium with some sulfoftaleina]. *Journal of inorganic chemistry*. 1974;19(8):2007-2011. In Russian
24. Aleskovskii V.B., Bardin V.V., Bulatov N.I. Fiziko-khimicheskie metody analiza [Physical and chemical methods of the analysis]. Leningrad: Khimiya; 1988. 376 p.
25. Busev A.I. Analiticheskaya khimiya molibdena [Analytical chemistry of molybdenum]. Moscow: AN SSSR Publ.; 1962. 227 p. In Russian
26. Lukin A.M., Petrov Q.S., Kaslina N.A. Rezorsan kak reagent na molibden [Rezorsan as a reagent for molybdenum]. *Journal of Analytical Chemistry*. 1969;24(1):39-43. In Russian
27. Zaijun Li, Jiaomai Pan, Tang Jan. Spectrophotometric determination of trace molybdenum in plants and seeds with 3,5-dibromo-4-hydroxyphenylflurone. *Analyst*. 2001;126:1154-1159.
28. Nagiyev H. D., Chiragov F. M., Gambarov D. G., Mugalova G. R. Fotometricheskoe opredelenie Mo(VI) proizvodnymi pirogallola v prisutstvii tret'ego komponenta [Photometric determination of Mo (VI) derivatives of pyrogallol in the presence of a third component]. *Factory Laboratory*. 2003;69(10):15-19.
29. Gavazov K., Lekova V., Boyanov B., Dimitrov A. Some tetrazolium salts and their ion-association complexes with the molybdenum(VI) - 4-nitrocatechol anionic chelate DTA and TGA study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;96(1):249-257.
30. Gavazov K. B. Nitroderivatives of Catechol: from Synthesis to Application. *Acta Chim. Slov.* 2012;59:1-17.
31. Kuliev K. A., Verdizade N. A. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric determination of molybdenum with 2, 6-dithiolphenol and its derivatives in the presence of hydrophobic amines. *Chemistry Journal*. 2015;5(3):46-53.
32. Busev A. I., Ivanov V. M., Sokolova T. A. Analiticheskaya khimiya volframa [Analytical chemistry of tungsten]. Moscow: Nauka; 1976. 240 p. In Russian
33. Dimitrov A., Alexandrov A. Investigation of the extraction equilibrium of ternary ion – association complexes of wolfram(VI) with some polyphenols and tetrazolium salts. Determination of wolfram. *Anal. Lab.* 1995;4:172-179.
34. Saoud A., Nasrallah N., Amrane A., Nabieva A. M., Hamada B. Liquid-liquid extraction and quantitative determination of tungsten(VI) using macrocyclic reagent (DB-18-C-6) as a thiocyanate complex $[WO (SCN)_5]^{2-}$. *Desalination and Water Treatment*. 2013;52:4928-4934.
35. Masti S.P., Seetharamappa J., Melwanki M.B. Extractive spectrophotometric determination of tungsten(VI) in alloy steels using ethopropazine hydrochloride. *Analytical Sciences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*. 2002;18(8):913-916.
36. Lekova V., Gavazov K., Dimitrov A. Application of a ternary complex of tungsten(VI) with 4-nitrocatechol and thiazolyl blue for extraction-spectrophotometric determination of tungsten. *Chemical Papers*. 2006;60(4):283-287.
37. Agnihotri K, Mehta J.R. Extractive-spectrophotometric determination of tungsten(VI) using 3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran. *Annali di Chmica Rome*. 2004;94:341-345.

Information about authors:

Zalov Ali Zal ogly, Ph. D., Associate Professor Department of analytical and physical chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan). E-mail: zalov1966@mail.ru

Verdizade Naila Allahverdi gizi, Doctor of Chemistry, Professor Department of analytical and physical chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (Baku, Azerbaijan).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 547.783

DOI: 10.17223/24135542/5/4

В.П. Тугульдурова, О.В. Татаренко, В.А. Протазова, В.С. Мальков

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Исследование закономерностей синтеза аллантаина

Работа выполнена при финансовой поддержке
Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере,
программа «УМНИК». Договор № 7728 ГУ2/2015.

Оптимизирован способ получения аллантаина путем гетероциклизации глиоксалевой кислоты с мочевиной в присутствии ортофосфорной кислоты. Полученный продукт идентифицирован с привлечением ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также сравнением с аутентичным образцом аллантаина. Изучено влияние основных параметров процесса (температура синтеза, время синтеза, молярные соотношения реагентов) на выход целевого продукта.

Ключевые слова: аллантаин; глиоксалева кислота; мочеви́на; синтез; гетероциклизация; косметология; фармацевтика.

Введение

Аллантаин (2,5-Диоксо-4-имидазолидинилмочевина) применяется в составе современных косметических продуктов и фармацевтических препаратов для лечения кожных заболеваний [1–6]. Также данный азатетрагетероцикл используется в сельском хозяйстве в качестве регулятора роста растений, входит в состав удобрений и ветеринарных дезинфицирующих средств [7, 8].

На сегодняшний день синтез аллантаина основан на реакции гетероциклизации глиоксалевой кислоты и ее производных с мочевиной в присутствии катализаторов, как правило, кислотного типа: минеральные кислоты [9], катионообменные смолы [10], твердые кислоты [11], ионные жидкости [12], нанесенные катализаторы и цеолиты [13, 14]. Для вышеприведенных методов получения аллантаина характерны образование токсичных отходов, наличие примесей твердых катализаторов в целевом продукте и часто низкое его качество. Предложенные в патентах [15, 16] способы получения аллантаина более выгодны с позиции его выхода, но требуют использования малодоступных реагентов – эфиров глиоксалевой кислоты.

Несмотря на широкий спектр применения аллантаина, его производство в России отсутствует. Следовательно, разработка удобного способа полу-

чения аллantoина, отвечающего фармацевтическим стандартам, является одной из актуальных проблем.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы является разработка способа получения аллantoина, отвечающего промышленным требованиям потенциального производителя.

Экспериментальная часть

Методика синтеза аллantoина. Трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную термометром и дефлегматором, погружают в масляную баню на магнитной мешалке. В колбу сносят 46,5 г (0,31 моль) 50%-ного раствора глиоксалевой кислоты, затем порциями добавляют 75,4 г (1,31 моль) карбамида. При внесении около $\frac{1}{2}$ количества карбамида реакционная смесь саморазогревается до температуры $\sim 40^{\circ}\text{C}$. Затем при этой температуре в реакционную массу вносят 10,6 г (0,1 моль) 87% ортофосфорной кислоты. После окончания прибавления ортофосфорной кислоты температуру полученной смеси поднимают до 65°C и выдерживают при данной температуре в течение 24 ч. По окончании выдерживания реакционной массы смесь охлаждают до 15°C , полученный осадок фильтруют, промывают дистиллированной водой, перекристаллизовывают из воды и сушат в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре до содержания влаги менее 0,5%. Получают 32,2 г (67%) белого кристаллического аллantoина.

Температура плавления полученного продукта 225°C (с разложением).

Результаты ИК-спектрометрического анализа: (ν , см^{-1}): 3436 (NH_2), 3068 (NH_2), 3192 (NH), 2947 (CH), 1780 (C=O), 1719 (C=O), 1667 (C=O); (δ , см^{-1}): 1602 (NH_2), 1430 (NH).

Результаты ЯМР-спектроскопии: ^1H -ЯМР (DMSO-d_6): δ : 8,05 (1H, s), 6,94 (1H, d), 5,83 (2H, s), 5,24 (1H, d); ^{13}C -ЯМР (DMSO-d_6): δ : 173,79 (C=O), 157,70 (C=O), 157,06 (C=O), 62,61 (C-четв.).

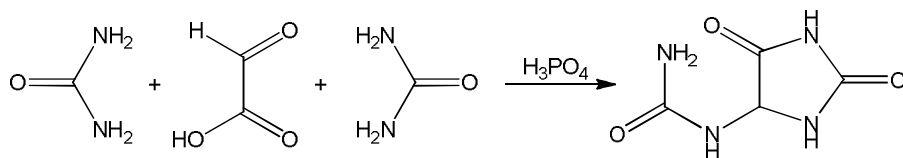
Определение температуры плавления. Температуру плавления определяли на приборе BUCHI Melting Point M-560.

ИК-спектроскопия. Идентификацию проводили методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Исследования образцов проводились в основной области поглощения (4000 до 400 см^{-1}) на ИК Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA). Полученные спектры интерпретировали с помощью пакета программного обеспечения OMNIC и сравнением с литературными данными и аутентичным образцом аллantoина.

ЯМР-спектроскопия. ЯМР спектр полученного продукта регистрировали на ЯМР Фурье-спектрометре Bruker AVANCE AV300 (300 МГц) при температуре 25°C . Химические сдвиги (δ , м.д.) измерены относительно сигнала TMS, растворитель DMSO-d_6 .

Результаты и их обсуждение

Разработанный метод получения аллантиона базируется на реакции гетероциклизации глиоксальной кислоты с мочевиной в присутствии ортофосфорной кислоты согласно схеме



Применение в данном процессе ортофосфорной кислоты привлекательно перед другими кислотами прежде всего тем, что она позволяет избежать протекания побочных процессов, что характерно для использования сильных кислот [9], а также не выступает загрязняющей минорной компонентой, что свойственно для твердых катализаторов [10, 11, 13, 14].

С целью изучения препаративных возможностей этой реакции (схема) мы исследовали влияние температуры, времени протекания реакции и мольных соотношений реагентов на выход целевого продукта – аллантиона.

Как видно из данных рис. 1, при температурном интервале 50–70°C выход аллантиона находится на одном уровне и достигает максимального значения при $T=65^{\circ}\text{C}$ (67%). Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к резкому снижению выхода целевого продукта, что, вероятно, связано с интенсификацией процессов образования побочных продуктов. Проведение данной реакции при температурах ниже 50°C нецелесообразно из-за образования в этих условиях трудноперемешиваемой реакционной массы.

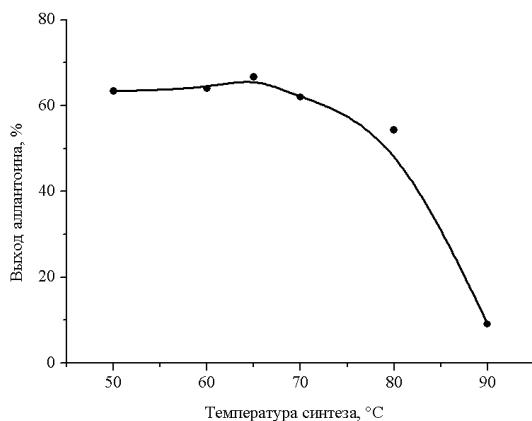


Рис. 1. Влияние температуры синтеза на выход аллантиона

На рис. 2 представлено влияние времени проведения синтеза на выход аллантаина, из которого следует, что максимальный выход целевого продукта (67%) в этих условиях располагается во временном интервале 18–24 ч. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к снижению выхода, что может быть связано со смещением равновесия в сторону образования исходных реагентов и частичным растворением аллантаина в реакционной среде. Строго говоря, аллантаин начинает накапливаться в системе после 6 ч проведения процесса, но его выход ниже – 61% (рис. 2).

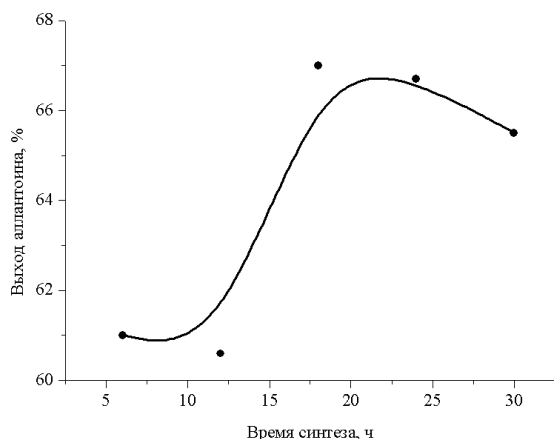


Рис. 2. Влияние времени проведения синтеза на выход аллантаина

В ходе дальнейших исследований мы провели ряд экспериментов по выявлению влияния стехиометрических соотношений глиоксалевой кислоты и карбамида на выход аллантаина (рис. 3).

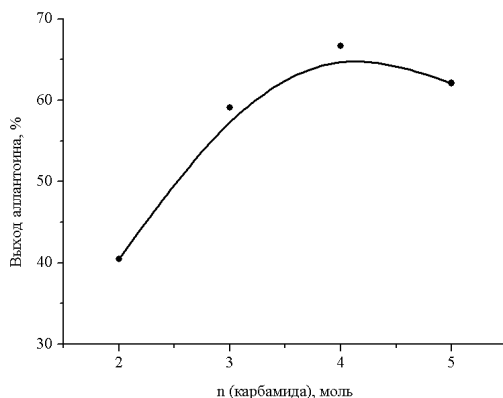


Рис. 3. Влияние мольного соотношения глиоксалевой кислоты и карбамида на выход аллантаина

Так, мы установили, что при эквимольных соотношениях реагентов 1:2 выход целевого продукта не превышает 41%, тогда как применение избытка карбамида приводит к резкому увеличению выхода аллантаина (рис. 3). Наблюдаемый экспериментальный факт, очевидно, связан со смещением равновесия реакции в сторону образования продуктов реакции за счет увеличения концентрации исходных реагентов в реакционной смеси. Увеличение соотношения глиоксалева кислота:карбамид свыше 1:4 не приводит к дальнейшему повышению выхода аллантаина.

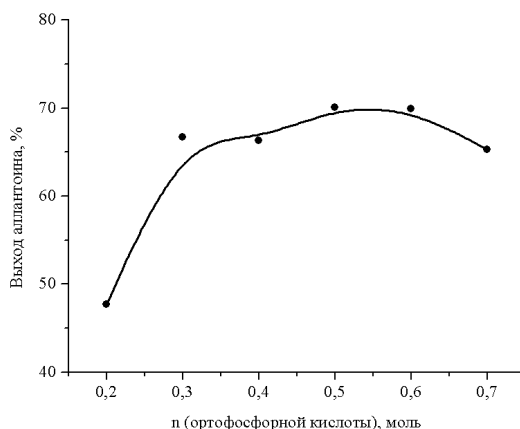


Рис. 4. Влияние мольного соотношения глиоксалева кислоты и ортофосфорной кислоты на выход аллантаина

Мы отдельно изучили влияние количества катализатора (ортофосфорной кислоты) на выход целевого продукта (рис. 4). Видно, что наибольший выход аллантаина достигается при молярном соотношении реагентов глиоксалева кислота:ортофосфорная кислота 1:0,3 и не меняется при дальнейшем увеличении количества катализатора реакции.

Заключение

Таким образом, в данной работе приведены результаты разработки нового метода получения аллантаина, которые могут лечь в основу его промышленного способа производства. Изучено влияние температуры, времени синтеза и мольных соотношений реагентов на выход целевого продукта, что позволило выявить наилучшие параметры проведения данного процесса.

Состав и структура синтезированного аллантаина доказаны с привлечением данных ИК- и ЯМР-спектроскопии и сравнением с аутентичным образцом аллантаина.

Литература

1. Patent EP 2425831 SCCA-1 production inhibitor having a carboxamide derivative and/or a salt thereof as an active ingredient / Kaneko M., Hiruma T., Suetsugu M., Katagiri C., Iida T., Onodera T. 07.03.2012.
2. Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Klaassen C.D., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen A.F. Final report of the safety assessment of allantoin and its related complexes // *Int. J. Toxicol.* 2010. Vol. 29. P. 84S–97S.
3. Thornfeldt C. Cosmeceuticals containing herbs: fact, fiction, and future // *Dermatol. Surg.* 2005. Vol. 31. P. 873–880.
4. Xu B., Sung C., Han B. Crystal structure characterization of natural allantoin from edible lichen *Umbilicaria esculenta* // *Crystals* 2011. Vol. 1. P. 128–135.
5. Патент РФ 2162318 Крем косметический / Чигарина К.М., Алавердиев И.М., Алавердиева С.И., Андреева Е.В., Клейн Е.И., Сапожникова Т.И. 27.01.2001.
6. Патент РФ 2178290 Защитно-профилактический крем / Перламутров Ю.Н. 20.01.2002.
7. Patent DE 4137544 Antimicrobial composition for antiseptic and disinfectant for skin – comprises compounds yielding oxygen and chlorine, ammonium compound, surfactant, aluminum chloride carbamide, urea, allantoin, panthenol and lactic acid / Kramer A. 13.05.1993.
8. Fox L.K., Gradle C., Dee A. Short communication: disinfectant containing a complex of skin conditioners // *J. Dairy Sci.* 2006. Vol. 89. P. 2539–2541.
9. Patent DE 1939924 Production of allantoin of high purity in aqueous medium / Mesch W., Grosskinsky O., Loesh N. 18.02.1971.
10. Patent CN 1765888 Allantoin synthesis process / Sufang W., Limin J. 03.05.2006.
11. Patent CN 101347739 Solid acid catalyst and reaction technique for synthesis of allantoin / Ling S., Qi L., Sheng C., Haijun L. 21.01.2009.
12. Patent CN 102617476 Method for synthesizing allantoin / Yongmei P., Wenjing H. 01.08.2012.
13. Carlos C., Fraile J.M., Garcia J.I., Lazaro B., Mayoral J.A., Pallares A. Heterogeneous catalysis in the synthesis and reactivity of allantoin // *Green Chem.* 2003. I. 2. P. 275–277.
14. Liu L., He A., Li X. Synthesis of Allantoin Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ // *Asian J. Chem.* 2012. Vol. 24. P. 2298–2300.
15. Patent JP 5059014 Production of allantoin / Kiyonobu O., Ichiro M., Komori S. 09.03.1993.
16. Patent US 5196545 Process for the preparation of allantoin / Fitzinger K., Schermanz K. 23.03.1992.

Авторский коллектив:

Тугульдурова Вера Петровна, мл. науч. сотр. лаборатории органического синтеза Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: tuguldurova91@mail.ru

Татаренко Ольга Владимировна, лаборант лаборатории органического синтеза Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: tatarenkoo94@mail.ru

Протазова Виктория Александровна, студент химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: protazovavika@mail.ru

Мальков Виктор Сергеевич, канд. хим. наук, заведующий лабораторией органического синтеза Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: malkov.vics@gmail.com

V.P. Tuguldurova, O.V. Tatarenko, V.A. Protazova, V.S. Malkov

Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Investigation of the allantoin synthesis regularities

Allantoin is heterocyclic compound which is used in the modern cosmetic compositions and pharmaceutical products. The basic method of its production is the condensation of glyoxylic acid and its derivatives with urea in the presence of acidic catalysts.

In this paper, the method of allantoin synthesis by heterocyclization of glyoxylic acid and urea in the presence of phosphoric acid was proposed. This method allows obtaining pharmaceutical grade product with a high yield. Using of medium-strength acid as a catalyst reduces the possible negative impact on the environment compared to the strong acids which are used as similar catalysts.

The synthesis consists of the following steps: the reaction mixture preparation, reaction mixture exposition, product isolation and purification. The resulting product was identified by IR, NMR spectroscopy and comparison with a commercial sample of allantoin.

The influence of synthetic parameters on the product yield was studied. Allantoin yield remains at the same level in the temperature range 50-70 °C and reaches a maximum at $T = 65\text{ °C}$ (67%). Further increasing of process temperature leads to the hard reduction of the main product yield. The variation of synthesis time allowed us to determine the necessary exposure time of reaction mixture (24 hours) in order to achieve maximum yield (67%).

The influence of the reagents ratio on the allantoin yield was investigated. Using an excess of urea with respect to the glyoxylic acid (1:4) is necessary to increase the yield. Maximum yield is achieved by using a glyoxylic acid:phosphoric acid ratio 1:0.3. Further increasing the reaction catalyst amount mostly doesn't change allantoin yield.

Keywords: allantoin; glyoxylic acid; urea; synthesis; heterocyclization; cosmetics; pharmacy.

References

1. Kaneko M., Hiruma T., Suetsugu M., Katagiri C., Iida T., Onodera T. *SCCA-I production inhibitor having a carboxamide derivative and/or a salt thereof as an active ingredient*. Patent EP 242583107.03.2012.
2. Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Klaassen C.D., Marks J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen A.F. Final report of the safety assessment of allantoin and its related complexes. *Int. J. Toxicol.* 2010;29:84S–97S.
3. Thornfeldt C. Cosmeceuticals containing herbs: fact, fiction, and future. *Dermatol. Surg.* 2005;31:873–880.
4. Xu B., Sung C., Han B. Crystal structure characterization of natural allantoin from edible lichen *Umbilicaria esculenta*. *Crystals*. 2011;1:128–135.
5. Chigarina K.M., Alaverdiev I.M., Alaverdieva S.I., Andreeva E.V., Kleyn E.I., Sapozhnikova T.I. *Krem kosmeticheskii*. Patent RU 2162318. 27.01.2001.
6. Perlamutrov Yu.N. *Zashchitno-profilakticheskii krem*. Patent RU 2178290. 20.01.2002.
7. Kramer A. *Antimicrobial composition for antiseptic and disinfectant for skin – comprises compounds yielding oxygen and chlorine, ammonium compound, surfactant, aluminum chloride carbamide, urea, allantoin, panthenol and lactic acid*. Patent DE 4137544. 13.05.1993.
8. Fox LK., Gradle C., Dee A. Short communication: disinfectant containing a complex of skin conditioners. *J. Dairy Sci.* 2006;89:2539–2541.

9. Mesch W., Grosskinsky O., Loesh N. *Production of allantoin of high purity in aqueous medium*. Patent DE 1939924. 18.02.1971.
10. Sufang W., Limin J. *Allantoin synthesis process*. Patent CN 1765888. 03.05.2006.
11. Ling S., Qi L., Sheng C., Haijun L. *Solid acid catalyst and reaction technique for synthesis of allantoin*. Patent CN 101347739. 21.01.2009.
12. Yongmei P., Wenjing H. *Method for synthesizing allantoin*. Patent CN 102617476. 01.08.2012.
13. Carlos C., Fraile J.M., Garcia J.I., Lazaro B., Mayoral J.A., Pallares A. Heterogeneous catalysis in the synthesis and reactivity of allantoin. *Green Chem.* 2003;2:275–277.
14. Liu L., He A., Li X. Synthesis of Allantoin Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$. *Asian J. Chem.* 2012;24:2298–2300.
15. Kiyonobu O., Ichiro M., Komori S. *Production of allantoin*. Patent JP 5059014. 09.03.1993.
16. Fitzinger K., Schermanz K. *Process for the preparation of allantoin*. Patent US 5196545. 23.03.1992.

Information about authors:

Tuguldurova Vera P., junior research fellow of organic synthesis laboratory of Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: tuguldurova91@mail.ru

Tatarenko Olga V., laboratorian of laboratory of organic synthesis of Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: tatarenkoo94@mail.ru

Protazova Viktoria A., student of chemical faculty of Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: protazovavika@mail.ru

Malkov Victor S., candidate of chemical science, head of organic synthesis laboratory of Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: malkov.vics@gmail.com

УДК 544.032

DOI: 10.17223/24135542/5/5

А. Гараев, А. Рзаева, Н. Бабаева

*Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН
(г. Нахчыван, Азербайджан)*

Изучение условий получения тонкой пленки триоксида молибдена

При термообработке тетрагидромолибдата аммония при температуре 723–823 К образуются нано- и микрокристаллы длиной 4–7 мкм, шириной 400–750 нм с высокой адгезией. Рентгенофазовый анализ тонкой пленки триоксида молибдена показал, что он в форме α - MoO_3 . Толщина нано пленки составляет около 14 нм. Толщина пленки триоксида молибдена изменяется в зависимости от концентрации раствора тетрагидромолибдата аммония. Время термической обработки составляет 30–60 мин.

Ключевые слова: триоксид молибдена; тетрагидромолибдат аммония; термообработка; тонкая пленка; рентгенофазовый анализ.

Внимание к триоксиду молибдена значительно возросло за последние несколько лет ввиду его обширного применения в различных областях. Различные формы триоксида молибдена имеют несколько важных свойств: хорошая фотокаталитическая способность в зарядных устройствах, в сборке, хранении и производительности Li. Поэтому триоксид молибдена широко используется в промышленности катализаторов, полевых транзисторов, газовых датчиков и электродах батарей [1].

Триоксид молибдена и его производные синтезируют различными физическими и химическими методами. Кроме того, некоторые авторы классифицировали эти методы в три основные категории: пар, жидкие и твердые методы. В литературе представлено несколько методов синтеза этих веществ, в том числе вакуумной конденсацией [2], получением пара MoO_3 и охлаждением в камере [6], химическим осаждением и термообработкой осажденного продукта [4], термическим испарением в вакууме MoO_3 [5], гидротермальным золь-гель процессом [3], гидролизом в кислой среде [7], осаждением жидкой фазы композитных материалов на основе MoO_3 [8], синтезом ультрадисперсного триоксида молибдена в поливиниловом спирте [9], гидротермальным синтезом [10], фотохимическим осаждением на стеклянных подложках [11], синтезом антибактериальных свойств триоксид молибдена методом химического осаждения [12].

Как видно из вышеуказанных исследований, тетрагидромолибдат аммония не был использован для синтеза триоксида молибдена. Цель работы заключалась в получении тонкой пленки триоксида молибдена из тетра-

тиомолибдата и изучении влияния факторов на кристаллизации нано- и микрочастиц.

Экспериментальная часть

Тетратиомолибдат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ получен по методике [1] из ортомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Тетратиомолибдат аммония – темно-оранжевое кристаллическое вещество, растворяется в воде, этаноле и гидроокиси аммония. Для проведения экспериментальных опытов приготовлены различные концентрации (0,025 М, 0,05 М и 0,075 М) раствора тетратиомолибдата аммония. В качестве растворителя использована смесь этанола и гидроокиси аммония. Из каждого раствора тетратиомолибдата аммония 3–5 мл наносится на три стеклянные подложки и высушивается при комнатной температуре. После этого температура повышается до 80°C и стеклянные подложки выдерживаются в течение 10 мин. Затем образцы при температуре 400–450°C прокаливаются в муфельной печи марки Nabertherm P – 330 (Германия) в атмосфере воздуха со скоростью подъема температуры 10°C/мин в течение 30–90 мин. Полнота осаждения тетратиомолибдата аммония получается из 0,075 М раствора.

Стеклоанная подложка приготовлена из фотопластинки толщиной $1,27 \cdot 10^{-3}$ м, площадь составила $3,5 \cdot 10^{-3}$ м². Подложка промывается сначала крепкой азотной кислотой, затем хромовой смесью, жидким раствором мыла, после дистиллированной водой и высушивается при комнатной температуре.

Таким путем полученные нанокристаллы имеют белый цвет и развитую поверхность. Идентификацию фаз синтезированного образца проводили на рентгеновском дифрактометре «Bruker, D2 PHASER» (Германия) при скорости сканирования 0,2° в минуту в диапазоне от 20 до 70° 2θ ($\text{Cu K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). Морфология поверхности была рассмотрена при помощи сканирующей электронной микроскопии «ТЕМ 3000, Hitachi» (Япония). Толщина тонкой пленки определяется микроскопическими методами.

Результаты и их обсуждение

В результате исследования выяснено, что тетратиомолибдат аммония начинает окисляться при температуре 300–350°C и образует частицы триоксида молибдена по следующему уравнению:



Из уравнения видно, что во время окисления тетратиомолибдата аммония (термическая обработка на воздухе) образуются MoO_3 и летучие соединения. Это позволяет получить триоксид молибдена в чистом виде. Термическая обработка образцов проводилась при температуре 400–450°C

в течение 60 мин. При этой температуре тетрагидромолибдат аммония полностью переходит в триоксид молибдена.

Рентгенофазовый анализ показал, что в полученной тонкой пленке триоксид молибдена находится в α - MoO_3 фазе. Не наблюдалось ни одного вторичного дифракционного пика примесей или других фаз.

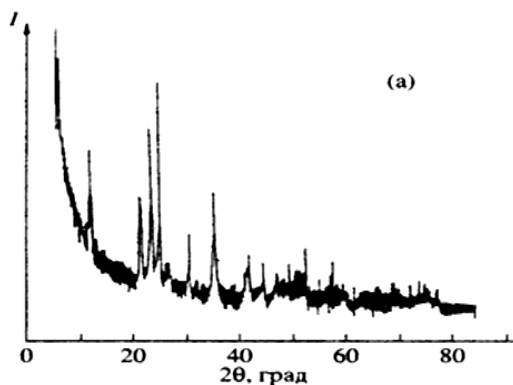


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пленки α - MoO_3

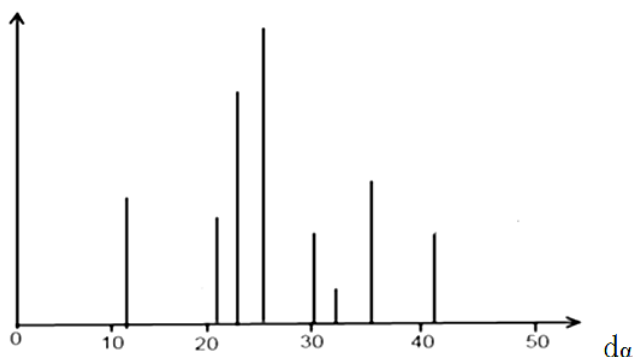


Рис. 2. Штрихдиаграмма тонкой пленки α - MoO_3

На рис. 1, 2 показана картина дифракции тонкой пленки триоксида молибдена. Расчетные значения параметров решетки были следующими: $a = 10,38 \text{ \AA}$ и $c = 14,01 \text{ \AA}$, которые согласуются со стандартными значениями. Размер кристалла, рассчитанный из наиболее интенсивного пика 25,50, был равен 36,23 нм. Образцы тонкой пленки α - MoO_3 отжигают при температуре 500°C в течение 90 мин. Во время отжига цвет тонкой пленки α - MoO_3 меняется от беловатого до сероватого. После охлаждения цвет образца снова становится белым. Рентгенограмма отожженного образца тонкой пленки α - MoO_3 хорошо согласуется с JCPDS картой № 05-0508 [13].

Морфология поверхности α - MoO_3 изучена с помощью электронного микроскопа. Установлено, что наночастицы триоксида молибдена кристаллизуются при температуре 400–450°C в течение 60 мин (рис. 3, 4).

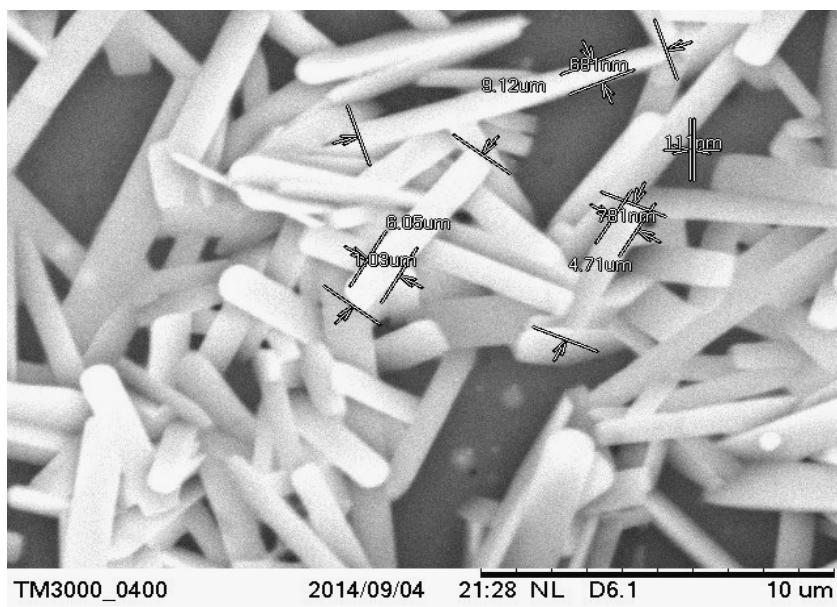


Рис. 3. Микроморфология тонкой пленки α - MoO_3 при температуре 400°C

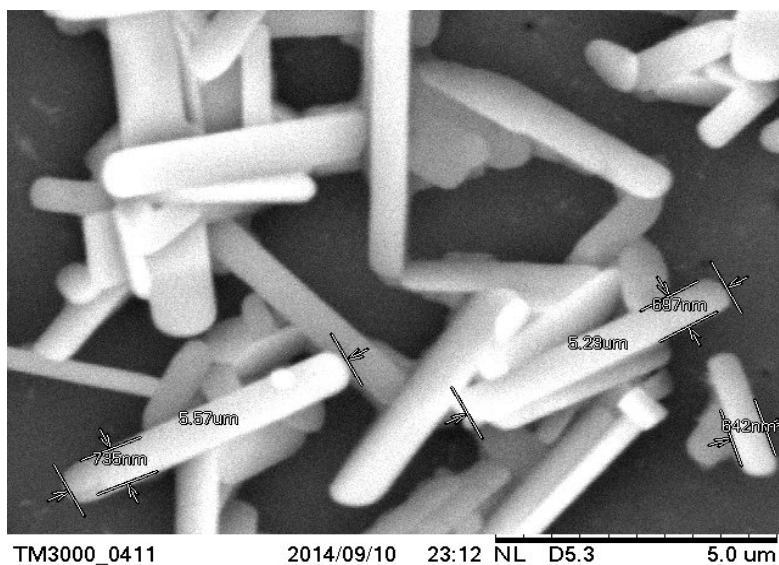


Рис. 4. Микроморфология тонкой пленки α - MoO_3 при температуре 450°C

Как видно из рисунков, тонкие пленки образцов состоят из плоских стержней длиной 4–7 мкм, шириной 400–750 нм. Как было указано выше, толщина пленки также определена микроскопическим методом (рис. 5).

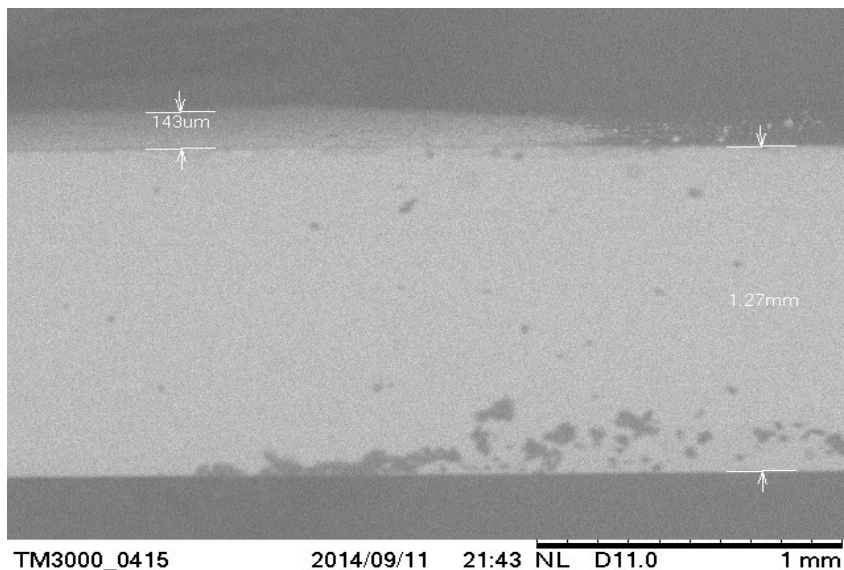


Рис. 5. Толщина тонкой пленки α -MoO₃

Для измерения толщины тонкой пленки стеклянная подложка помещается в микроскоп боковой стороной. Толщина полученной тонкой пленки составляет 14,3 нм. Изучена скорость кристаллизации образцов в зависимости от времени. Выяснено, что в течение промежутка времени 30–60 мин происходит формирование наночастиц.

В результате проведенных опытов обнаружено, что при окислении тиомолибдата аммония получаются микро- и наночастицы в температурном интервале 400–450°C в атмосфере воздуха в течение 30–60 мин. В указанных условиях формируется фаза α -MoO₃, которая крепко прилипает на стеклянную подложку. Это показывает, что частицы имеют сильные адгезионные свойства.

Литература

1. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М. : Мир, 1985. Т. 5. 360 с.
2. Завьялов С.А., Пивкина А.Н., Далидчик Ф.И., Шуб Б.Р., Моногаров К.А., Гайнутдинов Р.В. Структура и свойства наногетерогенных пленок оксида титана, допированных оксидом молибдена // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 12. С. 69–73.
3. Hernán L., Morales J. Synthesis and characterization of MoO₃ films by acid hydrolysis of K₂Mo₄O₁₃ // Materials Research Bulletin. 1989. Vol. 24, is. 8. P. 1017–1023.
4. Троицкая И.Б., Кидяров Б.И., Гаврилова Т.А., Покровский Л.Д., Агучин В.В. Получение нанокристаллов α -MoO₃ и h-MoO₃ методом химического осаждения //

- Федоровская сессия–2008 : материалы междунар. науч. конф. СПб. : СПГГИ, 2008. С. 318–320.
5. Рамазанова Г.О. Термо- и фотостимулированные превращения в наноразмерных пленках индия, оксида молибдена (VI) и системах на их основе : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04. Омск, 2013.
 6. Фахрнасова Д.Р., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез золей оксида молибдена (VI) конденсационным методом // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24, № 1. С. 99–102.
 7. Farveez Ahmed H.M. Synthesis and characterization of MoO₃–WO₃ composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties // Bulletin of Materials Science. 2013. Vol. 36, No. 1. P. 45–49.
 8. Arunkumar L., Vijayanand H., Basavaraja S., Venkataraman A. Synthesis of MoO₃ and its polyvinyl alcohol nanostructured film // Bulletin of materials Science. 2005. Vol. 28, No. 5. P. 477–481.
 9. Shen Yi, Yang Yali, Fengping Hu, Yilin Xiao, Peng Yan, Zhen Li Novel coral-like hexagonal MoO₃ thin films: Synthesis and photochromic properties // Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. Vol. 29. P. 250–255.
 10. Castillo C., Buono-Core G., Manzur C., Yutronic N. et al. Molybdenum trioxide thin films doped with gold nanoparticles grown by a sequential methodology: photochemical metal-organic deposition (pmod) and dc-magnetron sputtering // Journal of the Chilean Chemical Society. 2016. Vol. 61, No.1. P. 2816–2820.
 11. Desai N., Mali S., Kondalkar V. et al. Chemically grown MoO₃ nanorods for antibacterial activity study // Journal Nanomedicine and Nanotechnology. 2015. Vol. 6, No. 6. P. 1–7.
 12. Chiang Tz.Hs., Hung Che Yeh. The Synthesis of α -MoO₃ by ethylene glycol // Materials. 2013. Vol. 6, No. 10. P. 4609–4625.
 13. Wang G., Jiu T., Li P., Li J., Sun C. In situ growth of columnar MoO₃ buffer layer for organic photovoltaic applications // Organic Electron. 2014. Vol. 15, No. 1. P. 29–34.

Авторский коллектив:

Гараев Ахмед Мамед оглы – доцент, ученый секретарь Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: ahmedgaraev@mail.ru

Рзаева Алия Байрам кызы – доцент, старший научный сотрудник Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

Бабаева Нигяр Ясин кызы – докторант (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: babayevanigar-79@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 3 (5), 49-55. DOI: 10.17223/24135542/5/5

Ahmed Mamed oglu Garayev, Aliye Bayram gizi Rzaeva, Nigar Yasin gizi Babayeva

Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan)

Study conditions to obtain a thin film of molybdenum trioxide

By heating of ammonium at a temperature of 723–823 K, the nano and microcrystal's 4–7 mkm long, wide 400–750 nm with high adhesion are formed. X-ray analysis of thin films of molybdenum trioxide showed that it was in the form of. The thickness of the nano film is about 14 nm. Molybdenum trioxide film thickness varies depending on the concentration of ammonium tetrathiomolybdate solution. Heat treatment time is 30–60 minutes.

Keywords: *molybdenum trioxide; ammonium tetrathiomolybdate; heat treatment; thin film; X-ray.*

References

1. Brouwer G. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu [Guide inorganic synthesis]. Vol. 5. Moscow: MIR; 1985. 360 p. In Russian
2. Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Dalidchik F.I., Shub B.R., Monogarov K.A. Gaynutdinov R.V. Struktura i svoista nanogeterogennykh plenok oksida titana, dopirovannykh oksidom molibdena [Structure properties nanoheterogeneous and titanium oxide films, doped molybdenum oxide]. *Chemical Physics*. 2010;29(12):69–73.
3. Hernán L., Morales J. Synthesis and characterization of MoO_3 films by acid hydrolysis of $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. *Materials Research Bulletin*. 1989;24(8):1017–1023.
4. Troitskaya I.B., Kidyarov B.I., Gavrilova T.A., Pokrovskiy L.D., Atuchin V.V. Poluchenie nanokristallov $\alpha\text{-MoO}_3$ i h-MoO_3 metodom khimicheskogo osagdeniya [Getting α -nanocrystals MoO_3 , and h-MoO_3 , by chemical vapor deposition]. In: *Fedorovskaya sessiya-2008. Materialy mezhdunar. Konf.* St. Peterburg: Saint-Peterburg mining university Publ.; 2008. pp. 318–320. In Russian
5. Ramazanov G.O. Termo- i fotostimulirovaniye prevrasheniya v nanorazmernykh plenkakh indiya, oksida molibdena (VI) i sistemakh na ikh osnove [Thermo and photostimulated transformation in nanoscale films of indium, molybdenum (VI) oxide, and systems based on them, electrophysical method of investigation]. Omsk: Kemerovo State University; 2013.
6. Fahrmasova D.R., Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Sintez zoley oksida molibdena (VI) kondensatsionnym metodom [Synthesis sols molybdenum oxide (VI) by condensation]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology]. 2010;4(1):99–102.
7. H.M. Farveez Ahmed. Synthesis and characterization of $\text{MoO}_3\text{--WO}_3$ composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties. *Bulletin of Materials Science*. 2013;36(1):45–49.
8. Arunkumar L., Vijayanand H., Basavaraja S., et al. Synthesis of MoO_3 and its polyvinyl alcohol nanostructured film. *Bulleten of materials Sciense*. 2005;28(5):477–481.
9. Shen Yi, Yang Yali, Fengping Hu, Yilin Xiao, Peng Yan, Zhen Li Novel coral-like hexagonal MoO_3 thin films: Synthesis and photochromic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;29:250–255. DOI 10.1016/J.MSSP.2014.03.055
10. Castillo C., Buono-Core G., Manzur C., Yutronic N., et al. Molybdenum trioxide thin films doped with gold nanoparticles grown by a sequential methodology: photochemical metal-organic deposition (pmod) and dc-magnetron sputtering. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2016;61(1):2816–2820.
11. Desai N., Mali S., Kondalkar V., et al. Chemically grown MoO_3 nanorods for antibacterial activity study. *J. Nanomedicine and Nanotechnology*. 2015;6(6)1–7. doi:10.4172/2157-7439.1000338.
12. Chiang Tz.Hs., Hung Che Yeh The Synthesis of $\alpha\text{-MoO}_3$ by ethylene glycol. *Materials*. 2013;6(10):4609–4625. DOI: 10.3390 / ma6104609.
13. Wang G, Jiu T., Li P., Li J., Sun C. In situ growth of columnar MoO_3 buffer layer for organic photovoltaic applications. *Organic Electron*. 2014;15(1):29–34.

Information about authors:

Garayev Ahmed Mamed oglu – associate professor, science secretary, Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: ahmedgaraev@mail.ru

Rzayeva Aliye Bayram gizi, associate professor, researcher, Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: aliye.rzaeva@mail.ru

Babayeva Nigar Yasin gizi, postgraduate (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: babayevanigar-79@mail.ru