

УДК: 541.64.678

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

ЭРМУРАТОВА НИЛУФАРТермезский филиал Ташкентского государственного технического университета имени Ислама
Каримова, г. Термез, Узбекистан,**ТУРАЕВ ХАЙИТ,****КАСИМОВ ШЕРЗОД**

Термезский государственный университет, г. Термез, Узбекистан,

КОРНИЛОВ КИРИЛЛ НИКОЛАЕВИЧМосковский государственный университет пищевых производств,
г. Москва, Российская Федерация

Аннотация: В статье представлена формула полиамфолита – ионообменного сорбента, полученного реакцией поликонденсации мочевины, формальдегида и аминоксусной кислоты (МФА). Изучено влияние pH среды и температуры на молекулярную массу образовавшегося полимерного продукта. Исследованы ИК-спектры комплексов полиамфолита с некоторыми d-элементами. Установлено, что в синтезированном сорбенте имеются внутри и межмолекулярные водородные связи, метиленовые группы $-CH_2-$, карбонильные группы $-C=O$ в разных циклах, колебания связанных OH- групп. Показано наличие амидного азота в полимерной цепи. Приведены некоторые физико-химические свойства, результаты элементного анализа координационных соединений полученного полиамфолита с некоторыми d-металлами. а также формулы предполагаемых комплексных соединений (МФА) с ионами Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II).

Ключевые слова: полиамфолит, поликонденсация, мочевины, формальдегид, аминоксусная кислота, элементный анализ, ИК-спектр.

SYNTHESIS AND IR-SPECTRUM STUDY OF A COMPLEXING SORBENT BASED ON UREA, FORMALDEHYDE AND AMINOACETIC ACID

Nilufar Eremuratov,

Hayit Turaev,

Sherzod Kasimov,

Kirill Nickolaevich Kornilov

Abstract: The article presents the formula of polyampholyte, an ion-exchange sorbent obtained by the polycondensation reaction of urea, formaldehyde and aminoacetic acid (MAA). The influence of medium pH and temperature on the molecular weight of the resulting polymer product was studied. The IR spectra of polyampholyte complexes with some d-elements have been studied. It has been established that the synthesized sorbent contains intra and intermolecular hydrogen bonds, methylene groups $-CH_2-$, carbonyl groups $-C=O$ in

different cycles, vibrations of bound OH- groups. The presence of amide nitrogen in the polymer chain was shown. Some physicochemical properties and results of elemental analysis of coordination compounds of the obtained polyampholyte with some d-metals are presented, as well as the formulas of putative complex compounds (MPA) with Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ions.

Key words: polyampholyte, polycondensation, carbomide, formaldehyde, aminoacetic acid, elemental analysis.

Введение

В настоящее время иониты (ионообменные смолы) широко применяются в гидрометаллургии для сорбционного концентрирования разных ионов, а также для утилизации отходов, содержащих вредные компоненты, какими могут являться тяжелые металлы [1]. Химия ионообменных смол связана с созданием большого ассортимента ионообменных и комплексообразующих полимеров и полимерных материалов.

Ранее в работе [2] был рассмотрен способ получения модифицированных эпоксидных олигомеров – ионообменных смол, путем их совмещения с наноматериалами. Проведены комплексные исследования биостойкости, физико-механических и физико-химических свойств таких олигомеров [3], установлены их хорошие адгезионные и гидрофобные свойства [4]. Оценена перспективность применения этих сорбентов [5], определены оптимальные условия синтеза [6].

В настоящее время перспективным направлением химии ионообменных смол является использование промышленных ионитов, содержащих реакционноспособные группы, пригодные для модификации [7]. Концентрации ионов в обработанных этими ионитами тестовых растворах обычно исследуются с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии [8]. Уже установлено, что в процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов наибольшая эффективность наблюдается при хелатировании волокнистого ионообменника иминодиацетатными группами [9]. Синтезируются всё новые и новые высокоэффективные ионообменники с большой площадью поверхности, высокой ионообменной и адсорбционной емкостью и высокой ионной проводимостью [10].

Ранее, в некоторых предыдущих работах, выполненных коллективом авторов из Термезского государственного университета, уже был изучен процесс комплексообразования ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II) с синтезированным хелатообразующим сорбентом МФГГ (на основе мочевины, формальдегида и гидрата гидразина) [11]. А так же процесс ковалентного закрепления этих ионов на матрице карбамидформальдегидной смолы с 2-аминопентандиовой (глутаминовой) кислотой (сорбент МФГ) [12] и **диптизоном (МФД) [13]**. Установлено, что полученные полифункциональные аниониты обладают улучшенными ионообменными свойствами по отношению к ионам сильных минеральных кислот, таких как, сульфаты, нитраты и хлориды [14].

С другой стороны, в Московском государственном университете пищевых производств, на кафедре Химии и экотоксикологии ведутся исследования похожих полимерных соединений, которые содержат атомы трёхвалентного фосфора и благодаря этому могут образовывать комплексные соединения с переходными металлами (d-элементами). Наиболее подробный обзор таких полимеров и их комплексообразования опубликован в работе [15].

Методы исследования

Сорбенты поликонденсационного типа (ионообменные комплексы) получены с помощью полимерно-аналоговых превращений (реакции поликонденсации), направленных на регулирование свойств сорбентов и улучшение их показателей. ИК-спектроскопические исследования проводили на инфракрасном ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон 400-4000 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹). Элементный состав сорбентов и их комплексных соединений с металлами определяли с помощью растрового электронного микроскопа SEM EVOMA 10 (Carl Zeiss).

Результаты и их обсуждение

В результате проведённого синтеза нами путём поликонденсации мочевины, формальдегида и

аминоуксусной кислоты (глицина) при мольном соотношении 2 : 5 : 0,2 был получен искомый ионит МФА, имеющие хорошие перспективы с точки зрения его обменной ёмкости. Формулу образовавшегося полиамфолита можно представить следующим образом (Рис.1).

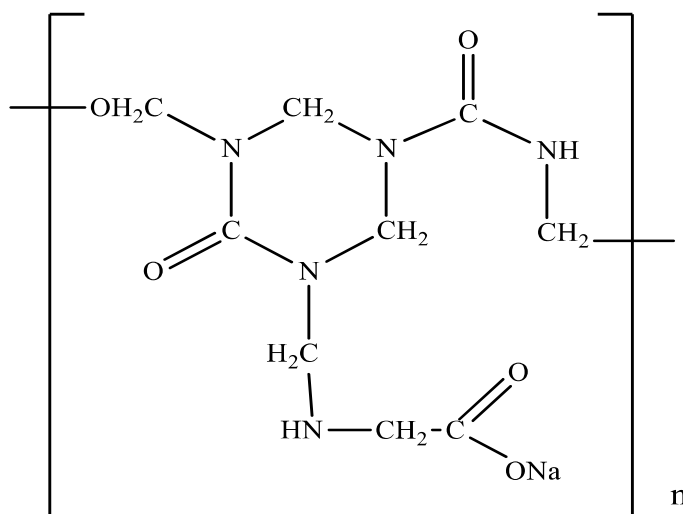


Рис. 1.

Изучено влияние pH среды на молекулярную массу образовавшегося продукта и проведено его сравнение с ранее полученными другими полиамфолитами – МФАЯ [16] и МФГ [12] (Таблица 1).

Таблица 1

Влияние pH среды и температуры на выход продуктов мочевины формальдегида и аминокислот

Хелатообразующие сорбенты	pH			
	7	8	9	10
	Температура			
	75	85	90	100
Выход продукта %				
МФА	65	75	85	90
МФАЯ	65	75	85	90
МФГ	65	75	85	90

МФА: мочевины, формальдегид, аминокислота,

МФАЯ: мочевины, формальдегид, аминокислота,

МФГ: мочевины, формальдегид, аминокислота.

По данным Таблицы 1 видно, что выход продуктов поликонденсации растёт с увеличением pH среды и повышением температуры. Это можно объяснить тем, что чем выше pH среды, тем больше ионизированных карбоксильных групп в аминокислоте и при тем выше нуклеофильность аминогруппы, значит, большее количество аминокислот вступает в реакцию.

С целью установления структуры полученного ионита была использована ИК-спектроскопия.

На ИК спектре синтезированного при pH 8-9 соединения содержатся полосы в области 3302 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связанной группы ОН. Появление полос в области 2949 см⁻¹ свидетельствует о группе -CH₂, а полосы в области 1622 см⁻¹ свидетельствуют о наличии амидного азота. Колебания связанные с группой R-O-H появляются в областях 1456, 1375 см⁻¹ (Рис. 2).

Список источников

1. Beaugeard V. et al. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review. *Reactive and Functional Polymers*. 2020. P. 104599. doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599
2. Хлаинг Зо У., Яковлева К.А., Костромина Н.В. Свойства модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20. *Успехи в химии и химической технологии*. 2020. №7 (230). С. 114-116.
3. Ерофеев В. Т., Смирнов В. Ф., Кондакова И. Е., Казначеев С. В., Богатов А. Д. Биостойкость эпоксидных полимербетонных, модифицированных каменноугольной смолой. *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2013. №7-2. С. 310-324.
4. Абдукаримов М.М., Ёдгаров Н., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Антикоррозионные свойства модифицированной госсиполовой смолы и его композиционных покрытий. *Universum: технические науки. Электрон. научн. журнал*. 2020. № 7-2 (76). С. 85-89.
5. Байбурдов Т.А., Шмаков С.Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000-2017 гг. (часть 2). *Изв. Сарат. ун-та Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. №2. С. 145-156.
6. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дифосфата калия и эпихлоргидрина. *Universum: химия и биология. Электрон. научн. журн*. 2017. №9 (39). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5107>
7. Е.Е. Ергожин. Окислительно-восстановительные ионообменники. Состояние, проблемы и перспективы развития // *Наука и техника Казахстана*. 2001. №1. С. 6-36.
8. Weidlich C., Mangold K. M., Jüttner K. Conducting polymers as ion-exchangers for water purification. *Electrochimica Acta*. 2001. T. 47. №. 5. С. 741-745. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00754-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00754-X)
9. Soldatov V. S. et al. Chemically active textile materials as efficient means for water purification. *Desalination*. 1999. T. 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)
10. Zhang S., Tanioka A., Matsumoto H. Nanofibers as novel platform for high-functional ion exchangers. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2018. T. 93. №. 10. С. 2791-2803. <https://doi.org/10.1002/jctb.5685>
11. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Исследование процесса комплексообразования ионов некоторых двухвалентных 3d-металлов, синтезированных хелатообразующим сорбентом. *Universum: химия и биология. Электрон. научн. журн*. 2018. № 3 (45). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/5583>
12. Эрмуратова Н.А., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х. Синтез и исследование хелатообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты. *Universum: технические науки. Электрон. научн. журн*. 2021. 4-4 (85). С. 71-73.
13. N., Chorjeva; N., Ermuratova; Kh., Turaev; and Sh., Kasimov (2021). "Synthesis and research of chelate forming sorbent based on carbamide, formaldehyde, ditizone. *Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 2020, No. 4, P. 19-23. DOI: 10.51348/RWHNC65864.*
14. Эшкурбонов Ф.Б., Тураев К.К., Эрмуратова Н.А. Изучение ионообменной способности сыворотки и азотсодержащего анионита по титриметрическому методу анализа. *Universum: технические науки. Электрон. научн. журн*. 2019. №4 (61). С. 49-51.
15. Kornilov K.N. Polymeric derivatives of phosphorus-organic acid amides and dihydric phenols: little studied substances with great prospects. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2021. V.196. N.7. p.605-615. <https://doi.org/10.1080/10426507.2021.1901705>
16. N., Ermuratova; Kh., Turaev; Sh., Kasimov; A., Rakhomov (2022). "Synthesis and study of the complex-forming polyamfolite, based on modification formaldehyde resin carbamide with amino acids. *Chemistry and Chemical Engineering: Vol. 2022 : No. 2, p. 256-261.*