

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal
Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2021 Issue: 09 Volume: 101

Published: 07.09.2021 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



Sherzod Abduzairovich Kasimov
Termez State University (TerSU)

Associate Professor of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry
190111, Republic of Uzbekistan, Termez, Barkamol Avlod str., 43.
sh_kasimov@rambler.ru

Hayit Khudainazarovich Turaev
TerSU
Doctor of Chemistry, Professor,
Dean of the Faculty of Chemistry

Abdulakhat Turapovich Jalilov
Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology
academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
professor, doctor of chemical sciences, Director,
Republic of Uzbekistan,
111116, Tashkent region, Zangiotinsky district, p / o Ibrat.
gup_tniixt@mail.ru

Rustam Valievich Alikulov
TerSU
Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor,
Head of the Department of Organic and Bioorganic Chemistry

Gulvar Zhumaevna Mukumova
TerSU
candidate of chemical sciences, associate professor,
Head of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry

IR SPECTROSCOPIC AND THERMAL CHARACTERISTICS OF THE COVALENT IMMOBILIZED SULFUR-CONTAINING LIGAND AND ITS COORDINATION COMPOUNDS WITH COPPER (II)

Abstract: This article presents the IR spectroscopic and thermal characteristics of the resulting ligand, covalent in situ fixation of O, O-di- (2-aminoethyl) -dithiophosphate potassium on a polyester matrix, which has complexing properties with d-metal cations. Based on the results of IR spectroscopic and thermal studies, the structure of the immobilized ligand and its coordination compound with copper is proposed.

Key words: the structure of the immobilized ligand, IR spectroscopic and thermal characteristics, cations.

Language: Russian

Citation: Kasimov, S. A., Turaev, H. K., Jalilov, A. T., Alikulov, R. V., & Mukumova, G. Z. (2021). IR spectroscopic and thermal characteristics of the covalent immobilized sulfur-containing ligand and its coordination compounds with copper (II). *ISJ Theoretical & Applied Science*, 09 (101), 234-238.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-09-101-15> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS>

Scopus ASCC: 1604.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННОГО СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА И ЕГО КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С МЕДЬЮ (II)

Аннотация: В данной статье приведены ИК спектроскопические и термические характеристики полученного лиганда, ковалентно закрепленные способом *in situ* O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на полиэфирной матрице, обладающей комплексобразующими свойствами с катионами d-металлов. На основе результатов ИК спектроскопических и термических исследований предложена структура иммобилизованного лиганда и его координационного соединения с медью.

Ключевые слова: структура иммобилизованного лиганда, ИК спектроскопические и термические характеристики, катионы.

Введение

Хелатообразующие иммобилизованные лиганды широко используются для концентрирования и разделения микроэлементов. Дальнейшее развитие их применения связано с высокой селективностью и эффективным эффектом концентрации ионов элементов из растворов сложного химического состава. Использование иммобилизованных лигандов, обладающих высокой селективностью по отношению к ионам цветных металлов, является одним из перспективных направлений в практике очистки сточных вод. Синтез новых ковалентно иммобилизованных лигандов, разделение с их помощью переходных металлов из растворов комплексообразующими сорбционными методами, изучение состава, строения, физико-химических свойств координационных соединений, образующихся в процессе сорбции, является одной из основных задач неорганической химии.

Ранее в литературе, синтезирован комплексообразующий полифункциональный полимерный сорбент на основе поликонденсации мочевины, формальдегида, фосфорной кислоты [1, 2], получен анионит на основе тиомочевины, эпихлоргидрина и меламина [3], также синтезирован и исследован хелатообразующий сорбент на основе карбамида, формальдегида и дитизона [4].

В последнее время активно развивается новое направление синтеза перспективных сорбентов путем модификации различных полимерных материалов и металлокомплексов на их основе. В результате модификации изменяется строение не только органической матрицы, но и состав функциональных групп, что позволяет получать сорбенты с повышенными селективными и избирательными свойствами и использовать их для концентрирования, разделения и определения металлов из разбавленных растворов и их металлокомплексов в качестве катализаторов гетерогенных каталитических процессов [5].

Получен сорбент поликонденсацией карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты, а также изучены его

сорбционные свойства [6], функционализована поверхность целлюлозы тиосемикарбазидными группами [7, с.393], определены сорбционные характеристики по ионам Co (II), Cd (II), Ni (II), Cu (II) и Zn (II) на силикагеле с ковалентно-иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [8, с.57], сорбционно-фотометрически определены ионы кобальта с помощью иммобилизованного реагента 4-амил-2-нитрозо-1-нафтола [9]. Предложен сорбент для концентрирования лантана из проб воды большого объема. Сорбент устойчив в динамических условиях и основан на сверхсшитом полистироле, модифицированном 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном [10, с. 497]. Определены оптимальные условия для обнаружения иона тяжелого металла свинца (II) с использованием недавно синтезированного сорбента PPA 1, иммобилизованного с помощью сульфарсазенового реагента; в качестве сорбентов выбраны сорбенты ППА-1 и СМА-1 [11, с. 596].

Цель и методы исследования.

Целью исследования является синтез нового иммобилизованного лиганда, на основе ковалентно закрепленным способом *in situ* O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфатом калия на карбамидоформальдегидной матрице, обладающей высокими комплексообразующими свойствами к катионам меди и серебра.

ИК- спектроскопические исследования проводили на инфракрасном ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон 400-4000 см⁻¹, разрешение 4 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 мл/мин. Температурный диапазон измерений

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

составлял 25-370°C, скорость нагрева равнялась 5К/мин. Количество образца на одно измерение 5-10 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn.

ИК спектроскопические и термоаналитические исследования проводили в анализаторах в Ташкентском научно-исследовательском институте химической технологии.

Результаты и их обсуждение.

Как продолжение вышеуказанных исследований для синтеза иммобилизованного лиганда на основе ковалентного закрепления способом *in situ* О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфатом калия на полиглицидиальной полиэфирной матрице процессом ковалентной

иммобилизации О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на эпоксидной смоле проводили в мольных соотношениях 2:1 исходных веществ при температуре 80°C и продолжительность реакции составляла 1,8 ч. Статическая ёмкость по иону меди (II) полученного сорбента равна 4,27 мг-экв/г. По результатам элементного анализа – найдено: С – 32,65%, Н – 5,1%, N – 7,83%, О – 17,61%, Р – 8,27%, S – 17,72%; вычислено: С – 32,87%, Н – 5,2%, N – 7,67%, О – 17,53%, Р – 8,49%, S – 17,53%. (C₁₀H₂₄N₂Cl₂O₄PS₂K)_n, n=45-47. ИК-спектр: ν(NH) 3324 см⁻¹, ν_s(CH₂) 2963 см⁻¹, δ(CH₂)+δ(CN) 1614 см⁻¹, δ_{as}(CH₂) 1454 см⁻¹, δ_s(CH₂) 1342 см⁻¹, ν(C-O) 1070 см⁻¹, ν(POC) 979 см⁻¹, ν(C-C) 830 см⁻¹, ν(P-O) 752 см⁻¹, ν(P=S) 665 см⁻¹, ν(P-S-) 516 см⁻¹. Строение иммобилизованного лиганда приведено на рис.1.

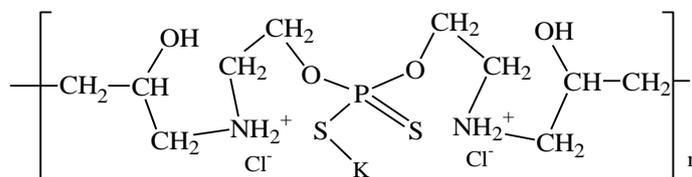


Рисунок 1. Строение ковалентно закрепленного лиганда.

Изучено комплексообразование ионов меди полученным макролигандом. Для этого было приготовлено 250 мл 0,1 н раствора хлорида меди, из которых 10 мл поместили в стеклянную ампулу, добавили 0,03 г макролиганда и оставили на 2 часа. Полученный комплекс меди имеет синий цвет.

В лиганде содержатся дитиофосфорные кислотные группы. Методом ИК-спектроскопии нами установлено образование координационных соединений ионов Cu (II) с амино- и депротонированной дитиофосфорной группами лиганда при значении среды раствора pH=4-6.

Положения полос поглощения валентных колебаний связей РОС в спектрах

координационных соединений сдвигаются в высокочастотную область 7-12 см⁻¹ по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда. Также положения полос валентных колебаний ν(P=S) и ν(P-S-) сдвигаются в низкочастотную область на 23-36 и 15-29 см⁻¹. Из данных сдвигов следует, что дитиофосфорные группы лиганда координируются к ионами металлов и в результате образуется четырёхчленный хелатный цикл, что не противоречит данным квантово-химического расчета. Структура координационного соединения, полученная в результате сорбции, приведена на рис.2

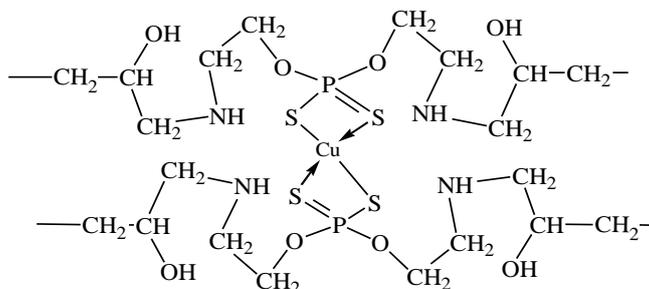


Рисунок 2. Строение координационного соединения меди с лигандом.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

По результатам анализа дифференциально сканирующей калориметрии проанализированы различные экзотермические и эндотермические

эффекты, наблюдаемые при изменении массы в результате разрушения структуры соединений при нагревании лиганда.

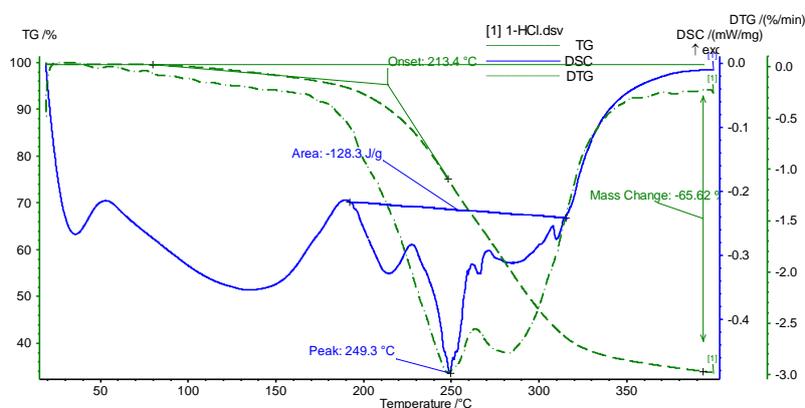


Рисунок 3. ДСК-ТГ-ДТГ график лиганда.

Изучение графиков DSK-TG-DTG лиганда (рис.3.) показывает три эндотермических пика в диапазоне температур 20-390 °С. На первом показано плавление лиганда при температуре 140 °С. Разложение началось при 213,4 °С. В

интервале температур 214–360 °С уменьшение массы образца происходило со скоростью 3% /мин и составило 65,6%. Этому процессу соответствуют два эндотермических пика. Полная энтальпия распада составляет $\Delta Q = -128,31$ Дж / г.

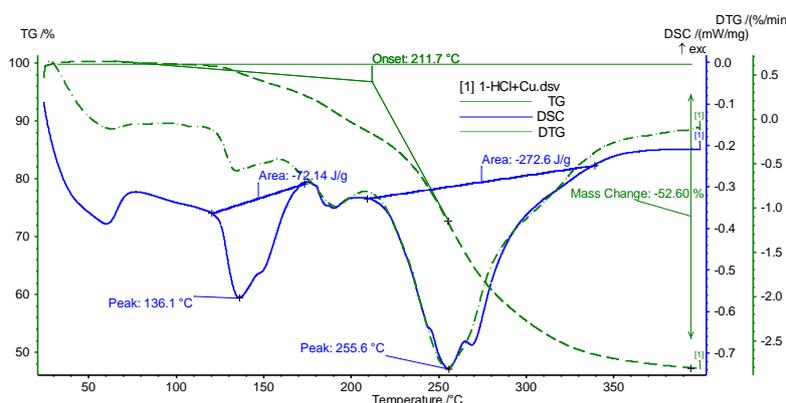


Рисунок 4. ДСК-ТГ-ДТГ график координационного соединения ионов Cu (II) с лигандом.

Исследование графиков ДСК-ТГ-ДТГ координационного соединения (рис.4.), образованного ионом Cu (II) с лигандом, показывает плавление лиганда при температуре 136,1 °С. Разложение началось при 211,7 °С. При 255,6 °С уменьшение массы образца происходило со скоростью 2,5% / мин и составило 52,6%. Полная энтальпия распада $\Delta Q = -272,6$ Дж / г.

Выводы.

Таким образом, получен ковалентно иммобилизованный лиганд, на основе

ковалентного закрепления способом *in situ* O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на полиэфирной матрице, обладающей высокими комплексобразующими свойствами к катионами d-металлов. Предложена структура комплексного соединения меди полученного сорбционным способом. Термические характеристики синтезированного лиганда были также изучены с помощью дифференциально сканирующей калориметрии.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

References:

1. Kasimov, SH.A., Turayev, KH.KH., & Dzhaliilov, A.T. (2018). Issledovaniye protsessa kompleksobrazovaniya ionov nekotorykh dvukhvalentnykh 3d-metallov s khelatoobrazuyushchim sorbentom. *Universum: Khimiya i biologiya: elektron. nauchn. zhurn.* №3 (45).
2. Kasimov, SH.A., Turayev, KH.KH., Dzhaliilov, 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). <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/7400>
3. 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). <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/6115>
4. Chorlieva, N., Ermuratova, N., Turaev, K., & Kasimov, S. (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
5. Yushkova, O. G. (2004). *Immobilizovannyye na tverdogafaznykh matritsakh getarilformazany dlya konsentrirovaniya, razdeleniya i opredeleniya metallov*: dis. – Yekaterinburg: [In-t khimii tverdogo tela UrO RAN].
6. Ermuratova, N.A., Kasimov, SH.A., & Turayev, KH.KH. (2021). Sintez i issledovaniye khelatoobrazuyushchego sorbenta na osnove karbamida, formal'degida i 2-aminopentandiovoy kisloty. *Universum: tekhnicheskkiye nauki: elektron. nauchn. zhurn.* 4(85). <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11533>
7. Konshina, D. N., et al. (2013). Funktsionalizatsiya poverkhnosti tsellyulozy tiosemikarbazidnymi gruppami s tsel'yu sozdaniya sorbenta dlya konsentrirovaniya i opredeleniya tyazhelykh metallov v vodakh. *Analitika i kontrol'*.T. 17., №. 4, pp. 393-400.
8. Open'ko, V. V., et al. (2014). Izucheniye sorbtsii Co (II), Cd (II), Ni (II), Cu (II) i Zn (II) na silikagele s kovalentno-immobilizovannym 1-(2-piridilazo)-2-naftolom. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. T. 57. №. 10, pp. 57-61.
9. Inatova, M. S., Smanova, Z. A., Nurmukhamadov, ZH., & Gafurov, A. A. (2016). Corbtsionno-fotometricheskoye opredeleniye ionov kobal'ta s pomoshch'yu immobilizovannogo reagenta 4-amil-2-nitrozo-1-naftola. *European research*. 8 (19).
10. Arkhipova, A. A., et al. (2016). Sorbents with non-covalently immobilized β -diketones for preconcentration of rare earth elements, *Talanta*. T. 161, pp. 497-502.
11. Ermatova, O. A., Bobomurodova, M. S., Smanova, Z. A., Gofurova, D. A., & Shahidova, D. N. (2021). Development of a Sorption-spectroscopic Method for the Determination of Lead Ions by Immobilized Sulfarsarsen. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, pp. 596-604.