



УДК: 541.64.678

Нилуфар ЭРМУРАТОВА,

преподаватель Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета
nilufarermuratova83@gmail.com

Хайит ТУРАЕВ,

декан химического факультета Термезского государственного университета,

доктор химических наук, профессор.

Email: hhturaev@rambler.ru

Шерзод КАСИМОВ,

доцент кафедры неорганической и аналитической химии

Термезского государственного университета,

доктор философии по химическим наукам.

sh_kasimov@rambler.ru

Акрам РАХИМОВ,

студент Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета

На основе рецензии профессора НУ Уз, д.х.н. Ш.Ш.Даминовой.

SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX-FORMING POLYAMPHOLITE BASED ON MODIFICATION OF FORMALDEHYDE RESIN CARBAMIDE WITH AMINO ACIDS

Annotation

In the article, according to the results obtained and the studies performed, the formulas of the formed ion exchangers are given in the reaction of synthesis of nitrogen-, oxygen-containing sorbent based on the polycondensation reaction of carbamide, formaldehyde and 2-aminopentanedioic acid (MPG) as well as carbamide, formaldehyde and amino succinic acid (CFA). The dependences of the sorption properties of ion exchangers with some d-metals on the ratio of reactants and the static exchange capacity have been investigated. The IR spectra of the obtained ion exchangers with some d-metals as well as the formulas of the complex compounds (IPG) and (CFA) with Cu (II), Zn (II), Ni (II) ions are given.

Key words: sorbent, polycondensation, urea, formaldehyde, glutamic acid, amino succinic acid, swelling capacity, bulk density, g / ml, static exchange capacity

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИАМФОЛИТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАРБАМИД ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Аннотация

В статье согласно полученным результатам и выполненным исследованиям приведены формулы образовавшихся ионитов при реакции синтеза азот-, кислородсодержащего сорбента на основе реакции поликонденсации карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты (МФГ) а также карбамида, формальдегида и аминокислотной кислоты (КФА). Исследованы зависимости сорбционных свойств ионитов с некоторыми d-металлами от соотношения реагирующих веществ и статическая обменная ёмкость. Приведены ИК спектры полученных ионообменников с некоторыми d-металлами а также формулы комплексных соединений (МФГ) и (КФА) с ионами Cu(II), Zn(II), Ni(II)

Ключевые слова: сорбент, поликонденсация, мочевины, формальдегид, 2-аминопентандиовая кислота, аминокислотная кислота, набухаемость, насыпной вес, статическая обменная ёмкость.

KARBAMID FORMALDEGID SMOLASINI AMINOKISLOTALAR BILAN MODIFIKATSIYALAB OLINGAN KOMPLEKS HOSIL QILUVCHI POLIAMFOLITNING SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Maqolada olingan natijalar va o'tkazilgan tadqiqotlarga ko'ra, hosil bo'lgan ion almashinuvchilarning formulalari karbamid, formaldegid va 2-aminopentandion kislotalari(MFA), hamda karbamid, formaldegid va aminoqahrabo kislotalarining (KFA) polikondensatsiyalanish reaksiyalari asosida azotli, kislorodli sorbentlarning sintezi keltirilgan. Ba'zi d-metallar bilan ion almashinuvchilarning sorbsion xossalari reaktivlar nisbati va statik almashinish imkoniyatlariga bog'liqligi o'rganildi. Sintez qilingan ion almashinuvchilarning ba'zi d-metallar bilan IQ spektrlari hamda (MFA) va (CFA) ning Cu (II), Zn (II), Ni (II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining formulalari berilgan.

Kalit so'zlar: sorbent, polikondensatsiya, karbamid, formaldegid, 2-aminopentandion kislota, aminoqahrabo kislotalari, bo'kish darajasi, sochma og'irligi, statik almashinuv qobiliyati.

Введение (Introduction). Иониты широко применяются в гидрометаллургии для сорбционного концентрирования ионов металлов, а также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими могут являться ионы тяжелых металлов, связанных с созданием большого ассортимента ионообменных и комплексобразующих полимеров и полимерных материалов.

Анализ литературы по теме (Literature review). Изучен процесс комплексообразования ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II) с синтезированным хелатообразующим сорбентом КФГТ [1], ковалентного закрепления на матрице карбамид

формальдегидной смолы: 2-аминопентандиовой кислоты [2], дитизона [3]. В полимере обнаружены одиночные наночастицы и их агрегаты. Неорганический компонент улучшает извлечение Cd^{2+} из раствора, который также содержит Ca^{2+} и Mg^{2+} [4]. Предложены эмпирические параметры, связанные с пористостью мембран и переносом ионов. Наночастицы (4-20 нм) в кластерах и каналах ионообменного полимера улучшают транспорт противоионов [5]. В зависимости от растворимости полимера, плотности шивки и структуры полимера наблюдались значительные различия в отношении сорбционных свойств в кинетике сорбции [6]. Настоящий обзор посвящен получению этих адсорбентов на полимерной основе, их физико-химическим свойствам, адсорбционным характеристикам и механизму. [7]. Металлоорганические каркасы (MOF) с ионообменными свойствами привлекли большой интерес с точки зрения захвата различных опасных катионных и анионных частиц. Согласно исследованиям этих ионообменников, их сорбционная способность признана значительно выше, чем у обычных материалов [8]. Исследованы сорбционные свойства полученного катионита в ряду ионов металлов - медь, никель, кобальт, кальций, магний и др. в зависимости от pH среды, ионной формы катионита и концентрации исследуемых катионов. Установлено, что полученный катионит может быть использован в процессах сорбции исследуемых катионов из различных вод [9], также изучены состав и структура синтезированного азот- и фосфорсодержащего олигомера с помощью ИК-спектроскопического анализа, который определил химические связи и функциональные группы [10]. В процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов наибольшая эффективность наблюдается при хелатировании волокнистого ионообменника. [11]. Конечными адсорбционными материалами, полученными путем термической обработки ксерогелей, были слоистые мезопористые материалы [12].

Цель исследования. Целью исследования является адсорбция некоторых d-металлов на полученные сорбенты (МФГ), (КФА), полученного поликонденсацией на основе карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты, а также карбамида, формальдегида и аминокетарной кислоты.

Методология исследования (Research Methodology). Приведены предполагаемые формулы полученного сорбента и комплексного соединения, изучены их сорбционные свойства и зависимости сорбционных свойств ионита от соотношения реагирующих веществ. ИК- спектроскопические исследования проводили на инфракрасном ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон 400-4000 cm^{-1} , разрешение 4 cm^{-1}), порошкообразным методом.

Анализ и результаты (Analysis and results). Согласно полученным результатам выполненных исследований иониты с лучшими показателями полученные при 2:5:0,2 мольном соотношении реакции поликонденсации карбамид, формальдегид и 2-аминопентандиовой кислоты (рис. 1.) а также карбамид, формальдегид и аминокетарной кислоты можно представить следующим образом (рис. 2.)

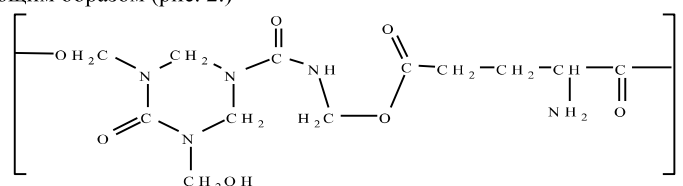


Рисунок 1. Структура сорбента МФА

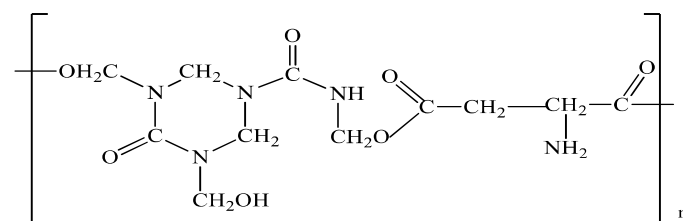


Рисунок 2. Структура сорбента КФА

Формальдегид при взаимодействии с карбамид и 2-аминопентандиовой кислотой, а также формальдегид, карбамид и аминокетарная кислота является не только конденсирующим агентом, но также и сшивающим агентом и от его концентрации зависят основные сорбционные и физико-химические свойства полученного ионита. Для получения ионита с различным числом поперечных связей были синтезированы различные образцы ионитов. Реакцию поликонденсации проводили при мольном соотношении реагирующих веществ: карбамид, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты и формальдегид, карбамид и аминокетарная кислота от 2:5:0,1 до 2:5:0,3 соответственно. Результаты исследований влияния количества формальдегида на свойства ионита (МФГ) и (КФА) приведены в табл.1.

Таблица 1.

Зависимости сорбционных свойств ионита от соотношения реагирующих веществ

Соотношение (МФГ) и (КФА), в молях	Насыпной вес, г/мл	Статическая обменная ёмкость по 0.1 N растворам, мг-экв/г:					
		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
2-аминопентандиовая кислота							
2:5:0,1	0.71	4.2	4.0	3.8	2.7	2.6	2.4
2:5:0,2	0.78	4.5	4.2	4.3	3.0	2.8	2.2
2:5:0,3	0.82	4.3	3.8	4.0	2.8	3.0	2.6
аминокетарная кислота							
2:5:0,1	0.71	4.0	1.8	2.8	2.6	2.5	2.3

2:5:0,2	0.78	4.3	2.3	3.3	2.8	2.6	2.4
2:5:0,3	0.82	4.1	2.1	2.0	2.9	2.4	2.5

Из табличных данных видно, что с увеличением содержания количества формальдегида обменная емкость постепенно снижается. Это можно объяснить уменьшением радиуса пор ионитов, где появляются геометрические препятствия для диффузии ионов, а также уменьшением набухаемости. На основании проведенных исследований иониты с лучшими показателями получены при 2:5:0,2 соотношении карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты, а также сорбент имеющий аминянтарную кислоту соответственно.

Наряду с химическими методами анализа также проводили и физико-химические методы исследования. Для определения структуры полученных ионообменников с некоторыми d-металлами использовали ИК-спектроскопию.

ИК спектры полученного ионита МФА с некоторыми d-металлами содержат полосы в области 3319 см⁻¹ и соответствуют валентным колебаниям связанной группы -ОН. Появление полос в области 1663 см⁻¹ свидетельствует о производных мочевины RNH-CO-NHR, а в области 1635 см⁻¹ 2 группы -C=O в разных циклах, от 1489 см⁻¹ до 1456 см⁻¹ разрешенные резонансы групп -CH₂ и R-O-H, в области от 1386 до 1338 см⁻¹ мы наблюдаем первичные спирты, циклические эфиры эпоксисоединения на частоте 1242 см⁻¹ мы наблюдаем первичные спирты, (рис.3.).

ИК спектры полученного ионита КФА с некоторыми d-металлами содержат полосы в области от 3327 см⁻¹ до 1622 см⁻¹ - это показывает наличие первичных амидов -CO-NH₂, валентные колебания в области 1388 см⁻¹ показывает наличие группы C(CH₃)₂, 1242 см⁻¹ свидетельствует о группе циклических эфиров эпоксисоединений, а в области 1029 см⁻¹ наличие содержания алифатических аминов. (рис.4.).

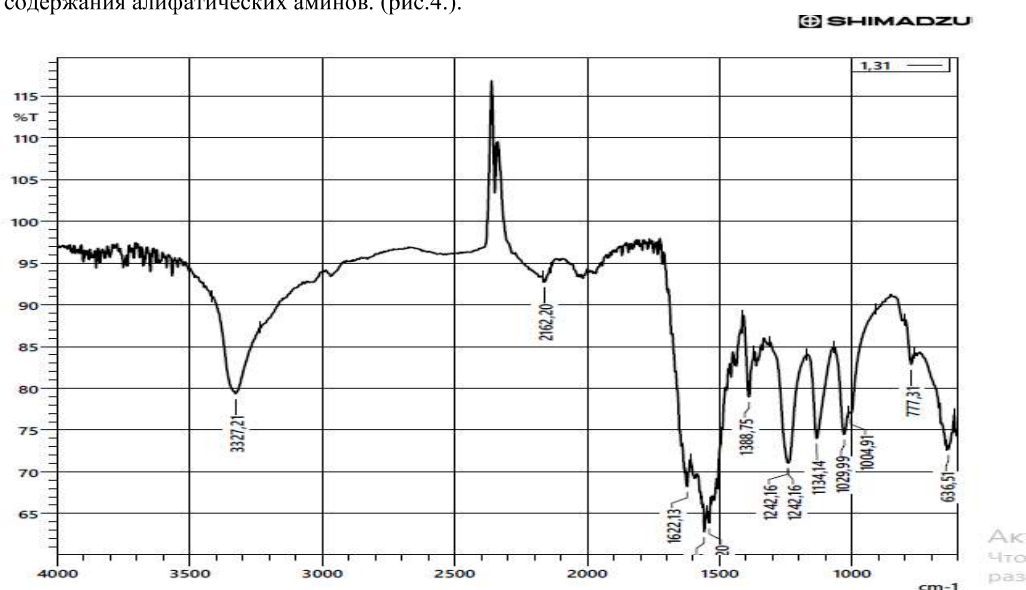


Рисунок 3. ИК спектр полученного сорбента МФА.

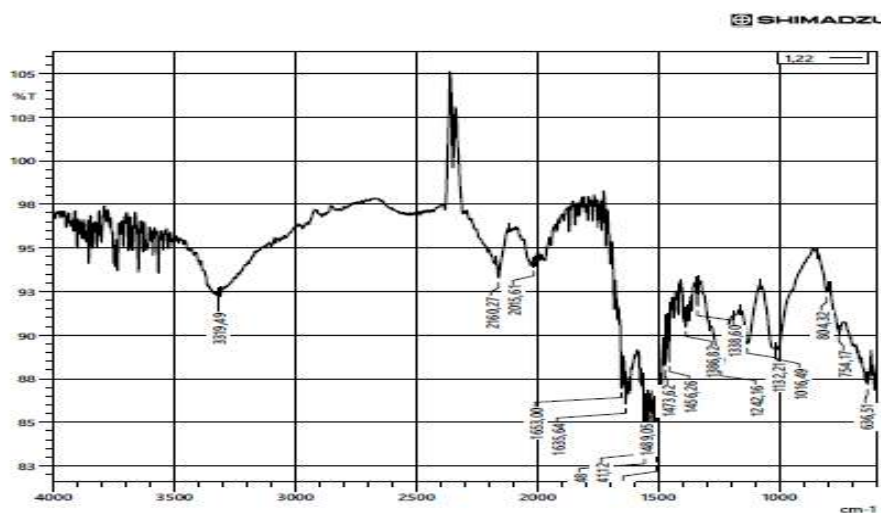


Рисунок 4. ИК спектр полученного сорбента КФА.

Исходя из проведенных исследований и полученных результатов формулу комплекс образующего ионита МФА и КФА с некоторыми d-металлами можно представить следующим образом (рис.5,6)

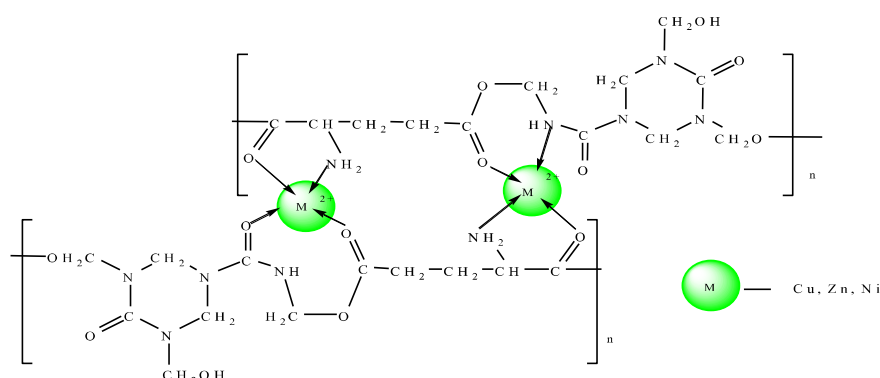


Рисунок 5. Комплекс МФА с некоторыми d-металлами.

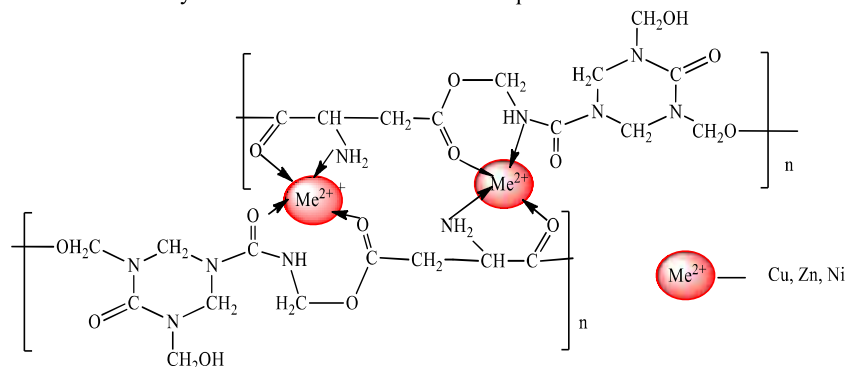


Рисунок 5. Комплексные соединения сорбента КФА с некоторыми d-металлами.

Выводы и предложения (Conclusion/Recommendations): получены координационные соединения ионов Cu (II), Zn (II), Ni (II), с кислородосодержащими лигандами МФА, КФА, зависимости сорбционных свойств ионита от соотношения реагирующих веществ. Приведены формулы образовавшихся координационных соединений ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Исследование процесса комплексообразования ионов некоторых двухвалентных 3d-металлов, синтезированных хелатообразующим сорбентом // Универсум: химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. № 3 (45). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5583>
2. Эрмуратова Н.А., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х. Синтез и исследование хелатообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты // Универсум: технические науки: электрон. научн. журн. 2021. 4 (85).
3. Nigora, Chorjeva; Nilufar, Ermuratova; Khayit, Turaev; and Sherzod, Kasimov (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/RWHC65864.
4. Dzyazko Y. S. et al. Polymer ion-exchangers modified with zirconium hydrophosphate for removal of Cd²⁺ ions from diluted solutions //Separation Science and Technology. – 2013. – Т. 48. – №. 14. – С. 2140-2149. doi.org/10.1080/01496395.2013.794434
5. Dzyazko Y. et al. Heterogeneous membranes modified with nanoparticles of inorganic ion-exchangers for why demineralization //Materials Today: Proceedings. –2015. –Т.2. –№.6. –С.3864-3873. doi.org/10.1016/j.matpr.2015.08.003
6. Beaugeard V. et al. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review //Reactive and Functional Polymers. – 2020. – С. 104599. doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599
7. Pan B. et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters //Chemical Engineering Journal. – 2009. – Т. 151. – №. 1-3. – С. 19-29. doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.036
8. Kumar P. et al. Metal-organic frameworks: challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications //Progress in Materials Science. – 2017. – Т. 86. – С. 25-74. doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.002
9. Пулатов Х. Л., Турабжанов С. М., Назирова Р. А., Турсунов Т. Т., Мухамедова Н. К., Орипова Д. Р. Исследование сорбционной способности фосфорнокислого катионита // Универсум: технические науки. 2018. №3 (48). –С.37-40.10.
10. Нуралиев Г.Т., Эшкурбонов Ф.Б., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Джалилов А.Т. Синтез и исследование олигомера на основе диметилдимочевинины и ортофосфорной кислоты // Универсум: химия и биология. 2020. №11-1 (77). URL: - pp. 70-73. DOI - 10.32743 / UniChem.2020.77.11-111
11. Soldatov V. S. et al. Chemically active textile materials as efficient means for water purification //Desalination. – 1999. – Т. 124. – №. 1-3. – С. 181-192. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00103-4)
12. Chubar N. New inorganic (an) ion exchangers based on Mg–Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol–gel synthesis and characterisation //Journal of colloid and interface science. – 2011. – Т. 357. – №. 1. – С. 198-209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.098>