

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО АНИОНИТА

**Г. А. Умирова**

Термезский государственный университет

[umirova81@internet.ru](mailto:umirova81@internet.ru)

**Х. Х. Тураев**

Термезский государственный университет

[hhturaev@rambler.ru](mailto:hhturaev@rambler.ru)

**Ш. А. Касимов**

Термезский государственный университет

[sh\\_kasimov@rambler.ru](mailto:sh_kasimov@rambler.ru)

**Б. Ш. Шарипов**

Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт

ГУП

[b\\_sharipov@rambler.ru](mailto:b_sharipov@rambler.ru)

### АННОТАЦИЯ

В статье изучен синтез хелатообразующего сорбента на основе гуанидина, эпоксисты и полиэтиленполиамина. Исследовано влияние температуры на свойства полученного хелатного сорбента. По результатам полученных экспериментальных данных показано, что сорбент стабилен до температуры 271,98°C. Полученный сорбент рекомендован для использования при сорбции ионов меди из растворов более высоких температур. Определено строение образующего хелатного сорбента ИК-спектроскопическим методом и установлена обменная емкость по иону Cu (II).

**Ключевые слова:** аниониты, ИК-спектроскопия, структура, статическая обменная емкость, смолистая масса, комплексообразования.

### ABSTRACT

The article studies the synthesis of a chelating sorbent based on guanidine, epoxy resin and polyethylene polyamine. The effect of temperature on the properties

of the obtained chelate sorbent was investigated. The structure of the forming chelate sorbent was determined by the IR spectroscopic method and the exchange capacity for the Cu (II) ion was established.

**Keywords:** anionites, IR spectroscopy, structure, static exchange capacity, resinous mass, complexation.

## ВВЕДЕНИЕ

Большинство промышленных слабоосновных анионитов проявляют склонность к комплексообразованию благодаря наличию у атома азота ионогенной группы неподеленной пары электронов. Этим объясняется способность таких анионитов поликонденсационного типа, как АН-2Ф, ЭДЭ10-П, АН-31 к поглощению, например, катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (до 3,7 мг-экв/г) из 0,1н растворов  $\text{CuCl}_2$  [1].

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ И МЕТОДОЛОГИЯ

Отличительной особенностью комплексообразующих ионообменников является образование прочных комплексов при взаимодействии ионов металлов с химически активными группами, закрепленными на полимерной матрице. Характер взаимодействия определяется природой функциональных групп, иона металла и зависит от условий сорбции. В качестве сорбентов были применены иониты с азот и кислородсодержащими функциональными группами (ПЭАрг, ПАБК-ЭП ) [2,3]. Существуют много теорий для оценки ионообменного процесса [4,5]. Ранее в литературе, синтезирован комплексообразующий полифункциональный полимерный сорбент на основе поликонденсации мочевины, формальдегида, фосфорной кислоты [6,7], получен анионит на основе тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина [8], также синтезирован и исследован хелатообразующий сорбент на основе карбамида, формальдегида и дитизона [9]. Изучены сорбционные свойства волокнистых сорбентов новых типов, модифицированных гидроксиламином, этилендиамином или гексаметилендиамином [10].

Определили влажность синтезированного сорбента по ГОСТ 10898.1–84, насыпной вес по ГОСТ 10898.2–84, плотность сорбента в гидратированном состоянии по ГОСТ 10898.3–84, удельный объём набухшего сорбента по ГОСТ 10898.4–84, статическую обменную ёмкость – ГОСТ 20255.1–89.

ИК-спектроскопические исследования проводили на инфракрасном ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон  $400-4000\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ ), порошкообразным методом. Интерпретация спектров проводилась с использованием базового программного обеспечения, реализующего автоматическое измерение спектров, имеющего средства графического отображения спектров и их фрагментов и формирующего работу с библиотекой спектров пользователя.

Термоаналитические исследования проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота  $50\text{ мл/мин}$ . Температурный диапазон измерений составлял  $20-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорость нагрева равнялась  $5\text{ К/мин}$ . Количество образца на одно измерение  $5-10\text{ мг}$ . Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ  $\text{KNO}_3$ , In, Bi, Sn, Zn.

ИК спектроскопические исследования проводили в анализаторов в центре передовых технологии при министерство инновационного развития Республики Узбекистана. Термоаналитические исследования проводили в анализаторов в Ташкентской научно исследовательской институте химической технологии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Для синтеза комплексообразующего сорбента в стакан добавляют 1 моль гуанидина и 1,2 моль эпоксисмола (ЭД-20), а также в качестве отвердителя немного ПЕПА (полиэтиленполиамина) 0,1 моль и интенсивно перемешивали. В результате образовалась смолистая масса. Полученную смолистую массу вылили в фарфоровую чашу и сушили в сушильном шкафу при  $70-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов. Высушенный полимер растирали в ступке, и низкомолекулярные соединения сначала промывали 5%-ным концентрированным раствором  $\text{NaOH}$ , а затем несколько раз дистиллированной водой. Полученный продукт состоит из мелких пористых ,белых зерен с выходом реакции 92%. В работе применялись реактивы марки «ч» и «х.ч.». Растворы реактивов готовились растворением точной навески в известном объеме растворителей.

С целью установления структуры полученного сорбента была использована ИК спектроскопия. ИК-спектры:  $\nu(\text{NH})\ 3435\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\ 2963\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)\ 2928\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{CH}_3)\ 2870\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{cp}}(\text{NH}_2)\ 1605\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{cl}}(\text{R}_2\text{NH})\ 1581$

$\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH})$   $1457 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{NH})+\nu(\text{CN})_{\text{ст}}$   $1295 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_4 -1,4\text{-замещен})$   $1180 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{эпокси})$   $936 \text{ cm}^{-1}$ . (рис.1).

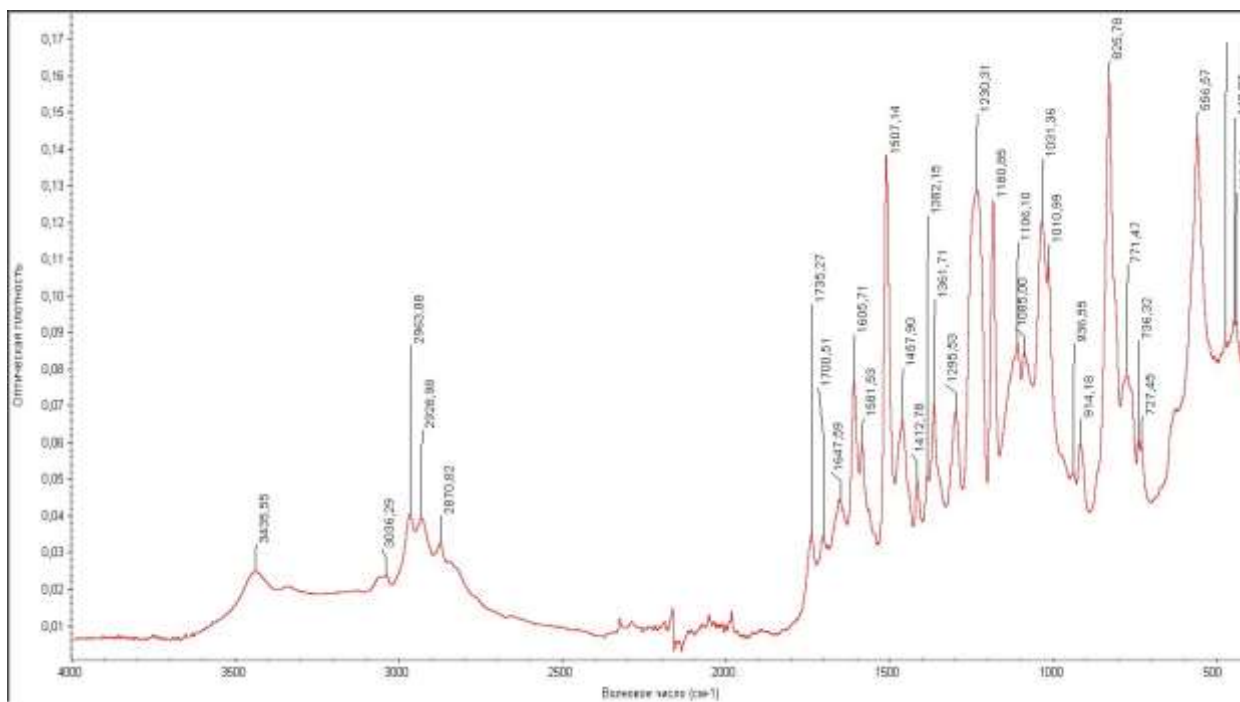
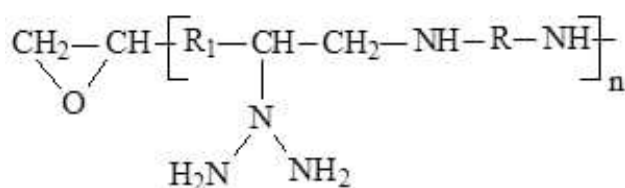


Рисунок 1. ИК-спектр хелатообразующего сорбента

Структуры образовавшегося лиганда предлагаются следующим образом .( рис.2.)



Где,

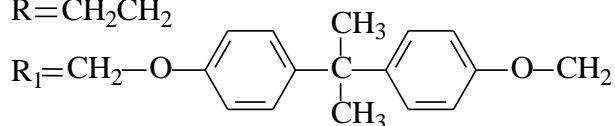


Рисунок 2. Структура образовавшегося лиганда.

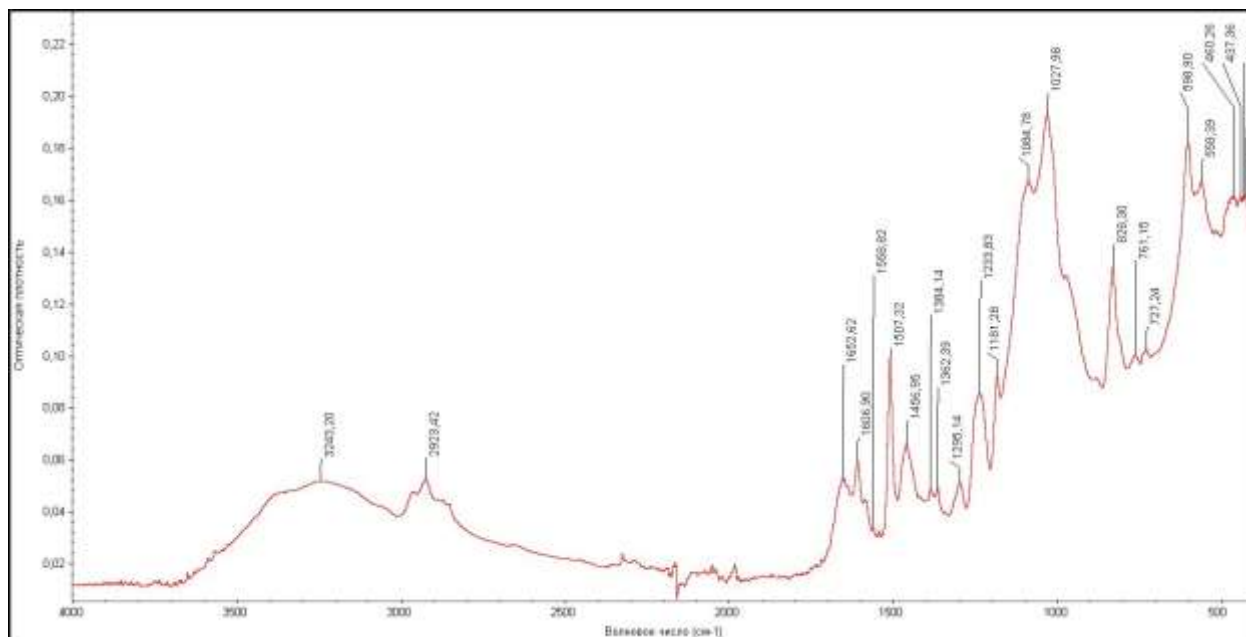


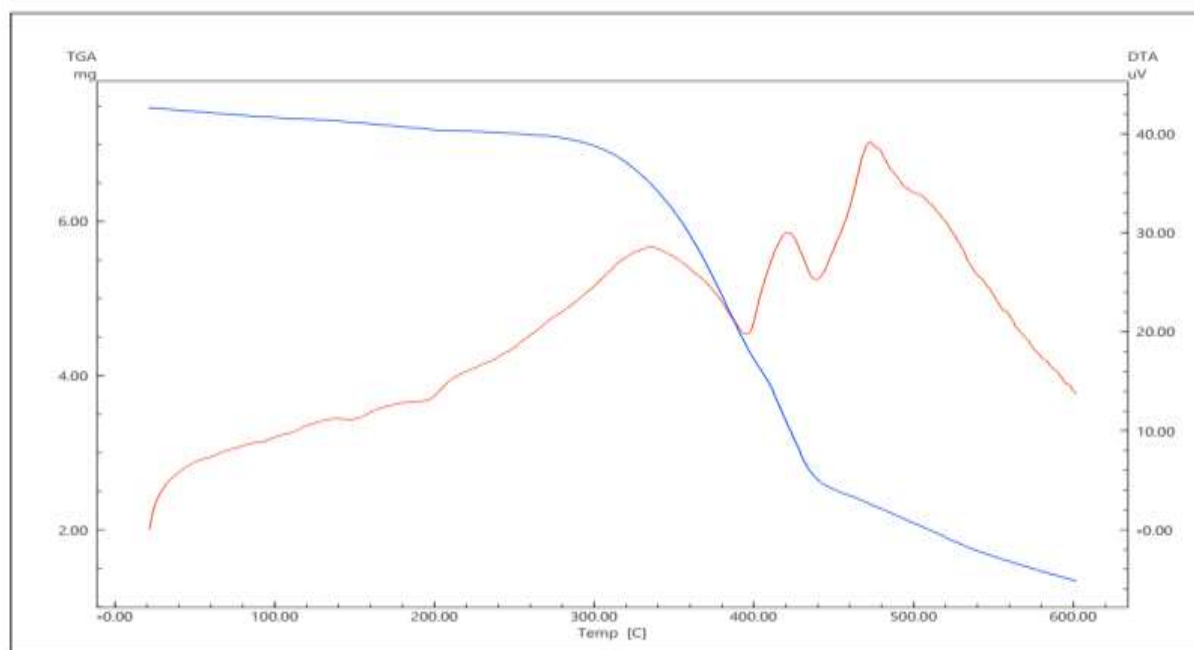
Рисунок 3. ИК-спектр координационного соединения меди с лигандом.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрах полихелата, по сравнению со спектрами сорбента, наблюдается смещение полосы поглощения аминогруппы. Например, в спектре сорбента ГЭАП имеется полоса поглощения в области  $3435 \text{ см}^{-1}$ , в случае комплекса с медью в области  $3243 \text{ см}^{-1}$ . (рис.3.) Это свидетельствует об изменении полярности связи N-H. При комплексообразовании изменяется интенсивность полосы поглощения, скорее всего, вследствие образования координационной связи  $\text{Me-N}$ . Полученные данные могут служить доказательством, подтверждающим процесс комплексообразования в системе.

Из полученных экспериментальных данных при исследовании термостабильности сорбентов и на основании [11; 12] литературных данных по результатам дериватографического анализа проанализированы различные экзотермические и эндотермические эффекты, наблюдаемые при изменении массы в результате разрушения структуры соединений при нагревании сорбента.

Изучены термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) полученного сорбента (ГЭАП) (рис.4).



**Рисунок 4. Термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) синтезированного сорбента.**

Анализ термогравиметрической кривой ГЭАП показывает, что кривая ТГА в основном реализуется в 2 интенсивных температурных диапазонах потерь массы. 1-интервал потери массы равен температуре 21,49-271,98 °С, 2-интервал потери массы равен температуре 271.98-601.80°С. Анализ показывает, что в 1-интервале потери массы наблюдается массовая потеря 0,367 мг, т. е. 4,908 %, с выделением гигроскопической воды в сорбенте, а во 2-м интервале потери массы происходит интенсивный процесс разложения. Основная величина потери массы в этом диапазоне составляет 5,777 мг, или 77,264 %. Таким образом, термическая стабильность синтезированного сорбента (ГЭАП) указывает на его стабильность до 271,98 °С.

Определили статическую обменную ёмкость – ГОСТ 20255.1–89. Изучена сорбция ионов металлов полученным сорбентом. Синтезированный анионит хорошо сорбирует ионы переходных металлов и могут найти применение в процессах сорбции металлов из растворов. Скорость и сорбцию меди синтезированным ионитам определяли 0,1н. сернистым раствором этого металла. Для этого готовили 250 мл 0,1 н раствора сульфата меди (II) с рН=4.2, из которых 10 мл помещали в стеклянную ампулу, заполняли 0,03 г ионообменника и оставляли на 24 часа. Исследования проводили при

температурах 303 К, 313 К, 323 К. За оптимальную температуру поликонденсации приняли 313 К. Начальные и конечные концентрации ионов меди (II) в растворах определяли на УФ-спектрофотометре. На основе полученных результатов количество ионов металлов сорбированных на сорбенте марки ГЭАП вычисляли по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_M) \cdot V}{m}$$

Здесь:  $q_e$ -количество иона поглощенного ионитом, ммоль/г;  $C_0$ -начальная концентрация ммоль/л;  $C_M$ -равновесная концентрация, ммоль/л;  $V$ - объем раствора, л;  $m$ - масса сухого сорбента, г.

Статическая обменная ёмкость по иону меди (II) полученного ионита равна: ГЭАП = 4,33 мг\*экв/г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получен новый хелатообразующий сорбент ГЭАП, на основе гуанидина, эпоксисмола и полиэтиленполиамина, обладающий высоким сорбционным способом катионам меди(II). Изучена сорбция ионов металлов полученным сорбентом. По результатам ИК спектрального анализа, предложено строение полученного анионита. Также, по результатам термогравиметрического и дифференциального термического анализа рекомендована для использования при сорбции ионов меди из растворов более высоких температур.

## REFERENCES

1. Kazantsev E.I., Pakholkov V.S., Kokoshko Z.Yu., Chupakhin O.N. Ion exchange materials, their synthesis and properties. Sverdlovsk, UPI, 1969. p-149.
2. Umirova G.A., Kasimov Sh.A., Turaev Kh.Kh., Dzhililov A.T. IR spectroscopic and thermal characteristics of a nitrogen-containing ligand and its coordination compounds with copper (II). Philadelphia, USA, ISJTAS. Year: 2021 Issue: 09 Volume: 101, DOI: 10.15863/TAS
3. Umirova G.A., Kasimov Sh.A., Turaev Kh.Kh., Dzhililov A.T., Sorption of Cu (II) and Zn (II) ions on polyampholytes obtained from amino acids. // Universum: Chemistry and biology : electron. scientific.journ. -2021-№10(88). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400>

4. Keno David Kowanga, Erastus Gatebe, Godfrey Omare Mauti, Eliakim Mbaka Mauti Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted Moringaoleifera seed powder //The Journal of Phytopharmacology - 2016; 5(2). – P.71 -78.
5. O.V. Netskina Adsorption from solutions on a solid surface. - Novosibirsk, 2015. – C.3-15.
6. Kasimov SH.A., Turayev KH.KH., Dzhililov A.T. (2018) Issledovaniye protsessa kompleksobrazovaniya ionov nekotorykh dvukhvalentnykh 3d-metallov s khelatoobrazuyushchim sorbentom // Universum: Khimiya i biologiya: elektron. nauchn. zhurn. №3 (45).
7. Kasimov SH.A., Turayev KH.KH., Dzhililov A.T., Choriyeva N.B., Amonova N.D. (2019) IK spektroskopicheskiye issledovaniye i kvantovo-khimicheskiye kharakteristiki azot i fosforsoderzhashchego polimernogo liganda // Universum: Khimiya i biologiya: elektron. nauchn. zhurn. № 6(60). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400>
8. Eshkurbonov F.B., Turayev KH.KH., Eshkurbonova M.B., Choriyeva N.B., Abduvaliyeva M.ZH. (2018) Sintez kompleksobrazuyushchego ionita na osnove gidrolizovannogo poliakrilonitrila // Universum: khimiya i biologiya: elektron. nauchn. zhurn. № 7 (49). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/6115>
9. Chorlieva N., Ermuratova N., Turaev X. and Kasimov Sh. (2021) "Synthesis and research of chelate forming sorbent based on carbamide, formaldehyde, ditizone //Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 2020 : No. 4 , Article 4. DOI: 10.51348/RWHC6586
10. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. Disodium 1- (2-pyridylazole) -2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: an immobilized reagent for the determination of iron (III) // Russian Journal of General Chemistry ... - 2011. - T. 81. - No. 4. - p. 739-742
11. Neudachina L.K. Kinetics of sorption of heavy metal ions by pyridylethylated aminopropylpolysiloxane / L.K. Neudachina, Yu.S. Petrova, A.S. Zasukhin, V.A. Osipova, E.M. Gorbunova, T.Yu. Larina // Analytics and control. –2011. –№1. -T. 15. –p.87-95
12. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Complexing ion exchangers (complexites). - M.: Chemistry, 1980 .-- 336 p.