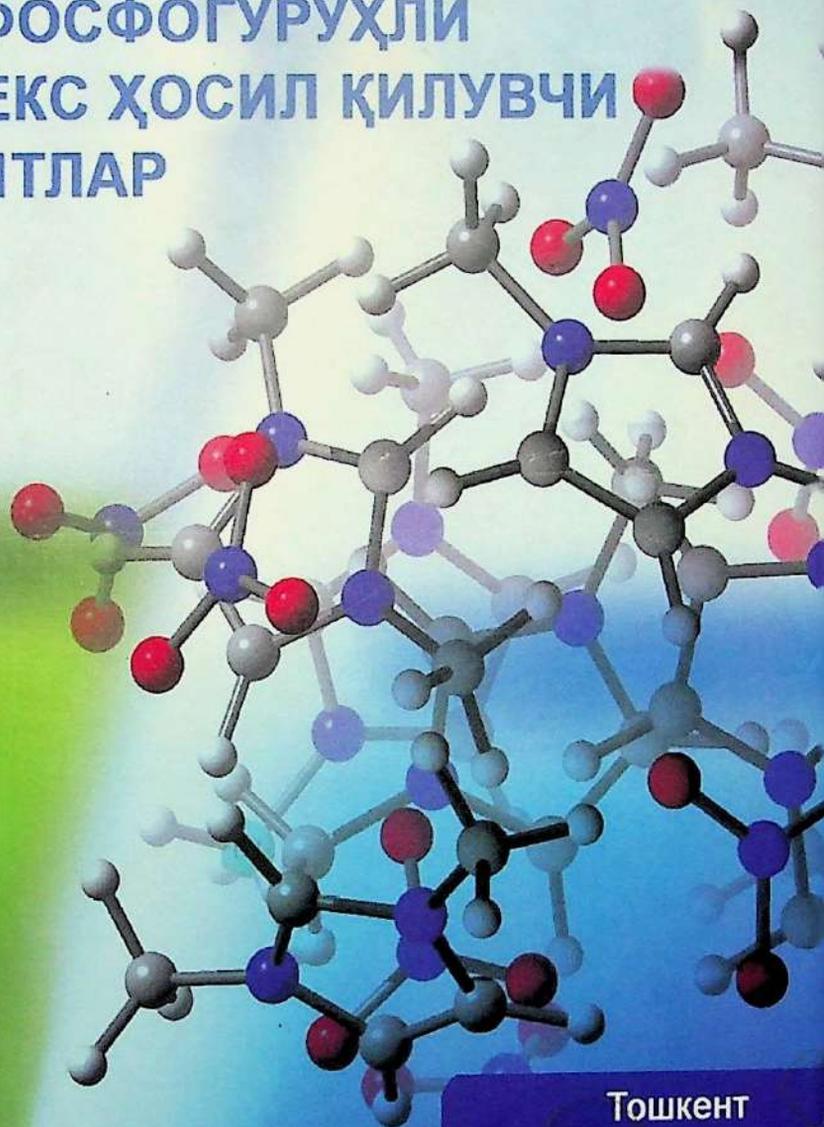


Х.Х. ТЎРАЕВ, Ш.А. ҚОСИМОВ,
А.Т. ДЖАЛИЛОВ, Ф.Б. ЭШҚУРБОНОВ

ГИДРАЗО-, ФОСФО- ВА ДИТИОФОСФОГУРУҲЛИ КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ СОРБЕНТЛАР



Тошкент
“Университет”
2019

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

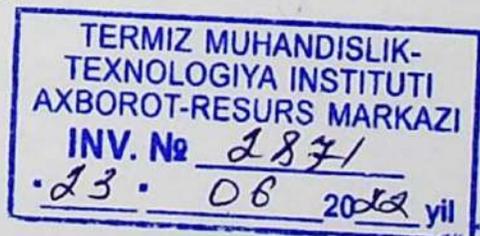
Х.Х. ТЎРАЕВ, Ш.А. ҚОСИМОВ,
А.Т. ДЖАЛИЛОВ, Ф.Б. ЭШҚУРБОНОВ

ГИДРАЗО-, ФОСФО- ВА ДИТИОФОСФО-
ГУРУҲЛИ КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ
СОРБЕНТЛАР

Маъсул муҳаррир: Ўзбекистон Республикаси
Фанлар Академияси академиги Н.А.Парниев



Тошкент
«Университет»
2019



Тўраев Х.Х., Қосимов Ш.А., Джалилов А.Т., Эшқурбонов Ф.Б.
Гидразо-, фосфо- ва дитиофосфогурухли комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар. -Т.: «Университет», 2019. 158 б.

УЎК 546.18

КБК 24.125

Ушбу монографияда янги турдаги комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар синтези, уларни олишнинг замонавий ҳолати, ривожлантириш истиқболлари, синтез қилинган сорбентларнинг физик-кимёвий ва комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хоссалари, олинган комплекс бирикмаларнинг эритмалардаги барқарорликлари, сорбентларда баъзи d-металлар сорбцияси тўғрисида сўз юритилади.

Монография ноорганик ва органик синтез билан шуғулланувчи кимёгарлар, кимё ва кимёвий технология мутахассислари, олий ўқув юртлари профессор-ўқитувчилари, докторантлари ва илмий тадқиқотчилари ҳамда талабалари, шунингдек, ноорганик, органик ва координацион бирикмаларни ўрганувчи кенг китобхонлар оммасига мўлжалланган.

Тақризчилар:

Х.Т.Шарипов - кимё фанлари доктори, профессор,
Ғ.Р.Раҳмонбердиев - кимё фанлари доктори, профессор.

Мазкур монография Термиз давлат университети Кенгаш йиғилишининг 2019 йил «15» октябрдаги № 3.5.1-сонли қарорига асосан чоп этишга тавсия қилинган ва 2017-2020 йилларга мўлжалланган ОТ-Ф7-34-сонли “Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d-металларни ажратишнинг назарий асослари” мавзусидаги фундаментал давлат гранти маблағлари ҳисобидан нашр этилган.

К1704000000-з-388/99 Рез.2019

М355(04)-2019

ISBN 978-9943-5602-7-7

© «Университет» нашриёти, Тошкент, 2019 й.

КИРИШ

Дунё микёсида асосий эътибор синтетик координацион кимёда аниқ стереокимёвий тузилишга эга бўлган органик лигандлар синтези ва дизайни муаммоларига қаратилган. Бундай хелат ҳосил қилувчи лигандлар сифатида полимер сорбентлар жуда аҳамиятли ҳисобланади. Хелат ҳосил қилувчи сорбентлар синтези ва улар ёрдамида оралик металлларни эритмалардан комплекс ҳосил қилувчи сорбцион усуллар ёрдамида ажратиш, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш кимё саноатининг асосий вазифаларидан биридир.

Жаҳонда оралик металлларнинг комплекс бирикмалари координацион бирикмалар кимёсидаги нафақат фундаментал, балки, амалий тадқиқотларнинг ҳам асосий предмети ҳисобланади. Оралик металлларнинг катта миқдордаги реакцион фаол органик лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларини саноатнинг турли тармоқларида қўллаш натижасида эса замонавий чикиндисиз технологиялар асосидаги муҳим ишлаб чиқариш жараёнларининг кенг истиқболлари очилади. Бундай реакцион фаол органик лигандлар сифатида таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи сорбентларни олиш мақсадга мувофиқдир. Ушбу лигандларни эритмалардан комплекс ҳосил қилиш жараёни орқали металлларни ажратиш олишда қўллаш металлларни комплекс бирикмалар кўринишида танловчан ажратиш имконини беради. Шу сабабли металлларнинг сорбентлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилиш имкониятларини тизимли тадқиқ қилиш, олинган моддаларнинг эритмалардаги барқарорлигини аниқлаш лозим.

Республикамизда кимё саноати маҳсулотларини ишлаб чиқаришга, хусусан, рангли ва нодир металлларни эритмалар таркибидан танлаб ажратиш олиш учун ҳамда оқова сувларни оғир металллардан тозалаш учун қўлланиладиган сорбентларни ишлаб чиқаришга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация

килиш», «принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш» ва «мамлакат озиқ-овқат ҳавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш»га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада миллий иқтисодийнинг етакчи тармоқларини, жумладан, кимё саноатини ривожлантиришда, йўналтирилган органик синтез асосида танловчан лигандлар – сорбентлар олиш ва улар ёрдамида d-металлар сорбциясида ҳосил бўладиган комплекс бирикмаларни тадқиқ этиш долзарб вазифалардан бўлиб, муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2009 йил 11 мартдаги ПҚ-1071-сонли «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури», 2017 йил 29 августдаги ПҚ-3246-сон «Кимё саноати ташкилотларининг экспорт-импорт фаолиятини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисидаги» Қарорлари ва 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисидаги» Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу монография муайян даражада хизмат қилади.

Республикамизда комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар синтези ва уларнинг тадқиқоти соҳасидаги ишларни амалга ошириш ва ривожлантириш билан У.Н.Мусаев, М.А.Асқаров, А.Т.Джалилов, Т.М.Бабаев, Х.Т.Шарипов, Х.Х.Тураев каби олимларимиз шуғулланганлар. Улар томонидан комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг оралиқ металллар анализида қўлланилиши, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларининг тузилиши ва хоссалари таҳлил қилинган.

Хорижда сорбентлар синтези ва уларнинг оралиқ металллар билан сорбция жараёнида олинган координацион бирикмаларига доир тадқиқотлар амалга оширилган бўлиб, D.K.Singh, Wang Jinnan, A.Wolowicz, S.Tong комплекс ҳосил қилувчи турли аналитик реагентлар асосидаги сорбентлар синтезини, M.H. Morcali, R.P. Kusu, M. Murakami, D.Mendil, P.P.Coetzee табиий объектлардан металлларни сорбентлар ёрдамида сорбцион ажратиш усулларини ва сорбцияда ҳосил бўлган комплекс бирикмаларини ўрганганлар.

МДХ нинг бир қатор олимлари томонидан комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар синтези, улар ёрдамида металллар сорбциясини

Ўрганишга доир бир қатор ишлар амалга оширилган. Россия ФА В.И.Вернадский номидаги геохимё ва аналитик кимё институти олимлари Н.Г.Полянский, Г.В.Мясоедова, Урал федерал университети олими Л.К. Неудачина, Тюмен давлат архитектура-қурилиш университети профессори Л.А. Пимнева, Россия ФА А.Н. Несмеянов номидаги элементоорганик бирикмалар институти профессори А.В. Даванков сорбентларни тадқиқ қилишнинг термик усулларини, Россия ФА Агрофизика илмий-тадқиқот институти профессори Ю.А.Кокотов ион алмашилиш жараёнлари мувозанатини, Курск экологик ҳавфсизлик институти олимлари Н.Н.Басаргин, Д.В. Салихов, О.В. Кичигин хелатли сорбентларнинг кислота-асосли, комплекс ҳосил қилиш хоссаларини, Омск давлат университети профессори В.Ф.Борбат сорбентларнинг кинетик хоссаларини, Қозогистон ФА А.Б.Бектуров номидаги кимё институти профессори, академик Е.Е.Ергожин ва унинг раҳбарлигидаги олимлар таркибида азот, кислород бўлган эпоксид смолалар асосидаги комплекс ҳосил қилувчи полифункционал сорбентлар синтези ва улар ёрдамида мураккаб таркибли эритмалардан оралиқ металлларни танловчан ажратиш усулларини ўрганишга доир тадқиқотлар олиб бормокдалар.

Сорбцияланиш маҳсулотларининг таркиби ва тузилишини аниқлаш, бу ўзгаришларнинг қонуниятларини ўрганиш, сорбентларнинг физик-кимёвий, комплекс ҳосил қилувчи хоссаларини тўғри интерпретация қилиш уларнинг реакцион қобилиятини тушунтириш ва олдиндан айтиб бериш учун зарурдир. Адабиётларни таҳлил қилиш давомида шу нарса аниқландики, хелат ҳосил қилувчи сорбентларнинг оралиқ металллар ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмалари ва уларнинг тузилиши етарли даражада ўрганилмаган.

Тадқиқотнинг мақсади таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал сорбентларни синтез қилиш, улар асосида баъзи d-металларнинг комплекс бирикмаларини сорбция усулида олиш ва олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ҳамда хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи янги полифункционал сорбентларни синтез қилиш;

синтез қилинган сорбентларнинг реакцион қобилиятларини полуэмпирик усуллар ёрдамида квант-кимёвий ҳисоблаш;

Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг синтез қилинган сорбентлар билан комплекс бирикмаларини сорбция усули ёрдамида олиш;

синтез қилинган сорбентлар ва уларнинг Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг таркиби ва тузилишини физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида исботлаш;

олинган комплексларнинг барқарорлик доимийликлари ва термик турғунликларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида карбамид, гидразин гидрат, ортофосфат кислота, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, формальдегид, эпихлоргидрин асосида синтез қилинган янги комплекс ҳосил қилувчи полифункционал сорбентлар ва Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) ионларининг синтез қилинган сорбентлар билан координацион бирикмалари танланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, комплекс ҳосил қилувчи янги полифункционал полидентат сорбентларни синтез қилиш усуллари ва Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган сорбентлар билан координацион бирикмалар ҳосил қилишининг мақбул шароитлари аниқланди. Полуэмпирик квант-кимёвий ҳисоблаш усулларида олдиндан таклиф этилган барқарор олти ва тўрт аъзоли тузилишли ички комплекс металлохелатларнинг сорбция жараёнида ҳосил бўлиши кўрсатиб берилди.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти сорбцион қобилияти юқори бўлган синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар республикамиз гидрометаллургия корхоналари чикинди эритмалари таркибидаги жуда кам миқдордаги нодир ва рангли металлларни ажратиш олиш ҳамда саноат оқава сувларини тозалашга тавсия этилди.

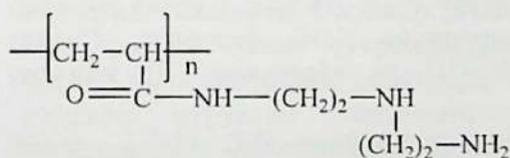
I БОБ. ХЕЛАТ ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ СОРБЕНТЛАР СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ d-МЕТАЛЛАР БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ

I.1-§. Хелат ҳосил қилувчи сорбентларни синтез қилиш усуллари

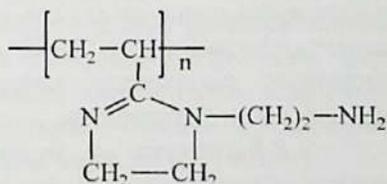
Республикамызда комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар синтези ва уларнинг тадқиқоти соҳасидаги ишларни амалга ошириш ва ривожлантириш билан И.И. Исмаилов, У.Н.Мусаев, М.А.Аскарлов, А.Т.Джалилов [1, 8-б.], А.Г.Ганиев [2, 13-б.], О.Ф.Ходжаев [3, 5-б.], Т.М.Бабаев, Х.Т.Шарипов, Х.Х.Тураев [2-б] каби олимларимиз шуғулланганлар. Улар томонидан комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг оралиқ металллар анализида қўлланилиши, сорбция жараёнида ҳосил бўлган координацион бирикмаларининг тузилиши ва хоссалари таҳлил қилинган.

Сорбентлар гидрометаллургияда турли металл ионларини концентрлашда, таркибида оғир металл ионлари бўлган чиқинди эритмаларни зарарсизлантиришда сорбент сифатида кенг қўлланилади. Ҳозирда ионалмашинувчи, комплекс ҳосил қилувчи полимерлар ва полимер матрицаларнинг катта assortименти ишлаб чиқилган. Маълумки, бу каби сорбентларни олишнинг sanoat усуллари турли функционал гуруҳ тутган мономерларни поликонденсациялаш, полимерлаш ва сополимерлаш ҳисобланади [7; 235-б.].

В.И.Грачек ва бошқалар томонидан хелат ҳосил қилувчи, марганец (II) ионига нисбатан юқори танловчанликка эга бўлган, янги толали сорбент синтез қилиш мақсадида полимер матрица сифатида “нитрон” толасидан фойдаланилиб, унга икки босқичли синтез жараёнида комплекс ҳосил қилувчи гуруҳлар киритилган [8; 60-б.]:



Сувли фазада имидоамин
тузилиш

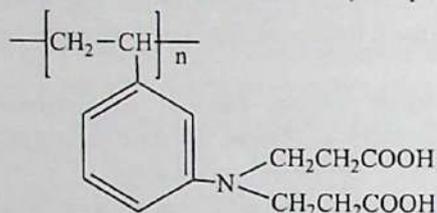


Буг фазада имидоазолин
ҳалқали тузилиш

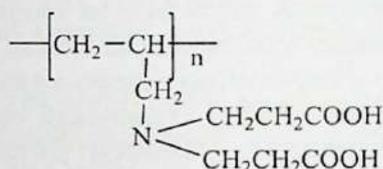
[9; 200-б.] ишда муаллифлар гуруҳи томонидан п-крезол ва меламинани формальдегид билан 2:1:3 мол нисбатда 2 M HCl

иштирокида конденсациялаш йўли билан полимер синтез қилинган. Олинган полимернинг элемент анализи, ИҚ ва ЯМР спектрлари ўрганилган. Полимернинг кристалл ва аморф табиати рентген дифракцияси спектрлари билан тадқиқ этилган. Морфологияси сканерловчи электрон микроскоп микрофотографиялари ёрдамида ўрганилган. Хелат ҳосил қилувчи сорбентнинг сорбцион хоссалари Fe (III), Cu (II), Ni (II), Zn (II), Co (II) ва Pb (II) ионлари учун ўрганилган.

Н.В.Баранова ва бошқалар томонидан [10; 800-б.] икки хил типдаги хелат ҳосил қилувчи сорбент синтез қилинган: 1 – чизиқли полистирол асосида N-(2-карбоксиэтил) аминополистирол ва 2 – полиаллиламин асосида N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламин.



1) N-(2-карбоксиэтил)
аминополистирол



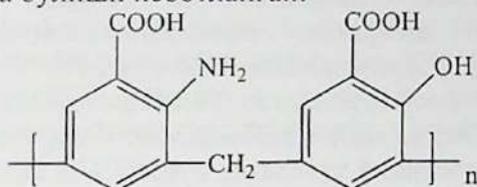
2) N-(2-карбоксиэтил)
полиаллиламин

Синтез қилинган сорбентлар ёрдамида оралиқ металл ионлари сорбциясининг эритма рН ига боғлиқлиги статик шароитда мис (II), никель (II) ва рух (II) ионларининг индивидуал эритмаларидан ўрганилган. Сорбентларда оралиқ металл ионларининг максималл сорбцияси индивидуал эритмалардан рН нинг 5,5-7,5 интервалида содир бўлиши аниқланган.

[11; 903-б.] ишда о- ва п-гидроксibenзой кислоталарни резорцин ҳамда катехол билан чокловчи агент формальдегид иштирокида поликонденсацияланишидан хелат ҳосил қилувчи ионалмашинувчи смолалар синтези баён этилган. Синтез жараёни диметилформаидда 80°C ҳароратда олиб борилган. Синтез қилинган смолаларда кадмий (II) ва кўрғошин (II) ионлари адсорбцияси ўрганилган.

С.Р.Гаджиева ва бошқалар томонидан [12; 36-б.] малеин ангидриднинг стирол билан сополимерини рубановодород кислота билан модификациялаб, янги сорбент синтез қилинган. Синтез қилинган сорбентда кобальт (II) ионлари сорбция изотермаси тузилган ва уни концентрлашнинг оптимал шароити ўрганилган. Оптимал шароитда кобальт (II) ионларининг ажралиш даражаси 95% дан юқори бўлиши кўрсатиб берилган.

[13; 635-б.] ишда антранил кислота, салицил кислота ва формальдегиднинг кислотали мухитда поликонденсацияланишидан янги, хелат ҳосил қилувчи терполимер смола синтези ва тадқиқоти келтирилган. Терполимернинг тузилиши спектрал маълумотлар асосида қуйидагича бўлиши исботланган:



Даврий мувозанат усулидан фойдаланиб терполимер смоланинг Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} ва Mn^{2+} каби икки валентли металл ионларига нисбатан танловчанлиги ҳамда сорбция сизими электролитнинг ҳар хил концентрациясида, рН ва вақтнинг кенг интервалида тадқиқ этилган. Тадқиқот натижалари асосида терполимер самарали катионалмашинувчи экани кўрсатиб берилган.

П-нитрофенол, триэтилтетрамин ва формальдегиднинг 2 М NaOH иштирокида поликонденсацияси асосида ионалмашинувчи полимерлар олинган. Олинган полимерлар Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ва Pb^{2+} каби металллар ионлари сорбциясида танловчан хелат ҳосил қилувчи хусусиятга эга. Металлар ионлари сорбцияси электролитлар эритмаларининг турли рН ва ион кучи қийматларида ўрганилганда Cd^{2+} , Hg^{2+} ва Pb^{2+} ионларини ажратиб олишда юқори танловчанликни намоён қилган. Ўрганилган металллар ионларининг ажралиш даражаси мухит водород кўрсаткичи катталашиви билан ортган [14; 965-б.].

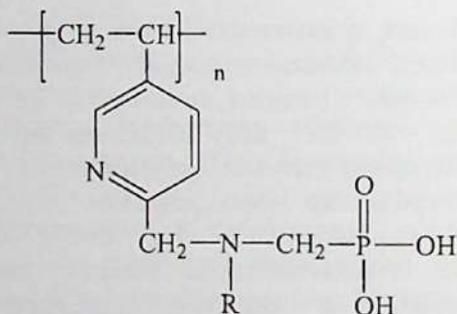
Фенолформальдегид ва резорцинформальдегид смолалар водородни ароматик нуклеофил алмаштириш усулидан фойдаланиб модификацияланган. Полимер занжиридаги фенол фрагментларини 1,2,4-триазин билан тўғридан-тўғри гетероариллаш янги усул бўлиб, бу усул битта реакторда фенол ҳалқасидаги водородни етарлича мураккаб хелатловчи гуруҳлар билан алмаштириб, полимерларни модификациялашга имкон беради [15; 1970-б.].

[16; 122-б.] ишда полиэтилентерефталат ва тиосемикарбазид асосида хелат ҳосил қилувчи толасимон сорбент синтези келтирилган. Сорбентда Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ионларининг адсорбция жараёни сувли эритмалардан ўрганилган ва псевдо-иккинчи тартибли ҳамда Ленгмюр моделлари бўйича тавсифланган.

Келтирилган ионларга нисбатан сорбентнинг максимал адсорбцион сифими тегишлича 120,02; 96,81 ва 78,08 мг/г эканлиги аниқланган.

[17; 2-б.] ишда муаллифлар гуруҳи томонидан таркибида азот ва фосфор бўлган комплекс ҳосил қилувчи ионитни синтез усули таклиф қилинган. Таклиф этилган усул бўйича 2-хлорметил-5-винилпиридиннинг дивинилбензол билан тўрсимон ғовак сополимерини алифатик аминлар (аммиак, н-бутиламин, этилендиамин) ёрдамда аминлашдан сўнг, 100 °С ҳароратда фосфит кислота билан фосфорилланган. Олинган сорбентда In, Cu, Ni, Co, Fe ва Zn металлари ионларининг сорбцияси ўрганилган. Сорбентнинг тахминий тузилиши куйидагича келтирилган.

[18; 2-б.] ишда комплексонлар билан конденсирланган фаол полимер қаватни каттиқ матрицага иммобилланган комплекс ҳосил қилувчи сорбент олиш усули келтирилган. Матрица сифатида эпоксидланган целлюлоза, стиролнинг дивинилбензол билан хлорметил, оксиметил ёки хлорсульфоланган сополимери ва сульфогуруҳлар билан фаоллаштирилган фенолформальдегид смола танлаб олинган.

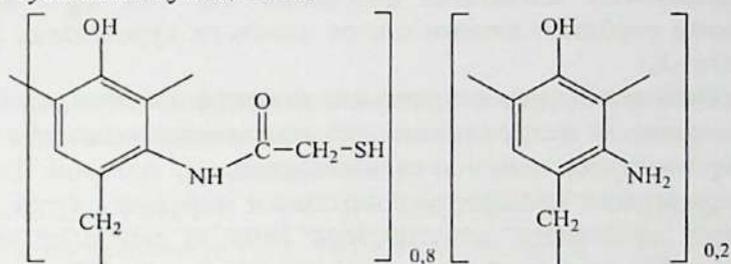


Эритма таркибидаги кам миқдордаги скандий ионларини ажратиш учун сорбцион кўрсаткичлари юқори бўлган комплекс ҳосил қилувчи ионит синтези келтирилган. Комплекс ҳосил қилувчи ионитни синтез қилиш учун диэаноламин ёки диметаноламин билан аминланган хлорметилли стирол ва дивинилбензол сополимерини фосфор (V) хлорид билан 20-25°С ҳароратда 24 соат давомида фосфорилланган [19; 3-б].

[20; 3-б.] ишда муаллифлар гуруҳи томонидан меламинам ва формальдегид сувли эритмада ишқорий агент иштирокида конденсацияланиб, сўнгра конденсация маҳсулотларига кислотали агент билан ишлов берилган. Конденсация гетероциклик амин иштирокида, меламинам, формальдегид ва гетероциклик аминнинг 1:(3-5):(2-4) моляр нисбатларида олиб борилган. Конденсация

маҳсулотлари 150-160 °С ҳароратда котирилган. Гетероциклик амин сифатида 3(5)-метилпиразол, имидазол ва бензимидазолдан фойдаланилган.

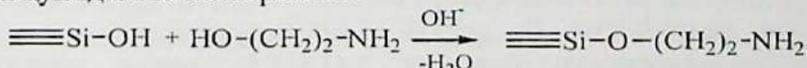
[21; 4-б.] ишда оғир металл ионларига нисбатан сорбцион хоссалари яхшиланган комплекс ҳосил қилувчи ионит олиш усули келтирилган. Комплекс ҳосил қилувчи ионитни олиш учун м-аминофенол ва формальдегиднинг чокланган поликонденсацион сополимерига 120-130°С ҳароратда карбонат ангидрид гази оқимида тиогликол кислота таъсир эттирилган. Олинган ионитнинг тахминий тузилиши қуйидагича:



Бу сорбентнинг сорбцион қобилияти мг/г да қуйидагича келтирилган: Ag – 638 (0,5 н. HNO₃), 95 (1 н. H₂SO₄); Pt – 93; Pd – 44, Ir – 125, Au – 210 (1 н. HCl), 98 (1 н. H₂SO₄); Hg – 308 (0,1 н. HNO₃), 95 (1 н. H₂SO₄); Sn – 90 (1 н. H₂SO₄).

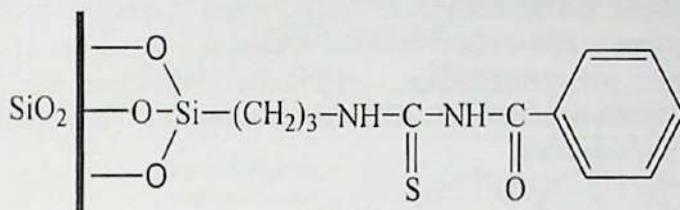
Ион алмашинувчи смолалар саноатнинг кўп тармоқларида ишлатилади ва муҳим амалий аҳамиятга эга. Жаҳон бозорида ион алмашинувчи смолаларга бўлган талабнинг йилдан-йилга ортиб бориши жаҳонда тоза сувнинг етишмаслиги, шаҳарлашиш, саноатлашиш ва бошқа омиллар билан боғлиқ [22; 6191-б.].

Ҳозирги вақтда кўпгина тадқиқот ишларида силикагелни кимёвий модификациялаш усули билан танловчан сорбентлар олишга катта аҳамият берилмоқда. Жумладан, [23; 79-б.] ишда ортокремний кислотасини моно- ва диэтанолламинлар билан модификациялаш орқали комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар синтези қуйидагича келтирилган:



[24; 252-б.] ишда таркибида триэтилендиамин тутган йирик ғовакли сорбентларни қўллаб, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁹⁰Y изотоплари ва Cu²⁺, Ni²⁺ каби d-элементлар ионларини сувли эритмалардан ажратиб олиш имконияти ўрганилган.

[26; 2-б.] ишда амидоксим гуруҳ билан модификацияланган кремнезем асосида сорбент олиш усули келтирилган. Сорбент ёрдамида V, Mo, W металлари ионларини хроматографик ажратиш мумкинлиги кўрсатилган.



1.1-жадвал

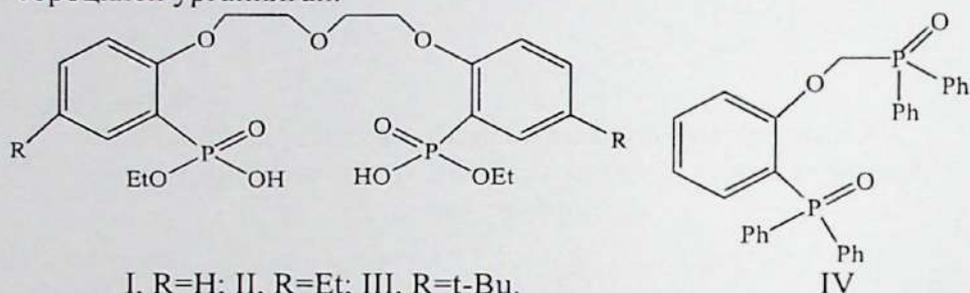
Силикагелни функционал аналитик гуруҳлар билан модификациялаб олинган баъзи хелат ҳосил қилувчи сорбентлар

Функционал гуруҳ	Металлар	Адабиётлар
1,8-дигидроксиантрахинон	Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd	[31; 554-б.]
1,5-бис (ди-2-пир-идил) метилен-тиокарбогидразид	Cu, Zn, Cd, Hg, Pb	[32; 1103-б.]
2-гидрокси-1-нафтаaldeгид	Bi, Pb, Cd, Hg, Au, Pt, Pd, Ag, Cu	[33; 25-б.]
Дицианамид	Ag, Hg, Pd, Cu, Ni	[34; 162-б.]
Полигексаметиленгуанидин ва 8-оксихинолин-5-сульфокислота	Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Fe, Al	[35; 33-б.]
2,5-меркапто-1,3,4-тиадиазол	Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Co, Fe	[36; 183-б.]
Иминсалицил гуруҳ	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd	[37; 1385-б.]
3-метил-1-фенил-4-стеароил-5-пиразолон	Co, Ni, Cu	[38; 947-949-б.]
1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	Co, Ni, Cu	[39; 202-208-б.]
Иминоацетат гуруҳ	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	[40; 73-77-б.]
Аминодифосфат кислота	Cu, Zn, Fe	[41; 27-36-б.]
Бензоилфенилгидроксиламин	Fe	[42; 939-942-б.]
4-аминоантипирин	Hg, Cu, Cd, Zn, Pb, Ni, Co, Mn, Fe, Cr	[43; 847-852-б.]
N-пропилсалицилиден	Mn, Co, Ni, Cu, Hg, Cr, Fe, U	[44; 217-223-б.]

Янги экстракцион хроматографик сорбентларни ишлаб чиқиш бир қатор аналитик, технологик ва тиббий вазифаларни ҳал этишда

долзарб ҳисобланади. Шу мақсадда, полимер ташувчиларга импрегнирланган сорбентларга катта эътибор қаратилмоқда. Жумладан, [45; 351-б.] ишда кислотали ва нейтрал типдаги фосфорилподандлар асосида сорбентлар олинган.

Бунда матрица сифатида стиролнинг дивинилбензол билан сополимеридан фойдаланилган (заррачалар ўлчами 40-250 мкм, сирт майдони 800-1000 м²/г). Олинган сорбент ёрдамида экстракцион хроматография усулидан фойдаланиб, нитрат кислотали эритмалардан U, Th, Pu, Mo ва Tc радионуклидлари сорбцияси ўрганилган.



[46; 526-527-б.] ишда импрегнирланган тиофосфор кислоталари асосидаги полимер сорбентлар олиш ва уларнинг тадқиқоти келтирилган. Бунда полимер матрица сифатида стиролнинг дивинилбензол билан сополимери дончаларидан фойдаланилган. Олинган сорбентларнинг Cu^{2+} ионларига нисбатан сорбцион хоссалари ўрганилган. Полимер матрицага тиофосфор кислоталарнинг киритилиши натижасида олинган сорбентнинг сифими дастлабки полимерга нисбатан 2,5 баробар катта эканлиги аниқланган.

1.2-§. Хелат ҳосил қилувчи сорбентларнинг d-металлар билан координацион бирикмалари

Ҳозирги вақтда хелат ҳосил қилувчи ион алмашинувчи смолаларнинг асосий қисми Dow Corporation (АҚШ), Purolite Corporation (АҚШ, Англия, Руминия, Хитой), Rom and Hass Company, Lanxess (Германия), Termax Limited (Хиндистон), Карболит (Россия) ва бошқа компанияларда ишлаб чиқарилади. Жаҳон бозоридаги ион алмашинувчи смолалар орасида кучли асосли анионитлар ва кучли кислотали катионитлар муҳим роль ўйнайди. Рангли ва нодир металларни мураккаб аралашмалардан ажратиш учун ишлатилган ионитларга мисолларни кўплаб ишларда

[47-54] учратиш мумкин. Қуйидаги жадвалда тижорат ионитлари ўрганилган баъзи адабиётлар таҳлили келтирилган.

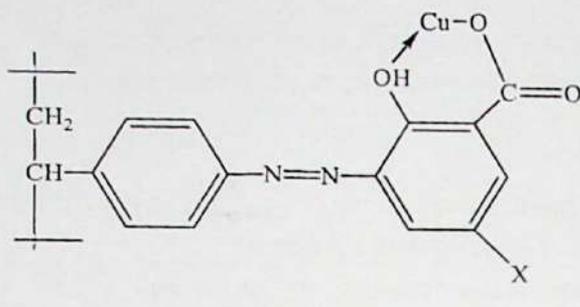
1.2-жадвал

Баъзи тижорат ионитларининг металллар сорбциясида қўлланилиши

Ионит	Функционал гуруҳи	Металлар	Адабиёт
Amberlite™ XAD4	гидроксам кислота	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	[55; 1433-1435-б.]
Dowex-M43	гидроксипропил пиколиламин	Au, Pt, Pd	[56; 5-8-б.]
Dowex-50W-X8	сульфопротил	Sr, Rb	[57; 287-296-б.]
Duolite C-467	аминофосфат	Pb, Hg, Cd, Ni, V, Cr, Cu, Zn	[58; 91-106-б.]
Lewatit Ionac SR-7	тўртламчи аммоний	Cr	[59; 1719-1724-б.]
Lewatit TP-214	тиосемикарбазид	Au	[60; 1041-1053-б.]
Purolite-S940	аминофосфат	Pb, Cd	[61; 540-547-б.]
Purolite A-400LT	тўртламчи аммоний	Pd, Pt, Au	[62; 6191-6202-б.]

Элементларнинг микроикдорларини концентрлаш ва ажратиш учун хелат ҳосил қилувчи полимер сорбентлар кенг қўлланилади. Улар қўлланилишининг келажақда ривожланиши элементлар ионларини мураккаб кимёвий таркибли эритмалардан концентрлашда юқори танловчанлиги ва самарали таъсири билан боғлиқ. Сорбентлар заҳарли эмас, узок сақлашга тургун ва ташиш учун қулай ҳисобланади. Хелат ҳосил қилувчи сорбентлар таркибида эритмадаги элементлар ионлари билан хелатли комплекслар ҳосил қилиб, таъсирлашиш қобилятига эга бўлган кимёвий фаол функционал аналитик гуруҳлар борлиги билан алоҳида аҳамиятга эга [64; 23-б.].

Шунга кўра, [65; 305-б.] ишда полистирол-азо-салицил кислота таркибида мета ҳолатда ўринбосар бўлган полимер хелат ҳосил қилувчи сорбентларнинг мис (II) ионлари билан комплекс ҳосил қилиш жараёни ўрганилган. Ҳосил бўлган хелат тузилиши элементлар сорбциясида қатнашадиган протонлар сони, сорбция рН и, функционал аналитик гуруҳларнинг тузилиши, уларнинг кислота – асосли хоссалари ва бошқаларга асосланиб, қуйидагича тақлиф этилган:



Бу ерда X-мета ўринбосарлар: -H, -Br, -SO₃H, -AsO₃H₂, -NO₂, NH₂.

Ушбу тузилиш карбоксилдаги протон ажратган кислород билан валент боғ ва кучсиз кислотали сорбция шароитида диссоциацияланмай қолган гидроксил гуруҳ кислороди билан координацион боғ ҳосил бўлишини кўрсатади.

[65; 6-9-б., 66; 293-б.] ишларда турли дитиофосфор кислоталарни (диэтил-, диизопропил-, диизобутил-) импрегнирлаб олинган сорбентлар ва улар ёрдамида 0,05 М эритмалардан Ag (I), Cu (II), Ni (II), Fe (III) ионлари сорбциясидан сўнг ҳосил бўлган координацион бирикмаларнинг ИҚ спектрлари ўрганилган. Бунда сорбентдаги диалкилдитиофосфор гуруҳлар бидентатли сорбент сифатида металл ионини иккита олтингугурт атоми билан координациялаши натижасида тўрт аъзоли хелат ҳалқа ҳосил бўлиши кўрсатилган.

[67; 756-761-б.] ишда кучсиз асосли комплекс ҳосил қилувчи сорбент бис-1,3,5-дитиазинан-5-ил-этаннинг Pd²⁺, Ag⁺ ва Hg²⁺ ионларига нисбатан сорбцион хоссалари статик усулда ўрганилган. Бу сорбент этилендиамин, формальдегид ва H₂S асосида олинган.

[68; 449-б.] ишда таркибида ацетилацетон фрагменти бўлган янги полимер сорбент ёрдамида Pd (II) ионларини концентрлаш бўйича тадқиқот натижалари келтирилган. Сорбентнинг ионланиш доимийси ва унинг Pd (II) ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг барқарорлиги потенциометрик титрлаш усулида аниқланган. Pd (II) ионларини концентрлаш усули ишлаб чиқилган ва бу усул стоматологик қотишма “Супер-КМ” таркибидаги Pd (II) ионларини спектрофотометрик аниқлашда фойдаланилган.

[69; 49-61-б.] ишда таркибида иминодиацетил гуруҳ бўлган толали хелат ҳосил қилувчи ионалмашинувчи сорбент FIBAN X-1 да Ca²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ ва Mn²⁺ ионларининг сорбция мувозанати, кинетикаси ҳамда сорбентнинг кислота-асосли хоссалари ўрганилган. Олинган ионополимер комплексларнинг

тузилиши ва электрон тавсифи ноэмпирик квант-кимёвий усулда ҳисобланган. Ўрганилган ионларнинг сорбция изотермаси Ленгмюр тенгламаси бўйича ифодаланган.

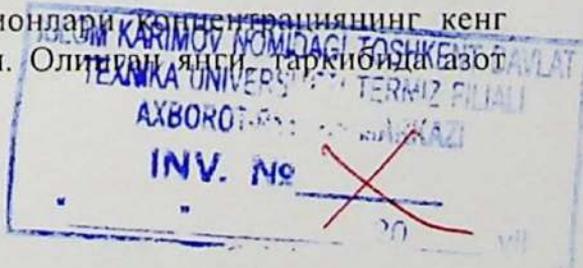
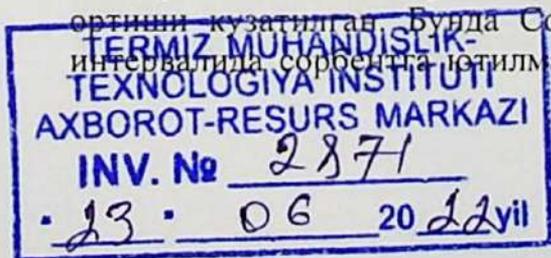
[70; 312-314-б.] ишда Purolite маркали баъзи хелатли смолаларнинг родий (III) ионига нисбатан сорбцион хоссалари ўрганилган. Бунда функционал гуруҳларининг табиати ўзаро фарк қиладиган 3 та турли маркали смолалар – таркибида тиокарбамид гуруҳи бўлган S-920, аминогуруҳли S-108 ва полиамин гуруҳли S-895 смолалари танлаб олинган. Сорбция статик шароитда 75°C ҳароратда ўрганилганда сорбентларнинг родий (III) ионига нисбатан сорбцион сифими S-895 – 54, S-920 – 33 ва S-108 – 26 мг/г бўлиши аниқланган.

Замонавий технологиялар оқова сувларни оғир металллар ионларидан самарали тозалашни таъминлай олмайди. Оғир металллар ионлари билан мустаҳкам комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи хелатли сорбентлардан фойдаланиш корхоналарнинг сувга эҳтиёжини қисқартиришга олиб келувчи такомиллашган тизимларни ишлаб чиқиш учун истиқболли ҳисобланади. Шунга кўра, янги, самарали сорбентлар синтези ва уларни оғир металллар сорбциясида қўллаш долзарб вазифалардан ҳисобланади.

[71; 3-б.] ишда табиий ва оқова сувлар таркибидаги кам миқдордаги кадмийни аниқлаш усули келтирилган. Бунда кадмий ионлари эритмадан хелат ҳосил қилувчи полимер сорбент полистирол-азо-роданин ёрдамида кобальт, никель ва ванадий ионлари иштирокида хона ҳароратида, эритма муҳити pH=7-9 бўлганда эритмани 20 минут аралаштириб туриб сорбцияланган. Ишда элюент сифатида 2 М HCl эритмасидан фойдаланилган. Усулнинг сезгирлиги - 10^{-3} мг/л.

[72; 135-139-б.] ишда икки валентли мис ва кобальт ионларининг бензиламиннинг глицидил ҳосиласи, аллиглицидил эфир ва полиэтилинимин асосида синтез қилинган анионитда модели бир ва икки компонентли сульфатли эритмалардан сорбцияси ўрганилган. Сорбция изотермасини ўрганиш натижасида Co^{2+} ионлари иштирокида анионитнинг Cu^{2+} ионларига нисбатан сорбцион сифими 434,0 мг/г дан 201,2 мг/г гача камайиши аниқланган. Дастлабки икки компонентли сульфатли эритма таркибидаги Cu^{2+} ионлари миқдори ортиши билан сорбентнинг Cu^{2+} ионларига нисбатан сорбцион сифими 15,6 мг/г дан 201,2 мг/г гача

ортиши кузатишган. Бунда Co^{2+} ионлари концентрациянинг кенг интервалларида сорбентга ютилмайди. Олинган янги таркибида азот



бўлган анионит Co^{2+} ионлари иштирокида Cu^{2+} ионларини танловчан ютган ва селективликни намоён қилган.

Оғир металллар ионларининг сорбциясида танловчанлик тадқиқ этилган ишлар нисбатан камчиликни ташкил этади [73; 3-6-б., 74; 1270-1275-б., 75; 238-250-б.]. Бунинг учун муаллифлар турли сорбентлардан фойдаланган.

Co^{2+} ионларини селектив концентрлаш учун таркибида кимёвий иммобилланган азогидразон гуруҳ бўлган целлюлозали сорбентдан фойдаланиб, Cu , Fe ва Al нинг ортиқча микдори иштирокида Co^{2+} ионлари ажратилган [73; 3-6-б.]. Хелат ҳосил қилувчи, таркибида азот ва фосфор бўлган толали ионитлар оғир металл ионларини кўп ионли сувли эритмалардан сорбциялашда самарали сорбентлар бўлишига қарамадан, улар Cu^{2+} ва Co^{2+} ионларига нисбатан танловчанликни намоён қилмайди [74; 1270-1275-б.]. Таркибида Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ва Zn^{2+} ионлари бўлган кўп компонентли эритмалардан Cu^{2+} ионларини танловчан ажратиш олиш учун хелат ҳосил қилувчи сорбент N-(2-карбокситил)-аминометил-полистиролдан фойдаланиш мумкинлиги келтирилган [75; 238-250-б.]. Аллилбромид, эпихлоргидрин ва полиэтиленмин асосидаги анионит Cu^{2+} ва Co^{2+} ионларига нисбатан сульфатли эритмалардан сорбциялашда танловчанликка эга [76; 35-37-б.]. Анилин, эпихлогидрин ва полиэтиленполиамин асосидаги анионит эса Cu^{2+} ионларини Co^{2+} ионлари иштирокида танловчан ажратишда қўлланилган [77; 93-97-б.].

[78; 55-61-б.] ишда индий (III) ва темир (III) ионларини модели эритмалардан (таркиби: г/дм^3 ; 0,61 In (III), 0,23 Fe (III); 4-5 H_2SO_4) таркибида дифосфо ($-\text{PO}_3\text{H}$), сульфо ($-\text{SO}_3\text{H}$) ва карбоксил ($-\text{COOH}$) функционал гуруҳлари бўлган катионит Purolite S955 да сорбция кинетикаси тадқиқ этилган. Сорбциянинг бошланғич даврида ($\tau \leq 100$ с) жараён ташқи диффузион механизм бўйича содир бўлади. Смоланинг тўйиниш даражаси ортиб бориши билан алмашинувчи ионларнинг ички диффузион масса узатилиш таъсири кучаяди ва жараён аралаш диффузион режимда содир бўлади.

Ионалмашиниш жараёнларини амалиётда қўллашда сорбентнинг танловчанлигини кўрсатиб берувчи кинетик хоссаларини ҳисобга олиш шарт. Бунда масса узатилишининг тўхташ босқичини ўрганиш жараённинг ҳарорат, гидродинамик параметрлари, смоланинг фракцион таркиби каби оптимал шароитларини танлаш учун зарурдир. Ионалмашинувчи смолаларда сорбция мураккаб ва

кўп босқичли жараён бўлиб, одатда, лимитловчи босқичлар жараённинг умумий тезлигини белгилаб беради [79; 186-б.].

Бошланғич даврда кинетиканинг ташки диффузион механизмида сорбция тезлиги суюкликнинг чегара сирт қавати ва диффузион қаватдаги сорбцияланувчи моддалар концентрацияларининг тенглашиши билан аниқланади. Сорбентнинг тўлиб бориши ва қаттиқ фазада диффузиянинг гель кинетикасига ўтиши диффузион қаватдагига нисбатан анча секинлашади, шунинг учун концентрация градиентлари фақат сорбент донида намоён бўлади [80; 241-б.].

[81; 99-101-б.] ишда Purolite S-957 хелатли смоласи ёрдамида хлорид кислотали эритмалардан скандий ионлари сорбцияси тадқиқ этилган. Маълумки, таркибида фосфор бўлган ионалмашинувчи смолалар скандийни концентрлаш ва ажратиб олишда самарали ҳисобланади. Шунинг учун мазкур ишда скандийни хлорид кислотали эритмалардан ажратиб олиш учун осмотик ва механик мустаҳкам матрицада сульфо ($-SO_3H$) ва фосфо ($-PO(OH)_2$) гуруҳларини тутган хелатли смола Purolite S-957 дан фойдаланилган. Смоланинг скандий бўйича сифими 2,8 ммоль/г.

[82; 64-70-б.] ишда Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ионларининг ионалмашинувчи смолалар (карбоксил гуруҳли D113, иминодиацетат гуруҳли D463 ва TP207) ҳамда хелат ҳосил қилувчи толали ионалмашинувчи материал Аквален-2 да рақобатлашувчи боғ ҳосил қилиши тадқиқ этилган. Ўрганилган ионалмашинувчи материалларда металл ионларининг селективлик қатори тузилган. Бунда Аквален-2 бошқа ионитларга нисбатан Pb^{2+} ва Cd^{2+} ионлари бўйича яхшироқ сорбция кинетикаси кузатилган. TP207 ионити Cu^{2+} ионига нисбатан юқори сорбцион кўрсаткичларга эга.

[83; 713-720-б.] ишда хлорометилланган полистиролни 3-амино-1,2-пропандиол билан реакциясидан Au (III) адсорбцияси учун юқори селективликдаги янги хелат ҳосил қилувчи смола PS-APD олинган. Унинг тузилиши ИҚ спектрал, ғовақларининг тузилиши сканирловчи электрон микроскопия анализ усуллари ёрдамида тавсифланган. PS-APD смоласининг Pb(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II) ва Au(III) ионлари бўйича адсорбцион сифими ўрганилган.

Рангли металллар ионларига нисбатан юқори селективликни намоён қилувчи хелат ҳосил қилувчи ионитларни қўллаш оқома сувларни тозалаш амалиётида истиқболли йўналишлардан биридир. Шунга кўра, [84; 290-294-б.] ишда амина-карбоксилли ионит Lewatit TP 207 Monoplus мис ва рух металлари ионлари учун

самарали сорбент сифатида ўрганилган. Ионитлар эксплуатациясининг муҳим масалаларидан бири бўлган юкланган сорбент қавати орқали филтрланишнинг оптимал тезлигини аниқлаш оқова сувларни тозалаш технологиясининг самарадорлигини белгилаб беради. Амино-карбоксилли амфолит Lewatit TP 207 Monoplus ёрдамида шахта сувларидан мис ва рухни ажратиш олишда оптимал солиштирма юклама – 7 ҳажм эритма/ионит ҳажми филтрланиш тезлигига тенг. Динамик алмашилиш сифими - 14,6 г/дм³. Сорбция жараёнида филтратдаги кальций ионлари концентрациясининг сезиларлича тебраниши кузатилган. Корреляцион анализ натижасида тозаланган сув таркибидаги рух ва кальций ионлари концентрациясининг ўзгаришида кучсиз тескари боғлиқлик аниқланган.

Сорбцион материалларнинг селективлиги хелат ҳосил қилувчи гуруҳларнинг табиати билан аниқланади. [85; 123-б.] ишда хелат ҳосил қилувчи полимерлар - [2-(2-пиридил)этил]-полиэтилениминларнинг селективлик хоссалари ўрганилган. Полиэтилениминлардан рН нинг 4,5-8,0 диапазонида Cu(II), Ni(II), Co(II) ва Cd(II) ионларини гуруҳ бўйича ажратиш ҳамда уларни Mn(II), Zn(II), Pb(II) ионларидан ажратишда фойдаланиш мумкин.

[86; 30-б., 87; 41-б.] ишларда УВИС-АК маркали модификацияланган углеродли тола тадқиқоти келтирилган. Толани модификациялаш концентранган нитрат кислота билан суюқ фазали оксидлаш ва турли хелат ҳосил қилуви реагентлар – 1,10-фенантролин, нитрозо – R-туз, 8-оксихинолин, дифенилкарбазид эритмалари билан импрегнирлаб амалга оширилган. Олинган сорбентларда хром ва кобальт сорбцияси статик шароитда, белгиланган вақт ва рН да ўрганилган. Толани 8-оксихинолин, 1,10-фенантролин ва нитрозо – R-туз билан қайта ишлаш натижасида кобальтни ажратиш олиш даражаси хона ҳароратида тегишлича 38%, 34%, 35%га ортган ҳамда 67%, 53%, 60% ни ташкил этган.

[88; 1671-1679-б.] ишда Zn (II) и Pb (II) ионларини сорбциялаш жараёнида таркибида ҳар хил функционал гуруҳлар бўлган макроговакли хелат ҳосил қилувчи ионитлар Purolite S-920, Purolite S-930 ва Lewatit TP-208 дан фойдаланилган. Тадқиқотлар статик шароитда ўтказилган ва сорбция самарадорлигига фазалар контакт вақти, эритма рН и, комплекс ҳосил қилувчи реагентлар ҳамда Zn (II) ва Pb (II) ионларининг дастлабки концентрацияларининг таъсири ўрганилган. Сорбцион комплексларнинг

мувозанат ва кинетик параметрлари Ленгмюр, Фрейндлих, Темкин ҳамда Дубинин-Радушкевич моделларидан фойдаланиб аниқланган.

Au ни электроҷўктириш эритмаларида Ni (II) иони иштирокида Au чўкмасида Ni аралашмалари ҳам ҳосил бўлади, натижада, ярим ўтказгичли чипларда контакт ёмонлашади. [89; 2418-2424-б.] ишда олтинлаш эритмаларидан Ni аралашмасини йўқотиш учун таркибида аминофосфат функционал гуруҳ бўлган стиролдивинилбензол сополимеридан иборат хелатли полимердан фойдаланиш таклиф этилган. Бу полимер ёрдамида олтинлаш электролитидан Ni аралашмасини самарали ажратиш мумкинлиги ва бунда $Au(CN)_2^-$ иони концентрациясининг сезиларли ўзгармагани аниқланган.

[90; 1201-1207-б.] ишда Cu (II), Cd (II), Pb (II) ва Ni (II) ионларини уларнинг диэтилдитиокарбаматли хелатлари шаклида Sepabeads SP-207 смоласида алангали атом-абсорбцион спектрометрия усулидан фойдаланиб ажратиш ва концентрлашнинг каттиқ фазали экстракция усули келтирилган. Оптимал шароитда ҳисобланган концентрлаш коэффициенти 50 га тенг. Cu, Cd, Pb ва Ni учун аниқлаш чегараси тегишлича 0,18, 0,17, 0,55 ҳамда 1,67 мкг/л эканлиги кўрсатилган. Нисбий стандарт четлашиш <7%. Ишлаб чиқилган усулни сув ва озиқ-овқат маҳсулотларини анализ қилиш учун қўллаш таклиф этилган.

[91; 4072-4082-б.] ишда полиэтилендан тайёрланган янги, ғовак хелатли тола тадқиқ этилган. Адсорбция кинетикаси псевдо-иккинчи тартибли моделга мос келади. Елович тенгламаси асосида ҳисобланган адсорбция тезлиги 394,084 мг/г•мин ни ташкил қилган. Сорбентнинг Pb (II) иони бўйича максимал адсорбцион сизими 500 мг/г дан ортиқ эканлиги Ленгмюр изотермаси асосида кўрсатилган. Бунда эритмадаги Ca (II) ионининг юқори концентрацияси (280 мг/л) иштирокида ҳам сорбентнинг Pb (II) иони бўйича адсорбцион сизими 90% га тенг бўлган. Элюирлаш HCl ёки этилендиаминтетрасирка кислота эритмаларидан фойдаланиб ўтказилган. Адсорбция/десорбциянинг 5 та циклидан сўнг ҳам адсорбцион сизим юқори даражада сақланиб қолган.

[92; 1439-1446-б.] ишда флокулянт сифатида қўлланиладиган полиэтилениминнинг натрий ксантогенати (ПНК) полиэтилениминни углерод сульфид ва натрий гидроксид билан модификациялаб олинган. Флокуляция амалиётида ПНК дан фойдаланиб сувли эритмалардан Cr (III) ва Cr (VI) ионларини ажратиш жараёнига рН қийматининг таъсирини ўрганиш бўйича

тадқиқотлар ўтказилган. ИҚ спектрал анализ натижалари асосида ПНК макромолекуляр занжиридаги дикарбон кислотали гуруҳлар Cr (VI) ионининг қайтарилиши ва Cr (III) ионининг хелатланишига катта таъсир кўрсатиши исботланган.

[93; 33-43-б.] ишда Cu(II), Zn(II), Cd(II) ва Pb(II) ионларининг иминодикаҳрабо кислотаси ва этилендиаминдикаҳрабо кислоталари билан ҳосил қилган комплексларини сувли эритмалардан хитозан ёрдамида 1-120 дақиқали даврий жараёнда pH 1-12 диапазонда, 20-50°C ҳароратда ажратиш усули тадқиқ этилган. Шунингдек, хитозанни глутар альдегид ва эпихлоргидрин билан чоклангаш натижасида, унинг адсорбцион хоссаларининг ўзгариши ўрганилган. Хитозанда адсорбция механизмини тушунтириш учун Лэнгмюр, Фрейндлих, Темкин ва Дубинин-Радушкевичнинг изотермик адсорбция моделларидан фойдаланилган.

[94; 128-131-б.] ишда Purolite S920 хелатли смоласи ёрдамида сульфат-хлоридли эритмалардан платина (IV) ва палладий (II) сорбциясининг қонуниятлари ўрганилган. Тадқиқот натижаларига кўра, смоланинг Pt (IV) ва Pd (II) ионлари бўйича сизими хлорид, сульфат, шунингдек, титан, кўрғошин, никель, сурьма, темир, мис ва қалай ионлари иштирокида қамаймаган. Келтирилган ИҚ спектроскопик тадқиқот натижалари платина (IV) ва палладий (II) ионларининг Purolite S920 смоласи таркибидаги тиокарбамид функционал гуруҳининг азот ва олтингугурт атомлари билан координацияланиб, комплекс бирикмалар ҳосил қилишидан даролат беради.

[95; 80-82-б.] ишда диоксиазогуруҳ билан иммобилланган юқори асосли анионитда рух ионлари сорбцияси тадқиқ этилган. Сорбент сифатида юқори асосли анионит АВ 17×8, модификатор сифатида эса лумомагнезон номи билан маълум бўлган 2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол-1-азо-барбитурат кислотасининг натрийли тузидан фойдаланилган.

[96; 5-б.] ишда ишқорий-ер металлари (Ca^{2+} , Ba^{2+}) ионларини сувли эритмалардан ажратиш учун амина- ва иминофосфит кислоталар билан функционаллаштирилган полимерлардан (ионитлар) фойдаланилган. Патентланган сорбентлар юқори динамик адсорбцион сизимга ва регенерацияланиш қобилиятига эга бўлиб, оқава сувларни тозалашда ишлатишга тавсия этилган.

[97; 126-137-б.] ишда 2-амино-6-нитробензотиазол, этилендиамин ва формальдегидни муз сирка кислота муҳитида поликонденсацияланишидан учламчи сополимер олиш ва унинг

тадқиқоти келтирилган. Учламчи сополимернинг хелатловчи ион алмашинувчилик хоссаси Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ва Pb^{2+} металлари ионлари учун ўрганилган.

[98; 246-б.] ишда аминофосфит ва иминокарбоксил гуруҳли ион алмашинувчиларда аминокислоталар ҳамда ноорганик катионларнинг сорбция жараёнида полиамфолитларга гидратланган сув ҳолатининг ўзгариши ўрганилган. Тадқиқотлар макроғовакли хелат ҳосил қилувчи ион алмашинувчилар: иминокарбоксил гуруҳли Purolite S930 ва аминофосфит гуруҳли Purolite S950 ионитларида ўтказилган. Мис (II) ва никел (II) катионлари сорбцияси сорбентларнинг натрийли шаклида, глицин ҳамда α -аланин – протонлашган шаклда ўрганилган.

Сорбентларнинг оралиқ металллар ионлари билан ўзаро координацион таъсири улар таркибидаги фаол функционал гуруҳлар атомларининг бўлинмаган sp^2 - ёки sp^3 - электрон жуфтлари ҳисобига содир бўлади.

Қуйи молекуляр сорбентлар билан комплекс бирикмалар ҳосил бўлгани каби, сорбентларнинг функционал гуруҳлари билан металл ионларининг комплекс ҳосил қилишида ҳам, металл ионларидаги бўш электрон орбиталлари ўзининг электронга бўлган талабини сорбент функционал гуруҳлари таркибига кирувчи донор атомларнинг бўлинмаган электрон жуфтлари ҳисобига қоплайди. Сорбентлар комплексларининг барқарорлиги, уларнинг таркиби ва тузилиши қуйидагича аниқланган:

-металл-комплекс ҳосил қилувчи табиати (унинг электрон тузилиши, электростатик хоссалари);

-сорбентнинг кимёвий табиати ва физик тузилиши;

-комплекс ҳосил бўлиш шароити [99; 276-б].

Сорбент фазасида комплекс ҳосил бўлиши унинг қуйи молекуляр аналоглари билан комплекс ҳосил бўлишидан шу жиҳати билан фарқ қиладики, ҳосил бўладиган комплекс таркибини металл иони эмас, балки, унинг сорбент ҳажми бўйича тарқалиши, уларнинг ўзаро таъсирлашиб, мураккаб тузилиш ҳосил қилиши, комплекс ҳосил бўлиши билан бирга бошқа жараёнларнинг бориши ва уларнинг тезлиги кабилар аниқлаб беради.

Полиакрилонитрил толаси асосида эритмаларда комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятга эга бўлган сорбентлар синтез қилинган бўлиб, улар табиий сувлар таркибидаги мис ионларини тозалашда самарали сорбент эканлиги исботланган [100; 97-98 б.].

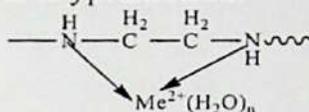
Дифениламин ва фурфуролни поликонденсациялаб, термо-кимёвий барқарорликка эга бўлган полифункционал кучсиз асосли сорбентлар олиниб, уларнинг термо-кимё-радиацион чидамлилигини мис, никель, кобальт, уранил ва бошқа ионларга нисбатан сорбцион, комплекс ҳосил қилиш хоссалари ўрганилган [101; 94-108-б.].

Сорбентлар фазасида комплекс ҳосил бўлиши эритманинг ион кучига боғлиқ. Ион кучи ошиши билан кам асосли сорбентларнинг комплекс ҳосил қилиши хоссалари ҳам ошади, катионитларда камаяди, амфолитларда эса сезиларсиз ўзгаради [102; 146-159-б.].

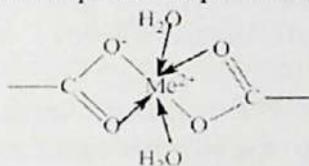
Юқори молекуляр комплекс бирикмаларнинг таркиби ва барқарорлиги доимий бўлмайди ва бу уларнинг олиниш шароитига, ионит L-:Me катталигига боғлиқ бўлади [103; 18-б]. Бу нисбатга боғлиқ ҳолда металл иони полимернинг биттадан n- тагача лиганд гуруҳлари билан координацияланиши мумкин, бу ерда n – комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари учун координацион бўш жойлар сони, лиганд гуруҳлари максимал ортиқча миқдорда олинганда, ионитли комплексларнинг барқарорлиги қуйи молекуляр аналогларининг барқарорлигига яқин бўлади. Бунда сорбент гуруҳлари бўйича координацион марказларнинг стехиометрик етишмаслиги минимал бўлади. L-:Me нисбатининг камайиши билан полимернинг лиганд гуруҳлари протонлашиш даражасининг ортишига эришиш мумкин ёки металл ионлари концентрацияси оширилса, сорбент гуруҳлари бўйича координацион марказларнинг стехиометрик камчилиги ортиб боради, комплекснинг барқарорлиги камаяди. Ионитли комплекслар учун L-Me аниқ нисбатида олинган барқарорлик константаси уларнинг барқарорлигини тавсифлайди. Кўрсатилган нисбатнинг ўзгариши, ўз навбатида, комплекс барқарорлигининг ҳам ўзгаришига олиб келади. Бу катталик берилган шароитда металл ионларининг лиганд гуруҳларига боғланганлик меъёри билан тавсифланади. Шунга кўра, сорбция константаси комплекс ҳосил қилувчи ионитларда доимий катталик ҳисобланмайди [104; 1739-1743-б.].

Ион-координацион таъсир натижасидаги катионлар сорбциясида металл иони-сорбент функционал гуруҳи системасида электрон зичликнинг қайта тақсимланиши содир бўлади ва бунда қайта тақсимланиш қанчалик сезиларли бўлса, ҳосил бўлган боғнинг ковалентлиги ҳам шунча катта бўлади.

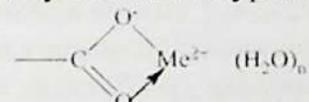
Полиэтиленполиамин асосидаги сорбентлар оралиқ металл ионлари билан мустақкам беш аъзоли ҳалқа ҳосил қилиши [105; 1601-1608-б.] да атрофлича ўрганилган:



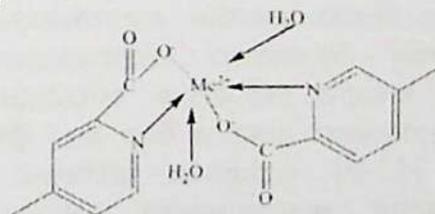
Карбоксилли катионитлар Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ва Zn^{2+} ионлари билан қуйидаги таркибли бирикмалар ҳосил қилади [106; 51-57-с.]:



Шунингдек, сорбентнинг битта функционал гуруҳи ҳам комплекс ҳосил қилиши мумкинлиги кўрсатилган:



Полиамфолитлар фазасида катионит ва анионитларга нисбатан барқарор координацион марказ ҳосил қилиш шаклланади, бу эса ўз навбатида оралиқ металл ионларининг тақсимланиш коэффицентлари катталашишига олиб келади ва уларнинг селективлиги ортади [107]. Масалан, пиридинкарбонли полиамфолит қуйидаги типдаги хелатли тузилишлар ҳосил қилади [108; 2369-2373-б.]:

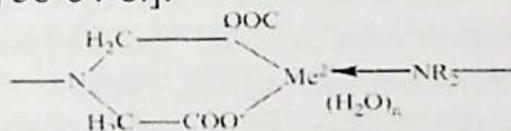


Металл ионлари сорбентнинг функционал гуруҳлари билан бир нечта хелат ҳалқалар ҳосил қилса, координацион марказлар янада кўпроқ барқарорликка эга бўлади [109; 336-б].

Бундай сорбентларга иминодисирка кислотали функционал гуруҳли полиамфолитларни мисол қилиш мумкин. Бундай сорбентлар нейтрал ва кислотали муҳитларда оралиқ металл ионлари билан кўпроқ 1:1 таркибли комплекслар ҳосил қилади, шунингдек, бу каби координацион бирикмаларнинг барқарорлашуви полимер тузилишдаги мавжуд конформацион ўзгаришларсиз содир бўлади [110; 1063-1068-б.].

мумкин, акс ҳолда, таркибига икки молекула сув кирган бирикма ҳосил бўлади [114; 2617-2621-б.]. Ушбу [115; 3026-3032-б.] ишда эса муаллифлар тўлиқ ионлашган смолада битта иминодисирка гуруҳ билан комплекс ҳосил бўлиш ғоясини илгари суришган.

Сорбентларнинг координацион хоссалари ва уларнинг амалиётда қўлланилиши таркибидаги функционал гуруҳларнинг бир жинсли бўлишига сезиларли даражада боғлиқ. Полифункционал сорбентлар аралаш лигандли комплексларни ҳосил қилиши мумкин, уларнинг барқарорлиги монофункционал смолалар ҳосил қилган бирикмалар барқарорлигидан юқори бўлади [116; 58-64-б.]. Натижада, бундай типдаги сорбентлар ажратиладиган компонентларга нисбатан танловчанлик касб этади [117; 1294-1297-б.]. Хусусан, иминодисирка полифункционал гуруҳли сорбентлар қуйидаги таркибли комплекс бирикмалар ҳосил қилиши мумкин [118; 58-64-б.]:



I БОБ БЎЙИЧА ХУЛОСА

Илмий адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатмоқдаки, таркибида азот, фосфор, кислород бўлган сорбентлар синтезига доир илмий-тадқиқот ишлари ҳамда ишлаб чиқаришда асосан функционал гуруҳларни турли материалларга кимёвий бириктириш ёки органик полимер ва минерал ташувчиларга реагентларни ноковалент киритиш йўли билан олинган анионалмашинувчи ҳамда комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи сорбентлардан кўпроқ фойдаланилган.

Адабиётларни ўрганиш натижасида олинган маълумотлар таҳлилига асосан, шуни алоҳида қайд қилиш керакки, табиий минерал объектлардан микроконцентрацияга эга бўлган турли металллар ионларини концентрлаш ва ажратиш учун содда, қулай, комплекс ҳосил қилувчи полимер сорбентларни қўллашнинг тезкор усулларини ишлаб чиқиш зарур. Бу усуллар эса микроэлементларни ажратишда яхши танловчанликка эга бўлиши ва кенг тарқалган инструментал анализ усулларида фойдаланиш имкониятига эга бўлиши керак. Шунингдек, қулай, арзон ва захарли бўлмаган препаратлардан фойдаланиб, янги сорбентларнинг йўналтирилган синтезини яратиш, синтез жараёнларида бегона элементлардан тозалаш даражасини назорат қилиш ва олинган сорбентлардан фойдаланишнинг мураккаб бўлмаган, энг самарадор усулларини ишлаб чиқиш долзарб муаммолардан бири ҳисобланади.

Демак юқоридагиларга асосан, шундай хулоса қилиш мумкинки, Республикамиз маҳаллий хом ашёлари асосида янги комплекс ҳосил қилувчи сорбентларни синтез қилиш, уларнинг хоссаларини ўрганиш ва саноат корхоналарида ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш долзарб вазифалардан бири ҳисобланади.

II БОБ. ТАРКИБИДА АЗОТ, ФОСФОР, КИСЛОРОД БЎЛГАН СОРБЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ИОНЛАРИ БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ

2.1-§. Дастлабки моддалар ва тадқиқот усуллари

Тадқиқот ишини бажаришда “т” ва “кт” маркали реактивлардан фойдаланилди. Реактивлар эритмалари уларнинг аниқ тортимларини маълум ҳажмдаги эритувчиларда эритиб тайёрланди.

Потенциометрик титрлаш ОР-211/1 рН-метри ва ЭВ-74 универсал иономерида амалга оширилди. Бунда ОН- ва Н-шаклдаги ионитнинг бир хил (0,25 г) тортимига 0,1 Н NaCl эритмасининг камайиб борувчи порцияси ва 0,1 Н HCl эритмасининг ортиб борувчи порцияси қўшилиб, ҳар бир колбадаги эритмаларнинг ҳажми 25 мл га келтирилди ҳамда тортимлар эритмалари 7 сутка давомида қолдирилди. Шундан сўнг, эритмаларни потенциометрик титрлаб, мувозанатдаги эритманинг олинган рН қийматлари асосида рН қийматининг титрлаш учун қўшилган кислота ҳажмига боғлиқлигининг потенциометрик титрлаш эгри чизиғи тузилди.

Дастлабки моддалар, сорбентлар ва уларнинг металллар билан координацион бирикмаларининг ИҚ ютилиш спектрлари IRTracer-100 ИК-Фурье спектрометрида $400-4000\text{ см}^{-1}$ соҳада ёзиб олинди.

Сорбентлар ва уларнинг металллар билан координацион бирикмаларининг термик тургунлиги дифференциал-термик ва термогравиметрик усулларда Паулик-Паулик-Эрдей системали дериватографда 10 град/мин тезликда, Т-900, ТГ-200, ДТА – 1/10, ДТГ – 1/10 галванометр сезгирлигида, дериватограммани фотоқоғозга автоматик ёзиб олиш йўли билан (ЎзР ФА умумий ва ноорганик кимё институти) ўрганилди. 60-80 мг массадаги ўрганиладиган намуна диаметри 10 мм бўлган қопқоқсиз платина тигелга жойлаштирилди. Эталон сифатида алюминий оксиддан фойдаланилди. Қиздиришнинг динамик режими атмосфера шароитида ўтказилди.

Шунингдек, К-типтаги термопарали (Low RG Silver) ва алюминий тигелли Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), дифференциал сканирловчи калориметрда инерт азот атмосферасида азот оқимининг 50 мл/мин тезлигида ўрганилди (ЎзР ФА Биоорганик кимё институти). Ўлчашнинг ҳарорат диапазони $20-390^{\circ}\text{C}$, қиздириш тезлиги 5К/мин. Намуна миқдори 5-

10 мг. Ўлчов системаси KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn стандарт тўпламлари билан калибровкalandи.

Бирикмаларнинг микдорий ва сифат рентгенографик таҳлил усули геологик ётқизикларнинг кристаллик хусусиятларини аниқлаш кукунли дифрактометр XRD-6100 (Shimadzu, Japan) ускунасида амалга оширилди. CuK_α нурланиш (β -филтър, Ni, $\lambda=1.54178\text{Å}$, рентген трубкасидаги ток кучи ва кучланиш 30 mA, 30 kV) таъсирида бажарилди. Бунда детекторнинг доимий айланиш тезлиги 4 град/мин, $0,02^\circ$ кадамда ($\omega/2\theta$ -боғланиш) бўлиб, сканирлаш бурчаги 4° дан 80° га қадар олиб борилди. Намуналар айланиш тезлиги 30 айл/мин.га тенг бўлган айланали камерада таҳлил қилинди.

Сорбентларнинг ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг морфологияси ҳамда элемент таркиби Юқори технологиялар ўқув-тажриба марказидаги SEM - сканерловчи электрон микроскопи ёрдамида аниқланди.

Co, Cu, Ni элементларининг 0,1 н. эритмалари “к.т.” маркали эрувчан тузларининг аниқ массаларини дистилланган сув билан эритилиб, pH=1-2 бўлгунча нитрат кислота эритмаси қўшилиб тайёрланди. Тайёрланган эритмаларнинг концентрациялари комплексонометрик титрлаш усули ёрдамида стандартлаштирилди.

Co, Cu ва Ni элементларини фотометрик аниқлашда реагент сифатида 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР)нинг сувли эритмасидан фойдаланилди.

Эритмада керакли муҳит pH=1-3 учун KCl-HCl [155], pH=3-11 учун $\text{CH}_3\text{COOH-NH}_4\text{OH}$ [156] буфер эритмалари ёрдамида ўрнатилди. Эритмаларнинг pH қиймати ЭВ-74 универсал иономер ва ОР-211/1 pH-метри ёрдамида $\pm 0,05$ pH бирлигида назорат қилинди. Эритмалар ММ-5 типидagi магнитли аралаштиргичларда аралаштириб турилди.

Элементларнинг анализ қилинаётган эритмалардаги концентрациялари оптик анализ усуллари ёрдамида СФ-46 спектрофотометри ва КФК-2МП фотометрида аниқланди. Лигандларнинг металлар ионлари бўйича алмашилиш сифимини аниқлашда мис (0,05 н, pH=3,5-3,8), никель (0.1 н, pH=6,5), кобальт (0.1 н, pH=5,5), рух (0.1 н, pH=5,5), кадмий (0.1 н, pH=5,5) сульфат эритмаларидан фойдаланилди. Барча ўлчашлар статик шароитда ўтказилди. Дастлабки ва мувозанат эритмалар таркибидаги металлар катионларининг микдори трилонометрик титрлаш, фотоколориметрия (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) ва атом-абсорбцион

спектрометрия (Ag^+) усуллари ёрдамида аниқланди. Эритмаларнинг сорбентлар билан ўзаро контакт вақтининг давомийлиги 1 сутка бўлиб, эритмалар рН қиймати потенциометрик усулда аниқланди.

2.2-§. Таркибида азот, фосфор ва кислород бўлган сорбентлар синтези

Карбамид, формальдегид ва гидразин гидрат асосида сорбент синтези. Қайтар совутгич ва автоматик аралаштиргич ўрнатилган уч оғизли колбага 6 г (0,1 моль) карбамид солинди ва 15,8 мл (0,2 моль) формалин қўшиб $40^{\circ}C$ ҳароратда эритиб олинди. Шундан сўнг, 5 г (0,1 моль) гидразин гидрат томчилатиб қўшилди ва реакцион аралашма $100-110^{\circ}C$ ҳароратгача қиздириб турилган ҳолда интенсив аралаштирилди. Натижада, 1,5-2 соат вақтдан сўнг смоласимон масса ҳосил бўлди. Ҳосил бўлган смоласимон масса чинни косачага қуйиб олиниб, қуриштиш шкафида 24 соат давомида $80-90^{\circ}C$ ҳароратда қуриштирилди. Қуриштирилган полимер ҳовончада майдаланди ва қуйи молекуляр бирикмалар, дастлаб, 5% концентрацияли NaOH эритмаси, сўнгра дистилланган сув билан бир неча марта ювилди. Олинган маҳсулот майда, ғовак, оч сарғиш рангли доначалардан иборат бўлиб, реакция унуми 85% [115; 133-139-б.].

Карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислотанинг асосида сорбент синтези. Қайтар совутгич ва автоматик аралаштиргич ўрнатилган уч оғизли колбага 6 г (0,1 мол) карбамид солинди ва 15,8 мл (0,2 мол) формалин қўшиб, $40^{\circ}C$ ҳароратда эритиб олинди. Шундан сўнг, 13,2 г (0,1 мол) ортофосфат кислота томчилатиб қўшилди ва реакцион аралашма $85-90^{\circ}C$ ҳароратгача қиздириб турилган ҳолда интенсив аралаштирилди. Натижада, 3,5-4 соат вақтдан сўнг смоласимон масса ҳосил бўлди. Ҳосил бўлган смоласимон масса чинни косачага қуйиб олиниб, қуриштиш шкафида 24 соат давомида $80-90^{\circ}C$ ҳароратда қуриштирилди. Қуриштирилган полимер ҳовончада майдаланди ва қуйи молекуляр бирикмалар, дастлаб, 5% концентрацияли NaOH эритмаси, сўнгра дистилланган сув билан бир неча марта ювилди. Олинган маҳсулот майда, ғовак, оқ рангли доначалардан иборат. Реакция унуми 87% [116; 120-124-б.].

Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва эпихлоргидриннинг ўзаро таъсирлашишидан сорбент синтези. Фосфор (V) сульфиднинг олиниши. 1,55 г (0,05 моль) майдаланган қизил фосфор 4 г (0,125 моль) олтингугурт кукуни билан аралаштирилди.

Бу аралашма кийин суюкланувчан шишадан тайёрланган пробиркага жойлаштирилиб, курук углерод (IV) оксиднинг кучсиз окимида киздирилди. Ҳарорат бир жинсли суюклик ҳосил бўлгунча (300-350°C) секинлик билан ошириб борилди. Шундан сўнг пробирка совитилди ва бунда сариқ-яшил кристалл модда ҳосил бўлди. Ҳосил бўлган модда пробиркадан ажратиб олинди. Маҳсулот 5,38 г, реакция унуми - 97%.

Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат синтези. Қайтар совуткич ўрнатилган ва автоматик аралаштиргич ўрнатилган уч оғизли юмалок тубли колбага 6,1 г (0,1 моль) 2-аминоэтил спирт солиб, унга 5,38 г (0,024 моль) фосфор (V) сульфид оз-оз микдордан секинлик билан қўшилди. Бунда шиддат билан экзотермик реакция содир бўлиши натижасида водород сульфид ажралди. Водород сульфиднинг ажралиш тезлиги пасайгандан сўнг аралашма сув ҳаммомида водород сульфид ажралмай қолгунча киздирилди. Реакция тугагандан сўнг аралашма 1:1 ҳажмий нисбатда бензолда эритилди ва ҳосил бўлган дитиофосфат кислота калий карбонат билан нейтралланди. Аралашма Бюхнер воронкасида филтрланиб, колдик бензол билан ювилди. Бензолли эритма вакуум ёрдамида ҳайдалиб, олинган калийли туз 50°C ҳароратда қуритилди. Олинган маҳсулотни калий карбонатдан тозалаш учун оз микдордаги ацетонда эритилиб, бензол қўшиб чўктирилди. Маҳсулот 8 г, реакция унуми 78%. $t_{\text{суюқ}} = 118-119^{\circ}\text{C}$ [121; 98-б., 122; 378-б.]. Олинган калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат оқ рангли майда кристалл модда бўлиб, сувда, этил спиртда яхши эрийди, бензол, хлороформда эримайди.

Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва эпихлоргидрин асосида сорбент синтези. Қайтар совуткич ва автоматик аралаштиргич ўрнатилган уч оғизли колбага 8 г (0,0315 моль) калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат солиниди ва унга аралаштириб турган ҳолда сув ҳаммомида киздириб туриб, 40°C ҳароратда 5,8 г (0,063 моль) эпихлоргидрин томчилатиб қўшилди. Сўнгра ҳарорат 85-90°C гача оширилди ва шу ҳароратда 1-1,5 соат аралаштирилгандан сўнг қаттиқ, смоласимон масса ҳосил бўлди. Ҳосил бўлган қаттиқ масса чинни косачага солиниб, қуритиш шкафида 85-90°C ҳароратда 24 соат давомида қуритилди. Қуритилган полимер майдаланди ва қуйи молекуляр моддалардан дастлаб, КОН нинг сувдаги 5% ли эритмаси, кейин эса, фенолфталеин индикатори бўйича нейтрал реакция бергунча дистилланган сув билан ювилди ва ҳавода қуритилди. Олинган

сорбент гелсимон сариқ-жигар рангли майда доначалардан иборат. Ҳавода қуритилган сорбент массаси - 14,02 г, намлиги - 16%, реакция унуми - 87%. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбент сувда қисман бўқади, органик эритувчиларда эримайди ва бўқмайди [123; 7-б.].

Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва формальдегиднинг ўзаро таъсирлашишидан комплекс ҳосил қилувчи сорбент синтези. Қайтар совуткич ва автоматик аралаштиргич ўрнатилган уч оғизли колбага 8 г (0,0315 моль) калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат солинди ва унга аралаштириб турган ҳолда сув ҳаммомида киздириб туриб, 40°C ҳароратда 15,8 мл (0,2 мол) формалин томчилатиб кўшилди. Сўнгра ҳарорат 85-90°C гача оширилди ва шу ҳароратда 4-4,5 соат аралаштирилгандан сўнг каттик, смоласимон масса ҳосил бўлди. Ҳосил бўлган каттик масса чинни косачага солиниб, қуритиш шкафида 85-90°C ҳароратда 24 соат давомида қуритилди. Қуритилган полимер майдаланди ва қуйи молекуляр моддалардан дастлаб КОН нинг сувдаги 5% ли эритмаси, кейин эса, фенолфталеин индикатори бўйича нейтрал реакция бергунча дистилланган сув билан ювилди ва ҳавода қуритилди. Олинган сорбент гелсимон сариқ рангли майда доначалардан иборат. Ҳавода қуритилган сорбент массаси 12,57 г, намлиги 13%, реакция унуми 83%. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбент сувда қисман бўқади, органик эритувчиларда эримайди ва бўқмайди.

2.3-§. Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган сорбентлар билан координацион бирикмаларини олиш

Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган сорбентлар билан координацион бирикмалари тегишли метлалларнинг сувда эрувчан тузларининг 0,1 н. 50 мл эритмаларига 1 г дан сорбент солиб 2 соат давомида аралаштириб турган ҳолда олинди. Олинган координацион бирикмалар таркибининг элемент таҳлили натижалари ва баъзи физик кимёвий хоссалари қуйидаги 2.1-жадвалда келтирилган. Олинган сорбентлар ва уларнинг координацион бирикмалари фотосурати сканерли электрон микроскопда олинди ва уларнинг таркибидаги элементлар миқдори аниқланди.

Сорбентларнинг кислота-асосли ионланиш доимийсини аниқлаш усули
 Хелат ҳосил қилувчи сорбентларнинг кислота-асосли
 хоссалари уларнинг хелат ҳосил қилиш жараёнида pH_{opt}
 кўрсаткичини ва сорбентларнинг селективлигини маълум даражада
 аниқлашга имкон берадиган муҳим тавсифи ҳисобланади [124; 87-
 б., 125; 82-б, 126; 123-б.].

2.1-жадвал
 Олинган координацион бирикмаларнинг элемент
 таҳлили ва баъзи физик хоссалари

Металл	Ранги	$t_{сувоқ},$ °C	Топилган, %			Брутто формуласи	Ҳисобланган, %		
			С	Н	Ме		С	Н	М
[M ₂ L ¹]X ₄ ; X-Cl ⁻ , NO ₃ ⁻									
Cu (II)	оч яшил	184	16,57	2,72	25,5	C ₇ H ₁₄ N ₇ O ₂ Cu ₂ Cl ₄	16,91	2,84	25,56
Zn (II)	оқ	172	16,5	2,15	25,5	C ₇ H ₁₄ N ₇ O ₂ Zn ₂ Cl ₄	16,79	2,82	26,11
Cd (II)	оч сариқ	178	13,7	2,2	36,9	C ₇ H ₁₄ N ₇ O ₂ Cd ₂ Cl ₄	14,13	2,37	37,79
Ag (I)	оқ	163	14,54	2,25	37,8	C ₇ H ₁₄ N ₇ O ₈ Ag ₂	14,8	2,48	37,98
[ML ²]X; X-Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ ; [AgL ²]									
Cu (II)	тўқ кўк	205	21,85	3,08	16,45	C ₇ H ₁₂ N ₄ PO ₆ CuCl	22,23	3,2	16,8
Zn (II)	оқ	198	21,15	3,05	17,06	C ₇ H ₁₂ N ₄ PO ₆ ZnCl	22,12	3,18	17,21
Cd (II)	оч сариқ	207	19,32	2,85	25,57	C ₇ H ₁₂ N ₄ PO ₆ CdCl	19,69	2,83	26,32
Ag (I)	кул-ранг	232	21,34	2,88	27,04	C ₇ H ₁₂ N ₄ PO ₆ Ag	21,72	3,13	27,87
[ML ³] ₂ ; [AgL ³]									
Cu (II)	тўқ кўк	174	32,8	5,27	8,78	(C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ PS ₂) ₂ Cu	33,44	5,61	8,85
Zn (II)	оч сариқ	168	32,53	5,09	8,45	(C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ PS ₂) ₂ Zn	33,36	5,6	9,08
Cd (II)	сариқ	163	31,26	5,12	14,56	(C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ PS ₂) ₂ Cd	31,31	5,26	14,65
Ag (I)	қора	192	27,35	4,56	23,73	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₄ PS ₂ Ag	27,6	4,63	24,78
[ML ⁴] ₂ ; [AgL ⁴]									
Cu (II)	тўқ кўк	165	25,92	4,04	11,15	(C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ PS ₂) ₂ Cu	26,59	4,46	11,72
Zn (II)	оч сариқ	142	25,88	4,25	11,46	(C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ PS ₂) ₂ Zn	26,5	4,45	12,02
Cd (II)	сариқ	155	24,28	3,87	18,96	(C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ PS ₂) ₂ Cd	24,39	4,09	19,02
Ag (I)	қора	176	20,49	3,55	30,78	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂ PS ₂ Ag	20,76	3,48	31,07

Сорбентларнинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш учун
 потенциометрик титрлаш усули кенг қўлланилади. $pK_{ион}$ катталиги-

ни аниқлаш учун [79; 93-б, 127; 167-б.] адабиётларда тавсия этилган Гендерсон-Гассельбах усулидан фойдаланилди. Бу усул сорбентларнинг натрий иони бўйича статик сиғимини (SAC_{Na^+}) потенциометрик усулда аниқлашдан сўнг шартли кислота-асосли ионланиш константасини топишга имкон беради [128; 86-б.].

Сорбентларнинг натрий иони бўйича статик сиғимини аниқлаш. SAC_{Na^+} ни аниқлаш учун 35 мл ҳажмли 3та бюксга 0,1 г дан сорбент солиб, уларга 20 мл дан 0,1 М NaOH эритмаси қуйилди ва аралашма азот оқимида аралаштирилди. Сўнгга бюкселар қопқоқ билан беркитилиб, азот тўлдирилган эксикаторга жойлаштирилди ва 15-20 соат давомида протонларнинг натрий катионига алмашилиш реакциясида мувозанат ҳосил бўлгунча тиндириб қўйилди. Сўнгга сорбентлар солинган эритмалардан 10 мл дан олиб, 0,1 М HCl эритмаси билан аралаш индикатор (80 мг метил қизили ва 160 мг метилен кўкининг 100 мл 50% ли этанолли эритмаси) иштирокида титрланди [129; 69-б.].

SAC_{Na^+} катталиги қуйидаги формула бўйича ммоль/г да ҳисобланди:

$$SAC_{Na^+} = \frac{\left(20k - \frac{20}{10}ak_1\right)0,0040 - 1000}{40g} =$$

$$\frac{20k - 2ak_1}{10g} = 2(10k - 2ak_1)$$

Бу ерда a - титрлашга сарфланган 0,1 М HCl эритмаси ҳажми, мл;

k – 0,1 М NaOH эритмаси нормаллигини тўғрилаш коэффициентини;

k_1 – 0,1 М HCl эритмаси нормаллигини тўғрилаш коэффициентини;

0,0040 – 0,1 М NaOH эритмаси титри;

40 – NaOH нинг молекуляр массаси;

g – сорбент массаси, г.

Олинган маълумотлардан хелатли полимер сорбентлар кислотали гуруҳларининг ионланиш доимийликларини аниқлашда фойдаланилди.

Сорбентларни потенциометрик титрлаш. Полимер кислота ва асосларни титрлаш одатда эритма ион кучининг катта қийматларида ($\mu=0,5-2$) бажарилади. Акс ҳолда сорбент фаол гуруҳларининг таъсири сабабли титрлаш эгрисидаги сакраш ноаниқ бўлади, ёки умуман кўринмайди. Потенциометрик титрлаш

эгриларини ўлчашнинг ҳамма сериялари эритмаларнинг доимий ион кучида, $\mu=1$ бўлганда олинди. Бунда индефферент электролит NaCl эритмаси фонидан фойдаланилди.

Сорбентларни потенциометрик титрлаш алоҳида тортилар усули бўйича бажарилди. Бунинг учун куруқ сорбентнинг 0,1 г тортими 35 мл ҳажмли бюксга солиниб, $\mu=1$ ион кучини ҳосил қилиш учун 15 мл 1М NaCl эритмасидан куйилди ва 1 соат қолдирилди. Сўнгра бюксларга таркибида турли миқдорда 0,02 М NaOH эритмаси қўшилган 1М NaCl эритмасидан 10 мл дан қўшилди. Бунда Q катталиқ (сорбент кислотали гуруҳларининг тўлиқ нейтралланиш даражаси) 0 дан $САС_{Na^+}$ гача ўзгариши ҳисобга олинди. Q катталиқ қўшилган ишқор ммоль сонининг олинган сорбент миқдоригадаги кислотали гуруҳлар ммоль сонига нисбати бўйича топилди. Эритмалар азот оқимида аралаштирилди ва азот билан тўлдирилган эксикаторда хона ҳароратида ион алмашилиш мувозанати ҳосил бўлгунча 24 соат қолдирилди. Шундан сўнг эритмаларнинг рН қиймати ўлчанди. Олинган маълумотлар асосида Q (титрант миқдори, ммоль/г) – рН координатаси бўйича потенциометрик титрлаш эгриси чизилди. Интеграл титрлаш эгрисидаги эквивалент нуқталарни тўғри аниқлаш учун $Q - \Delta pH / \Delta Q$ координатаси бўйича дифференциал эгри чизик чизилди.

2.5-§. Металлар ионларининг сорбентлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг барқарорлик доимийсини аниқлаш усули

Сорбентларнинг металлар ионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг барқарорлик доимийликлари муҳим кўрсаткич ҳисобланади. Комплекс бирикмаларни тадқиқ этишнинг спектрофотометрия, полярография, юқори частотали титрлаш каби усуллари ҳар доим ҳам аниқ натижа беравермайди. Турлича тузлар кўринишидаги хелатли сорбентларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш ҳам комплексларнинг барқарорлиги тўғрисида маълумот олиш имконини беради. Сорбентларнинг комплекс ҳосил қилиш қобилятини баҳолаш учун металлар ионларининг комплекс ҳосил қилувчи сорбент ва кислоталар ёки мономер реагентлар ўртасида тақсимланишини ўрганишга асосланган билвосита усуллар ҳам қўлланилади.

Металлар ионларининг сорбентлар билан комплекс бирикмаларининг нисбий барқарорлиги тўғрисидаги билимлар,

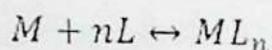
асосан, элюирлаш бўйича маълумотларга таянади [131; 86-б., 132; 235-б.]. Адабиётларда [133; 307-315-б., 134; 300-308-б., 135; 442-451-б., 136; 169-б.] элюент сифатида комплексонлар ёки кислоталар эритмаларидан фойдаланилган.

Сорбентлардан металлларни десорбциялашда элюирловчи кислота эритмаси маълум кислоталикка (декомплексланиш рН кўрсаткичи) эга бўлади. Сорбентлар ҳосил қилган комплекс бирикманинг барқарорлиги ($Ig_{барқ}$) қанча катта бўлса, декомплексланиш рН кўрсаткичи шунча кичик бўлади. Сорбентларнинг комплекс ҳосил қилиш хоссасини ўрганишда кўпинча потенциометрик титрлаш усули қўлланилади. Комплекс ҳосил қилувчи металл ионлари иштирокида сорбентни титрлашда олинган графикдаги титрлаш эгри чизигининг тузилиши ҳосил бўлган комплекс бирикманинг таркиби ва барқарорлигини тавсифлашга ёрдам беради.

$Ig_{барқ}$ қиймати ўзаро яқин бўлган металл ионлари учун гуруҳли концентрлаш усулини ишлаб чиқиш имконияти мавжуд. Бу доимийликни ҳисоблаш учун комплекс ҳосил қилувчи сорбент билан контактда бўлган эритмадаги металл ионлари концентрацияларининг ўзгаришини ўлчашга асосланган турли усуллар қўлланилади [131; 95-б., 139; 5-9-б., 140; 499-515-б.]. Гетероген муҳитда комплекс ҳосил бўлиш жараёнига таъсир этадиган барча омилларни эътиборга олишнинг имкони йўқлиги сабабли, аниқланган барқарорлик доимийлиги катталиги тахминий ҳисобланади.

$Ig_{барқ}$ катталиги қийматини аниқлаш учун [130; 112-б.] ишда келтирилган потенциометрик усулдан фойдаланилди. Бунинг учун 35 мл ҳажмли 10 та бюкс олиб, уларга 0,1 г дан сорбент солиниб, зарурий кислоталик ўрнатилди ва оптимал шароитда ионлар сорбцияси ўтказилди. Сўнгра бюксларга 20 мл дан таркибида турли миқдорда NaOH бўлган 1M NaNO₃ эритмасидан қўшилди. Бунда NaOH/сорбент нисбати 0 ммоль NaOH/0,1 г дан CAC_{Na+} катталиги қийматигача ўзгартириб борилди. Эритмаларда мувозанат ўрнатилгандан сўнг (4 соатдан кейин) рН ўлчанди. Сорбциядан сўнг эритмалардаги металл ионлари концентрациялари спектрофотометрик усулда аниқланди.

Сорбция жараёнида M металл ионларининг сорбент функционал гуруҳлари L билан комплекс ҳосил қилиш жараёнини умумий кўринишда қуйидаги реакция тенгламаси билан ифодалаш мумкин:



Ушбу реакциянинг мувозанат доимийси комплекс бирикманинг барқарорлик доимийсига мос келади ва буни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$K_{\text{барк}} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

Сорбент ва унга мос келувчи комплекс бирикманинг сувда эримаслиги мувозанатли системадаги $[ML_n]$ комплекс ва комплекс ҳосил қилмаган металл ионлари концентрациясини $[M]$ аниқлаш имконини беради.

Комплекс ҳосил қилмаган координацион фаол шаклдаги функционал гуруҳлар концентрациясини $[L]$ кислотанинг диссоциацияланиш доимийсини аниқлаш тенгламасидан топиш мумкин:

$$\lg[L] = \lg[LH] + \frac{pH - pK_{\text{дис}}}{m}$$

$$\text{Бу ерда } \lg[LH] = [L_{\text{ум}}] - [NaOH] - [H^+];$$

$[NaOH]$ - қўшилган нарий гидроксид концентрацияси, ммоль/л;

$[H^+]$ -системадаги водород ионларининг мувозанат концентрацияси.

II БОБ БЎЙИЧА ХУЛОСА

Диссертация ишининг 2-боби бошлангич моддалар ва таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи сорбентлар синтезига бағишланган бўлиб, бу бобда дастлабки моддалар ва синтез қилинган моддаларни анализ қилишда қўлланилган тадқиқот усуллари батафсил ёритилган. Шунингдек:

1. Карбамид, формальдегид ва гидразин гидрат асосида комплекс ҳосил қилувчи сорбент синтези.

2. Карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислота асосида комплекс ҳосил қилувчи сорбент синтези.

3. Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва эпихлоргидриннинг ўзаро таъсирлашишидан комплекс ҳосил қилувчи сорбент синтез қилиш усули.

4. Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва формальдегиднинг ўзаро таъсирлашишидан комплекс ҳосил қилувчи сорбент синтези.

5. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан координацион бирикмалари олинган ҳамда сорбентларнинг кислота-асосли ионланиш доимийликлари, металлар ионларининг сорбентлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг барқарорлик доимийликлари, сорбент – эритма системасида мувозанат ҳосил бўлиш вақтини аниқлаш усуллари келтирилган.

III БОБ. СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН СОРБЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ИОНЛАРИ БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИНИНГ ТАРКИБИ ҲАМДА ТУЗИЛИШИ

3.1-§. Сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг таркиби ҳамда тузилиши

3.1.1-§. Комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар синтез қилишда турли омиллар таъсири ва улар тузилишининг ИҚ спектрал тавсифи

Ҳозирги вақтда олимлар ва ишлаб чиқарувчиларнинг эътибори иккиламчи хомашёлардан рационал фойдаланиш, яъни кам чиқиндилли ёки чиқиндисиз технологияларни яратиш ҳамда табиий бойликлардан комплекс фойдаланишнинг тежамкор, шунингдек, экологик жиҳатдан тоза йўллари кидириб топишга қаратилган. Мазкур муаммоларни ҳал этишнинг самарали йўлларида бири – ишлаб чиқариш корхоналарининг иккиламчи маҳсулотлари асосида комплекс ҳосил қилувчи, юқори сорбцион кўрсаткичларга эга бўлган сорбентлар олиш ҳисобланади. Маълумки, бундай сорбентлар гидрометаллургия саноати: технологик ва оқава сувлари таркибидаги рангли, ноёб ва нодир металллар ионларини концентрлаш ва ажратиш ҳамда ионлар аралашмасини бир-биридан ажратиш жараёнларини соддалаштиришда кенг қўлланилади.

Таркибида фосфор кислоталари ва турли азотли асослар бўлган комплекс ҳосил қилувчи амфотер сорбентлар аминоалкилфосфат кислоталарнинг ҳосилалари учун хос бўлган юқори комплекс ҳосил қилиш қобилияти ҳамда хелат эффекти ҳисобига сорбция жараёнидаги ўзига хос танловчанликка эга бўлади. Бундай сорбентларни олишнинг асосий усули таркибида бирламчи ва иккиламчи аминогуруҳ бўлган полимер матрицаларни турли фосфорилловчи агентлар билан полимераналогик ўзгартиришдир.

Юқоридагилардан келиб чиқиб, формальдегид ва эпихлоргидрин асосида янги комплекс ҳосил қилувчи полимерлар синтези, уларнинг таркиби ва физик-кимёвий хоссалари, эксплуатацион тавсифларининг тадқиқоти, шунингдек, металл ионларини тутган кимё саноати корхоналарининг чиқинди сувларини тозалаш учун амалда фойдаланиладиган аниқ объектларни излаб топиш муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Шунга кўра, синтез қилинадиган сорбент хоссаларини назорат қилиш ва унинг кўрсаткичларини яхшилаш мақсадида, полимераналогик ўзгаришлар натижасида поликонденсацион типдаги сорбент (ионалмашинувчи комплексит) олинди. Сорбентни синтез қилиш жараёнида карбамид, формальдегид ва гидразин гидратнинг поликонденсация жараёнига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш бўйича тадқиқотлар ўтказилди. Поликонденсация жараёни 70, 80, 90 ва 100°C ҳароратларда тадқиқ этилди. Бунда реакциянинг давомийлиги, анионитнинг сувдаги солиштирма ҳажми ва 0,1 Н НСl эритмаси бўйича статик алмашиниш сифими аниқланди. Олинган натижалар 3.1-жадвалда келтирилган.

3.1-жадвал

Сорбентнинг сорбцион хоссаларига поликонденсация ҳароратнинг таъсири

№	Реакция ҳарорати, t, °C	Реакция давомийлиги, т, соат	Сувда бўккан ОН-шаклдаги сорбентнинг солиштирма ҳажми, мл/г	0,1 N HCl эритмаси бўйича САС, мг-экв/г
1.	70	10	2,2	3,9-4,1
2.	80	6,5-7	2,0	4,9
3.	90	3,5-4	1,3-1,5	5,2
4.	100	2,5	1,4	4,8-5,0

3.1-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, 70°C ҳароратда поликонденсация реакциясининг давомийлиги 10 соатни, ионитнинг алмашиниш сифими эса 3,9-4,1 мг-экв/г ни ташкил этади. Бу эса таъсирлашувчи моддалар фаоллигининг келтирилган ҳароратда камроқ эканидан далолат беради. Реакция ҳароратини 100°C гача орттириб борилса, поликонденсация жараёни тезлашади. Натижада, реакция давомийлиги 2,5 соатгача камаяди. Лекин, бунда сорбентнинг бўкувчанлиги ва алмашиниш сифими ҳам камаяди. Бундан кўриниб турибдики, берилган ҳароратда олинган ионит тузилиши анча зич бўлиб, натижада, ионоген гуруҳларнинг ҳаракатчанлиги қийинлашади.

Поликонденсация реакциясининг оптимал ҳарорати учун 90°C танлаб олинди, бунда реакция давомийлиги 3,5-4 соатни ташкил этади. Поликонденсация реакциясининг кечиши бирмунча мувозанатли бўлиб, олинган сорбентнинг 0,1 Н НСl эритмаси бўйича статик алмашиниш сифими 5,2 мг-экв/г га етади. Даствлабки моддалар тузилиши ва хоссаларининг сорбент тузилиши ва хоссаларига таъсирини аниқлаш ҳамда юқори кўрсаткичли

эксплуатацион хоссаларга эга бўлган сорбент синтези вариантларини танлаш мақсадида дастлабки моддалар нисбатининг таъсири ўрганилди. Поликонденсация реакцияси таъсирлашувчи моддаларнинг турли моль нисбатларида ўтказилди: карбамид, формальдегид ва гидразин гидрат мос холда 1:2:1 дан 1:3:1 моль нисбатларгача олинди. Формальдегид миқдорининг ионит хоссаларига таъсирини ўрганиш натижалари 3.2-жадвалда берилган.

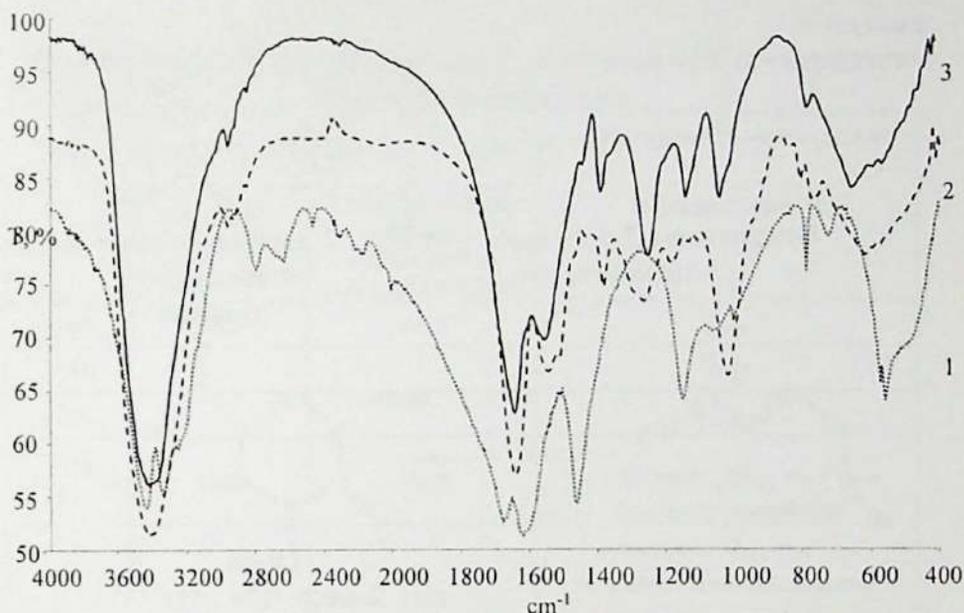
3.2-жадвал

Карбамид, формальдегид ва гидразин гидрат моль нисбатларининг сорбент хоссаларига таъсири

Кўрсаткичларнинг номланиши	Ўлчов бирлиги	Карбамид, формальдегид ва гидразин гидрат нисбатлари, моль		
		1:2:1	1:2.5:1	1:3:1
Сувда бўккан ОН-шаклдаги ионитнинг солиштирама ҳажми	мл/г	2,0	1,8	1,5
Сочма огирлик	г/мл	0,68	0,6	0,5
0,1 Н эритмалар бўйича САС	мг-экв/г			
NaOH	-/-	2,3-2,5	3-3,5	2,7-3,0
NaCl	-/-	0,7-0,78	1-1,2	0,5-0,57
HCl	-/-	4,0-4,2	4,8-5,0	3,5-3,9
H ₂ SO ₄	-/-	5,9-5,95	6,5	4,5-4,7
HNO ₃	-/-	3,1	4,5-4,6	2,6
CuSO ₄	-/-	2,2	2,8	1,85

Формальдегид карбамид ва гидразин гидрат билан ўзаро таъсирлашишида нафақат конденсирловчи агент, балки чокловчи агент ҳам ҳисобланади. Унинг концентрацияси олиндиган ионитнинг асосий физик-кимёвий ва сорбцион хоссаларига таъсир этади. Чокланиш даражаси турлича бўлган ионитлар олиш учун уларнинг турли намуналари синтез қилинди.

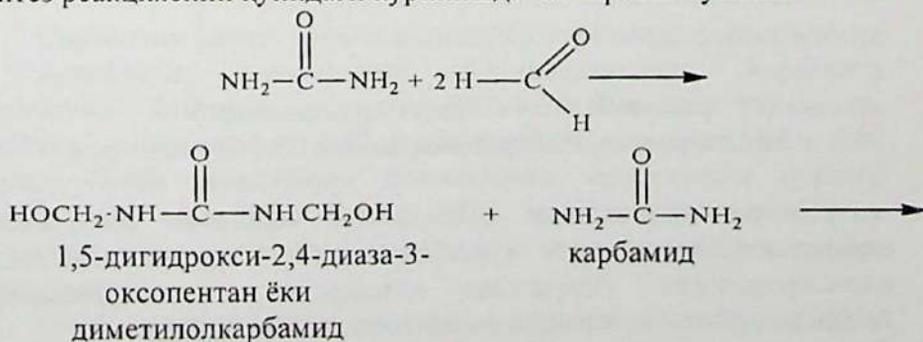
3.2-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, формальдегид миқдори ортиб бориши билан сорбентнинг алмашилиши сиғими босқич билан камайиб боради. Буни сорбентлар ғовақларининг радиуси камайиши билан тушунтириш мумкин. Натажада, ионлар диффузияси ва бўкувчанлик геометрик тўсиқ сабабли камаяди. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида карбамид, формальдегид ва гидразин гидратнинг 1:2,5:1 нисбатларида юқори кўрсаткичли ионитлар олинди.

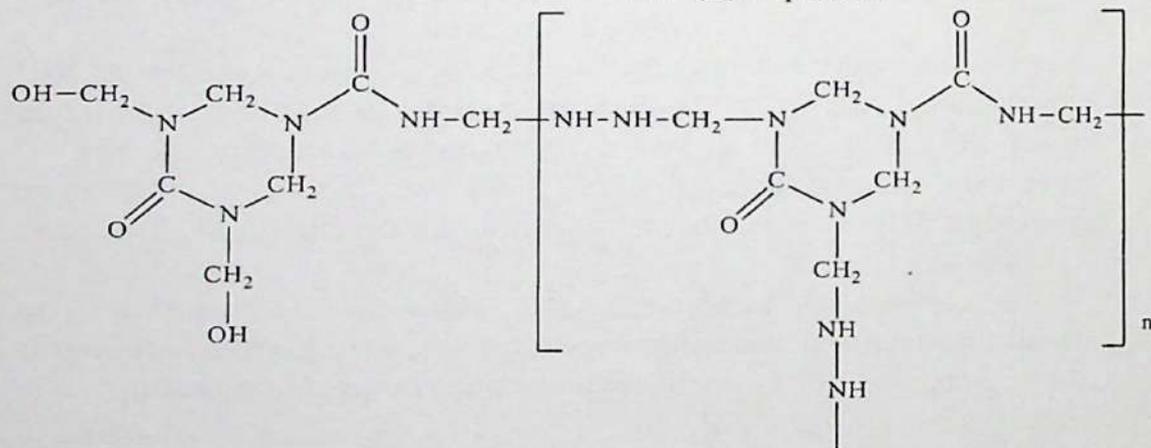
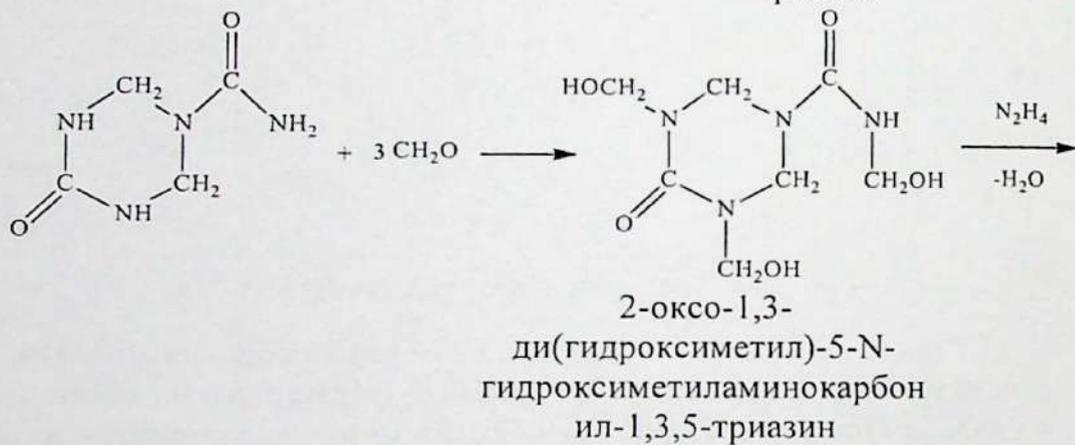
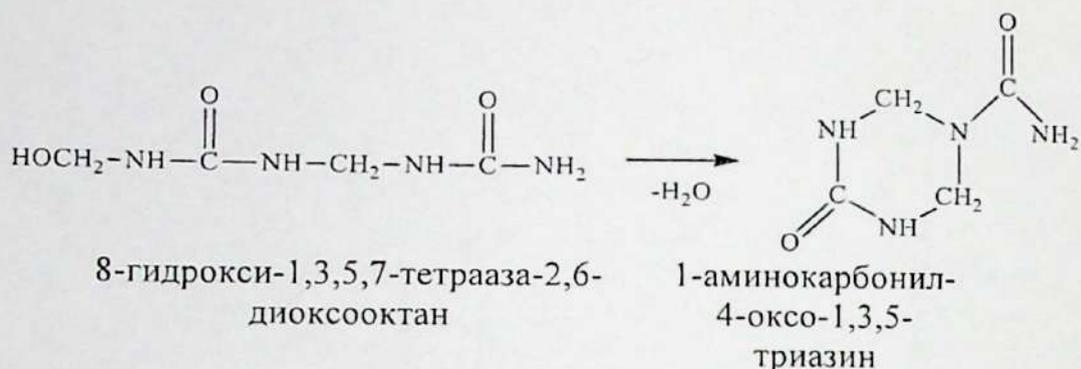


3.1-расм. Дастлабки моддалар ва олинган сорбентнинг ИҚ спектрлари: 1-карбамид, 2-карбамид формальдегид смола, 3-гидразин билан модификацияланган карбамид формальдегид смола (сорбент)

Сорбентнинг ИҚ спектрида 3415 см^{-1} соҳада иккиламчи N-H гуруҳларнинг валент тебраниш частотасига мос келувчи ютилиш чизиғи кўринади. 1639 см^{-1} соҳадаги ютилиш чизиғи боғланган C=O гуруҳидан далолат беради. 1437 , 1385 см^{-1} соҳалардаги ютилиш чизиклари CH_2 - гуруҳларнинг тебранишига мос келади (3.1-расм ва 3.3-жадвалга қаранг).

Бажарилган тадқиқотларда олинган натижалар ва адабиётлардаги маълумотлар асосида [144; 85-б.], ушбу сорбентни синтез реакциясини қуйидаги кўринишда тасвирлаш мумкин:





поли-2-оксо-1,3-ди(гидразинометил)-5-N-гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триазин (L¹)

Синтез қилинадиган сорбентнинг сорбцион хоссаларини назорат қилиш ва унинг кўрсаткичларини яхшилаш мақсадида, полимераналогик ўзгаришлар натижасида поликонденсацион типдаги сорбент (ионалмашинувчи комплексит) олинди.

3.3-жадвал

Дастлабки моддалар ва олинган сорбентнинг ИҚ спектридаги тебраниш частоталари

ИҚ спектрадаги тебраниш частоталари, см ⁻¹			Тебраниш таснифи
Карбамид	Карбамид формальдегид смола	Гидразин гидрат, карбамид, формальдегид асосидаги сорбент	
3440	3423	3415	ν_{NH}
3346			ν_{NH_2}
3254			$\nu_{C=NH}$
1678 1621	1643	1639	$\nu_{C=O}$, чизик ν_{C-N} ва $\nu_{C=O}$ таъсирини кўрсатади
	1546, 1513	1550	иккиламчи δ_{NH} ва ν_{C-N} тебраниш симметрик транс-азобирикмаларда ν_{N-N} -кузатилмайди
1463	1383	1437, 1385	δ_{CH}
	1265	1245	ҳалқадаги ν_{C-N}
1151, 1060	1182, 1018	1134, 1035	ν_{C-O}
789	839, 806, 773	774	δ_{CH} текисликдан ташқари тебраниш
724			δ_{NH} текисликдан ташқари елпигнчсимон тебраниш
	618	648	δ_{OH}
560			δ_{CN}

Сорбентни синтез қилиш жараёнида карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислотанинг поликонденсация жараёнига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш бўйича тадқиқотлар ўтказилди. Поликонденсация жараёни 70, 80, 90 ва 100°C ҳароратларда тадқиқ этилди. Бунда реакциянинг давомийлиги, сорбентнинг сувдаги солиштира ҳажми ва 0,1 Н НСl эритмаси бўйича статик алмашиниш сизими аниқланди. Олинган натижалар 3.4-жадвалда келтирилган.

3.4-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, 70°C ҳароратда поликонденсация реакциясининг давомийлиги 10 соатни,

ионитнинг алмашилиш сифими эса 3,9-4,1 мг-экв/г ни ташкил этади. Бу эса таъсирлашувчи моддалар фаоллигининг келтирилган ҳароратда камроқ эканидан далолат беради. Реакция ҳарорати 100°C гача орттириб борилса, поликонденсация жараёни жадаллашади ва реакция давомийлиги 2,5 соатгача камаяди. Лекин, бунда ионитнинг бўкувчанлиги ва алмашилиш сифими ҳам камаяди. Бундан кўриниб турибдики, берилган ҳароратда олинган ионит тузилиши анча зич бўлиб, натижада, ионоген гуруҳларнинг ҳаракатчанлиги қийинлашади.

3.4-жадвал

L² нинг сорбцион хоссаларига поликонденсация ҳароратининг таъсири

№	Реакция ҳарорати, t, °C	Реакция давомийлиги, t, соат	Сувда бўккан ОН-шаклдаги сорбентнинг солиштирма ҳажми, мл/г	0,1 N HCl эритмаси бўйича САС, мг-экв/г
1.	70	10	2,2	3,9-4,1
2.	80	6,5-7	2,0	4,9
3.	90	3,5-4	1,3-1,5	5,2
4.	100	2,5	1,4	4,8-5,0

Поликонденсация реакциясининг оптимал ҳарорати учун 90°C танлаб олинди, бунда реакция давомийлиги 3,5-4 соатни ташкил этади. Поликонденсация реакциясининг кечиши бирмунча мувозанатли бўлиб, олинган ионитнинг 0,1 N HCl эритмаси бўйича статик алмашилиш сифими 5,2 мг-экв/г га етади.

Дастлабки моддалар тузилиши ва хоссаларининг сорбент тузилиши ва хоссаларига таъсирини аниқлаш ҳамда юкори кўрсаткичли эксплуатацион хоссаларга эга бўлган сорбентлар синтези вариантларини танлаш мақсадида ионит олишда дастлабки моддалар нисбатининг таъсири ўрганилди.

Формальдегид карбамид ва ортофосфат кислота билан ўзаро таъсирлашишида нафақат конденсирловчи агент, балки чокловчи агент ҳам ҳисобланади. Унинг концентрацияси олинадиган ионитнинг асосий физик-кимёвий ва сорбцион хоссаларига таъсир этади. Чокланиш даражаси турлича бўлган ионитлар олиш учун уларнинг турли намуналари синтез қилинди. Поликонденсация реакцияси таъсирлашувчи моддаларнинг турли мол нисбатларида ўтказилди: карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислота мос ҳолда 1:2:1 дан 1:3:1 мол нисбатларгача олинди. Формальдегид

микдорининг ионит хоссаларига таъсирини ўрганиш натижалари 3.5-жадвалда берилган. 3.5-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, формальдегид микдори ортиб бориши билан сорбентнинг алмашилиш сизими босқич билан камайиб боради. Буни ионитлар говакларининг радиуси камайиши билан тушунтириш мумкин. Натажада, ионлар диффузияси ва бўкувчанлик геометрик тўсиқ сабабли камаяди. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислотанинг 1:2,5:1 нисбатларида юқори кўрсаткичли ионитлар олинди.

3.5-жадвал

Карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислота мол нисбатларининг сорбентнинг сорбцион хоссаларига таъсири

Кўрсаткичларнинг номланиши	Ўлчов бирлиги	Карбамид, формальдегид ва ортофосфат кислота нисбатлари, мол		
		1:2:1	1:2.5:1	1:3:1
Сувда бўккан ОН-шаклдаги ионитнинг солиштирма ҳажми	мл/г	2,1	1,9	1,4
Сочма оғирлик	г/мл	0,72	0,58	0,5
0,1 N эритмалар бўйича статик алмашилиш сизими	мг-экв/г			
NaOH	-//-	4,3	5,5	4,0
NaCl	-//-	1,5	1,7	1,37
HCl	-//-	4,8	5,2	4,2
H ₂ SO ₄	-//-	6,3	6,9	5,5
HNO ₃	-//-	3,5	3,8	3,6
CuSO ₄	-//-	2,5	3,2	2,3

Олинган ионалмашинувчи полимерларнинг уч ўлчамли тузилишини аниқлаш учун кимёвий анализ усуллари билан биргаликда физик-кимёвий усуллардан ҳам фойдаланилди. Сорбентларнинг тузилишини аниқлаш мақсадида ИҚ спектроскопиядан фойдаланилди. L² нинг ИҚ спектрида 3439 см⁻¹ соҳада иккиламчи N-H гуруҳларнинг валент тебраниш частотасига мос келувчи ютилиш чизиги кўринади. 1640 см⁻¹ соҳадаги ютилиш чизиги боғланган C=O гуруҳидан далолат беради. 1431 см⁻¹ соҳадаги ютилиш чизиклари CH₂- гуруҳларнинг тебранишига мос келади. Эркин ва боғланган P=O гуруҳларнинг тебраниши 1119 ва 932 см⁻¹ соҳаларда кузатилди (3.2-расмга қаранг).

Дастлабки моддалар тузилиши ва хоссаларининг сорбент тузилиши ва хоссаларига таъсирини аниқлаш ҳамда юқори кўрсаткичли эксплуатацион хоссаларга эга бўлган ионит синтези вариантларини танлаш мақсадида сорбент олишда дастлабки моддалар нисбатининг таъсири ўрганилди.

3.6-жадвал

Сорбентнинг сорбцион хоссаларига ҳароратнинг таъсири

№	Реакция ҳарорати, t, °C	Реакция давомийлиги, т,соат	Сувда бўккан Н ⁺ -шаклдаги ионитнинг солиштирма ҳажми, мл/г	0,1 N NaOH эритмаси бўйича САС, мг-экв/г
1	70	2,7	2,65	3,52
2	80	1,8	2,7	4,71
3	90	0,9	2,76	3,8
4	100	0,6	2,8	3,6

Олинган сорбент хоссаларига синтез шароити ҳароратининг таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган 3.6-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, 70⁰C ҳароратда полимерланиш реакциясининг давомийлиги 3 соатни, сорбентнинг алмашилиш сиғими эса 3,52 мг-экв/г ни ташкил этади. Бу эса таъсирлашувчи моддалар фаоллигининг келтирилган ҳароратда камроқ эканидан далолат беради. Реакция ҳарорати 100⁰C гача орттириб борилса, полимерланиш жараёни жадаллашади ва реакция давомийлиги 0,6 соатгача камаяди. Лекин, бунда ионитнинг бўкувчанлиги ва алмашилиш сиғими ҳам камаяди. Бундан кўриниб турибдики, берилган ҳароратда олинган ионит тузилиши анча зич бўлиб, натижада, ионоген гуруҳларнинг ҳаракатчанлиги кийинлашади.

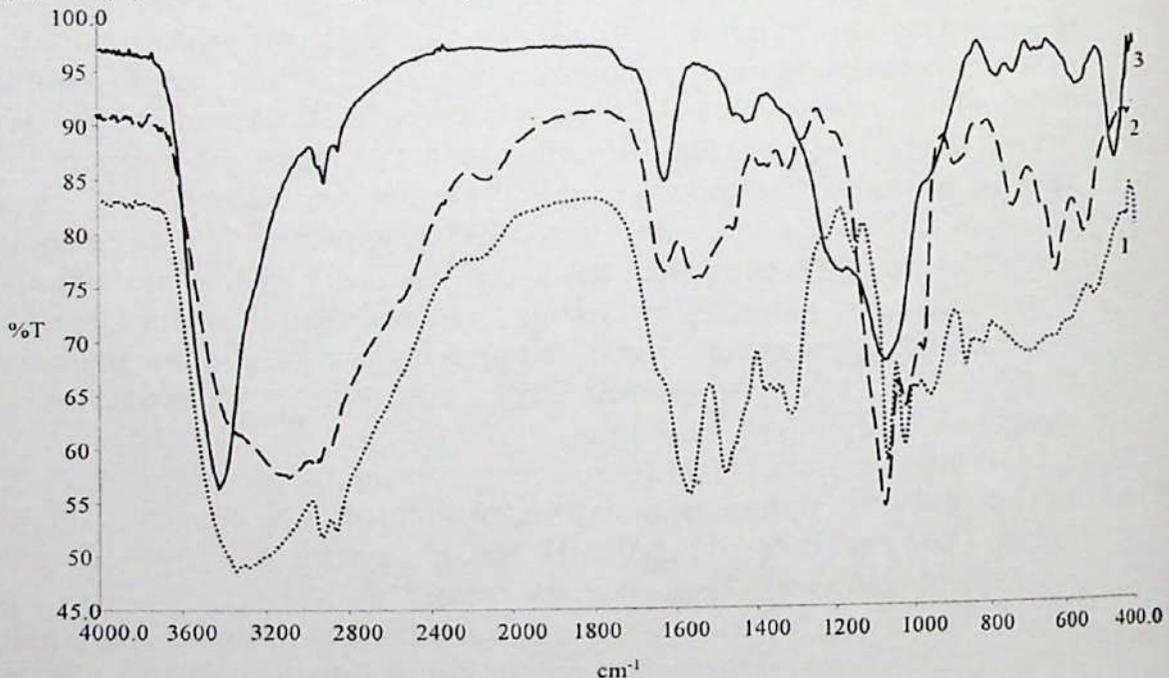
Полимерланиш реакциясининг оптимал ҳарорати учун 80 °C танлаб олинди, бунда реакция давомийлиги 1,8 соатни ташкил этади. Олинган ионитнинг 0,1 N NaOH эритмаси бўйича статик алмашилиш сиғими 4,71 мг-экв/г га етади.

3.7-жадвалда келтирилган натижалардан кўриниб турибдики, металл ионларига нисбатан алмашилиш сиғими юқори бўлган сорбент синтез қилиш учун калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва эпихлоргидриннинг оптимал моль нисбатлари мос ҳолда 1:2 бўлади.

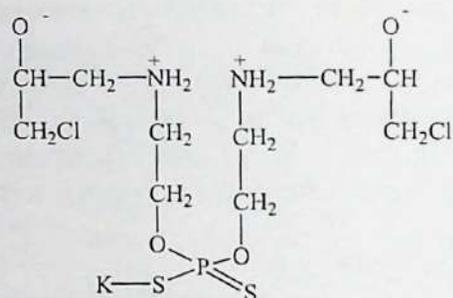
Сорбентнинг ҳосил бўлиш реакцияси унуми ва физик-кимёвий хоссаларига дастлабки компонентлар нисбатининг таъсири
($t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=1,5-2\text{ с}$.)

КД2АЭДФ: ЭХГ моль нисбатлари	Реакция унуми, %	Сочма огирлик, г/мл	Солишгир -ма ҳажм, мл/г	Статик алмашиниш сигими, 0,1н эритмалар бўйича, мг-экв/г		
				CuSO ₄	ZnSO ₄	AgNO ₃
1:1	95	сувда эрийдиган полимер*		3,5	3,2	4,3**
1:2	87	0,43	2,7	3,7	3,5	4,5
1:3	74	0,31	2,4	3,3	2,9	3,8
1:4	65	0,27	1,7	3,2	2,7	3,5

*Сувда эрийдиган полимер металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиши ҳисобига эритмадан чўкади, **0,1 н. AgNO₃ эритмасида қисман парчаланеди, ЭХГ – эпихлоргидрин, КД2АЭДФ - калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат.



3.3-расм. Моноэтанолламин (1), калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат (2) ва улар асосида олинган сорбентнинг (3) ИҚ спектрлари



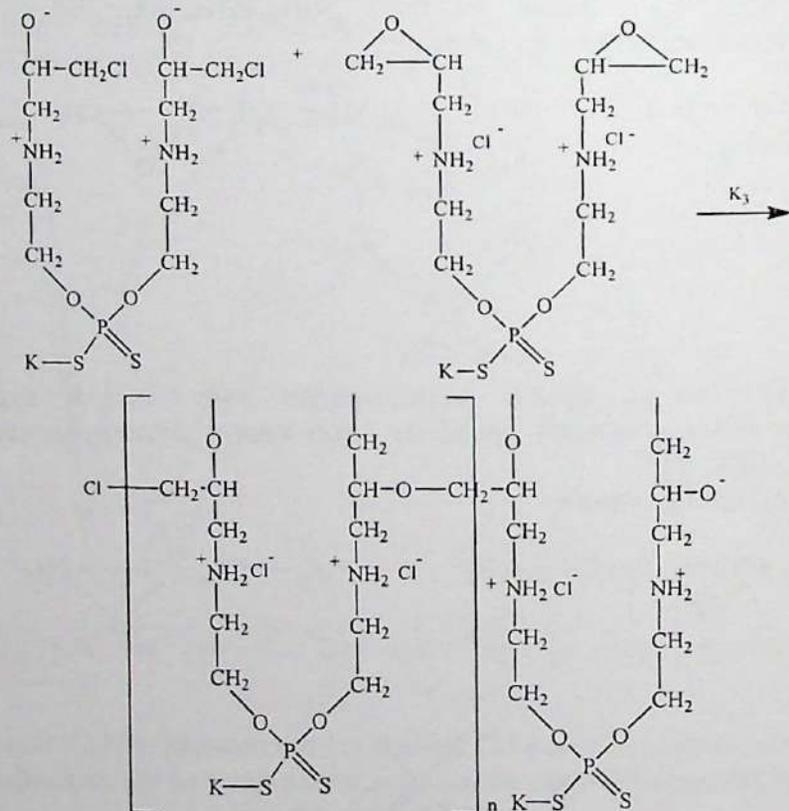
Иницирланиш босқичининг тезлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$W_2 = K_2[M] \quad (2)$$

Бу ерда [M]-тузнинг моляр концентрацияси, моль/л.

Мономер тузларнинг цвиттер-ионлар ҳосил қилиб бирикиши натижасида, анионли полимерланишнинг одатдаги схемаси бўйича занжирнинг ўсиши бошланади.

3. Занжирнинг ўсиши:



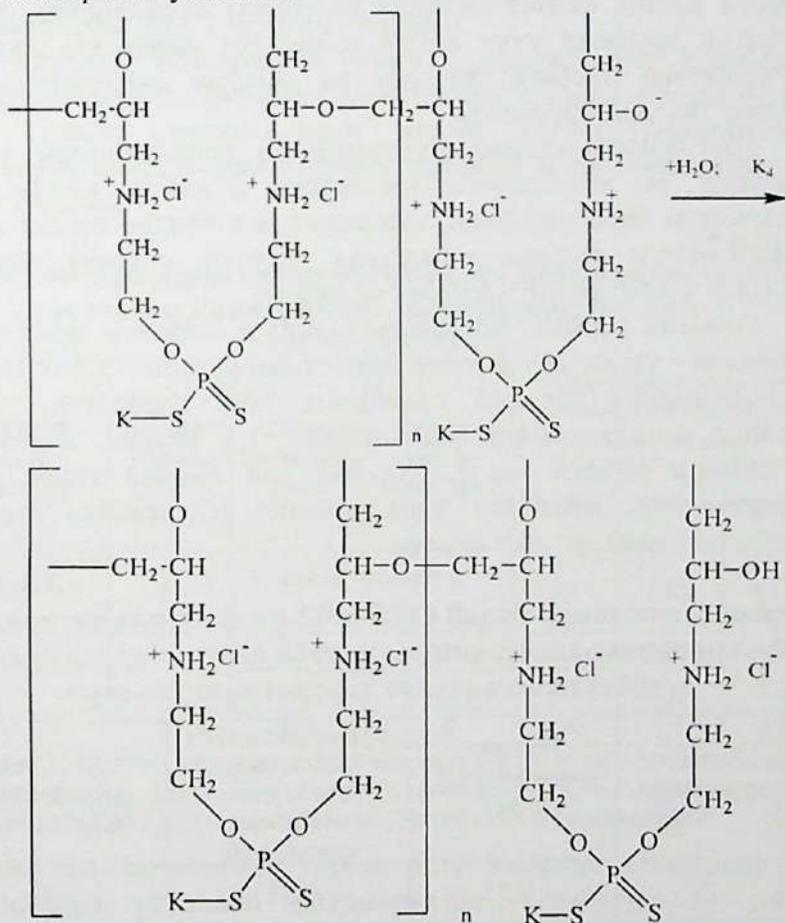
Занжирнинг ўсиш тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$W_3 = K_3[A] \cdot [M] \quad (3)$$

Бу ерда: [A]-фаол марказларнинг моляр концентрацияси, моль/л.

Ҳосил бўлган макроцвиттер ионнинг реакцион муҳитдаги сув молекулалари билан таъсирлашиши натижасида занжирнинг узилиши содир бўлади.

4. Занжирнинг узилиши:



Бу ҳолатда занжирнинг узилиш тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$W_4 = K_4[A] \cdot [X] \quad (4)$$

Бу ерда: [X] – сувнинг моляр концентрацияси.

Системадаги сувнинг миқдори ортиши билан ҳосил бўладиган полимернинг оқувчанлиги камаяди. Шу билан бирга, муҳит кутбилиги ортганда полимерланиш тезлиги ҳам ортади. Бу эса кутбли муҳитда мономер кутбли гуруҳларининг диссоциацияланиши ва занжирнинг ўсиши натижасида ўз-ўзидан полимерланишнинг тезлашиши билан тушунтирилади.

Формальдегиднинг калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат билан поликонденсация реакцияси асосидаги комплекс ҳосил қилувчи лиганд синтез қилинди ва синтез жараёнининг оптимал шароитни аниқлаш учун поликонденсация жараёнига дастлабки компонентлар нисбати, ҳарорат ва реакция давомийлиги каби омиллар таъсири ўрганилди.

Дастлабки моддалар тузилиши ва хоссаларининг сорбент тузилиши ва хоссаларига таъсирини аниқлаш ҳамда юқори кўрсаткичли эксплуатацион хоссаларга эга бўлган ионит синтези вариантларини танлаш мақсадида сорбент олишда дастлабки моддалар нисбатининг таъсири ўрганилди.

Олинган сорбент хоссаларига синтез шароити ҳароратининг таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган 3.7-жадвалдаги маълумотлардан кўришиб турибдики, 70^oС ҳароратда поликонденсация реакциясининг давомийлиги 3,5 соатни, сорбентнинг алмашилиш сифими эса 3,7 мг-экв/г ни ташкил этади. Бу эса таъсирлашувчи моддалар фаоллигининг келтирилган ҳароратда камроқ эканидан далолат беради.

3.8-жадвал

Формальдегиднинг калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат билан поликонденсация реакцияси асосида ҳосил бўлган сорбент хоссаларига ҳароратнинг таъсири

№	Реакция ҳарорати, t, °С	Реакция давомийлиги, т,соат	Сувда бўккан Н ⁺ -шаклдаги ионитнинг солиштирма ҳажми, мл/г	0,1 N NaOH эритмаси бўйича САС, мг-экв/г
1	70	3,5	2,15	3,7
2	80	2,8	1,96	3,9
3	90	2,1	1,85	4,1
4	100	1,7	1,79	3,6

Реакция ҳарорати 100°C гача орттириб борилса, поликонденсация жараёни жадаллашади ва реакция давомийлиги 1,7 соатгача камаяди. Лекин, бунда ионитнинг бўқувчанлиги ва алмашилиш сизими ҳам камаяди. Бундан кўриниб турибдики, берилган ҳароратда олинган лиганд тузилиши анча зич бўлиб, натижада, ионоген гуруҳларнинг ҳаракатчанлиги қийинлашади. Поликонденсация реакциясининг оптимал ҳарорати учун 90°C танлаб олинди, бунда реакция давомийлиги 2,1 соатни ташкил этади. Олинган лиганднинг 0,1 N NaOH эритмаси бўйича статик алмашилиш сизими 4,1 мг-экв/г га этади.

3.8-жадвалда келтирилган натижалардан кўриниб турибдики, металллар ионларига нисбатан алмашилиш сизими юқори бўлган лиганд синтез қилиш учун калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва формальдегиднинг оптимал моль нисбатлари мос ҳолда 1:2 бўлади.

3.9-жадвал

Олинган лиганд реакция унуми ва физик-кимёвий хоссаларига дастлабки компонентлар нисбатининг таъсири

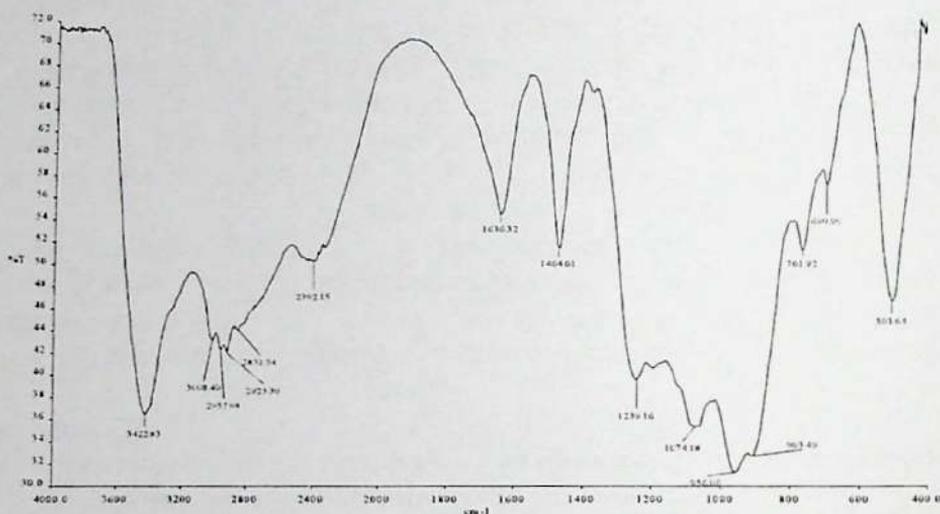
($t=90^{\circ}\text{C}$, $\tau=2,5-3$ с.)

КД2АЭДФ: Ф моль нисбатлари	Реакция унуми, %	Сочма огирлик, г/мл	Солиш- тирма ҳажм, мл/г	Статик алмашилиш сизими, 0,1н эритмалар бўйича, мг-экв/г		
				CuSO ₄	ZnSO ₄	AgNO ₃
1:1	93	сувда эрийдиган полимер*		3,1	2,85	4,1**
1:2	82	0,32	2,1	3,2	3,08	4,3
1:3	63	0,38	2,05	2,8	2,76	3,5
1:4	57	0,35	1,9	2,65	2,3	3,2

*Сувда эрийдиган полимер металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиши ҳисобига эритмадан чўқади, **0,1 н AgNO₃ эритмасида қисман парчаланаяди, Ф – формальдегид, КД2АЭДФ - калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат.

Олинган лиганднинг тузилишини аниқлаш мақсадида ИҚ спектроскопия усулидан фойдаланилди. Сорбентларни синтез қилишда гидрометаллургия саноатида ионитларга қўйиладиган барча талабларни ҳисобга олган ҳолда тадқиқотлар ўтказилди. Таъкидлаб ўтилганидек, ионитларнинг сорбцион, физик-кимёвий, кинетик ва механик хоссаларини, шунингдек, қўлланилиш соҳаларини аниқлашга имкон берадиган афзаллик ҳамда

камчиликларини тадқиқ этиш муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.



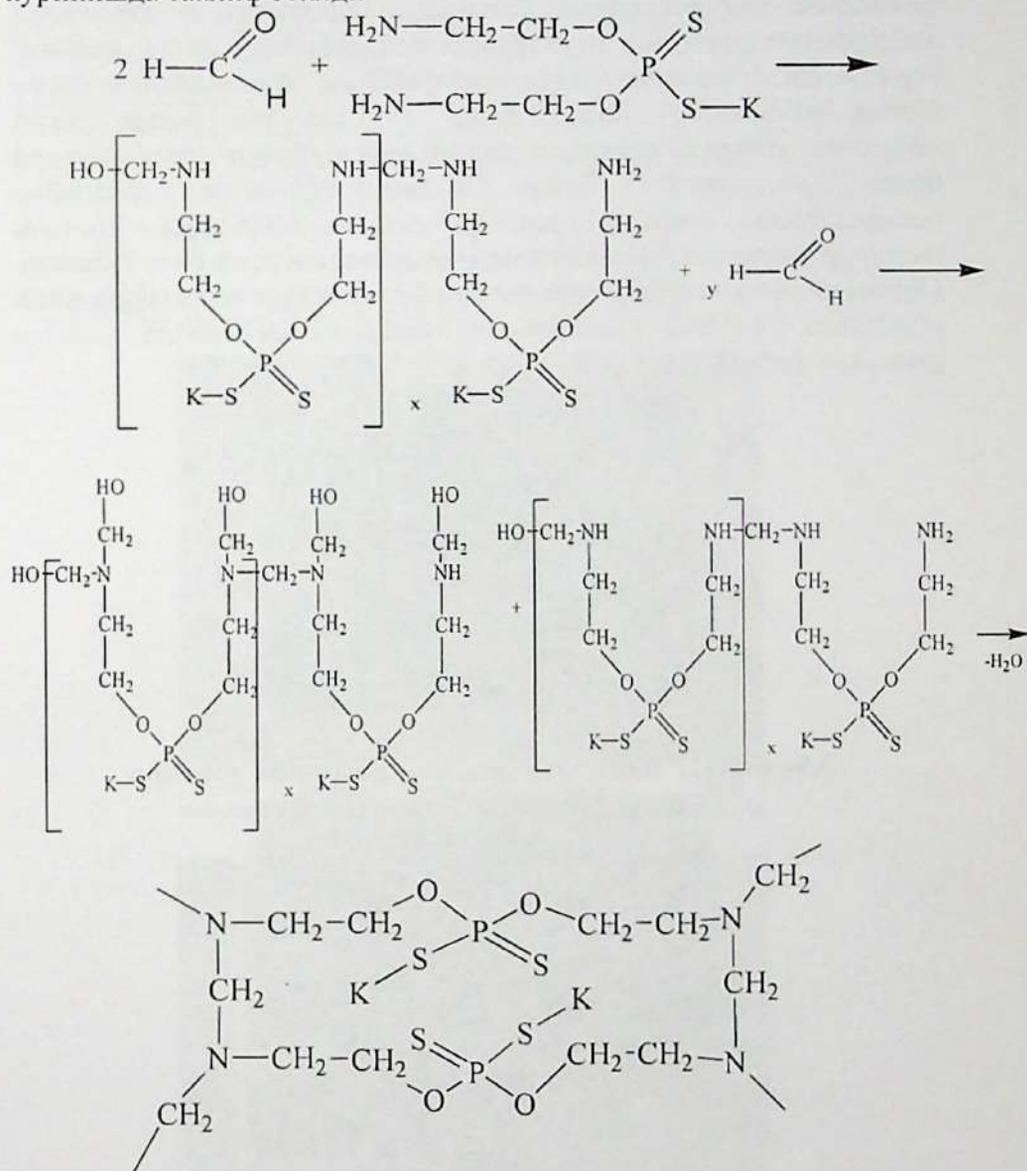
3.4-расм. Моноэтаноламин, калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва формальдегид асосида олинган лиганднинг ИҚ спектри

3.10-жадвал

Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфатнинг эпитхлоргидрини ва формальдегид билан таъсирлашиши асосида олинган лигандларнинг ИҚ спектрларидаги ютилиш частоталари

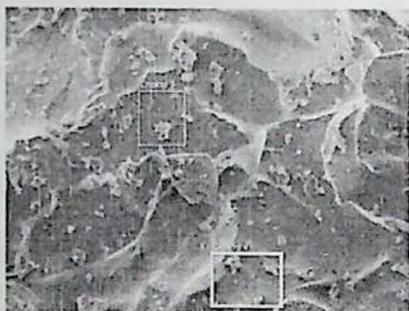
Моноэтанол-амин	КД2АЭДФ	КД2АЭДФ ва ЭХГ асосидаги лиганд (МФСЭ)	КД2АЭДФ ва формальдегид асосидаги лиганд (МФСФ)	Тебраниш таснифи
3358,3	3084	3324	3422	ν N-H
2942,58	2952	2963	2957	ν_s CH ₂
1572,23	1628	1614	1636	δ (CH ₂) δ (CN)
1483,43	1457	1454	1464	δ_{ns} CH ₂
1358,95	1367	1342	1370	δ_s CH ₂
1075,18	1074	1070	1074	ν C-O
	973	979	956	ν POC
871,15	895	830	903	ν C-C
	743	752	761	ν P-O
	625	665	690	ν P=S
	545	516	503	ν P-S

Формальдегиднинг калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат билан поликонденсация жараёни кимёвий ва ИҚ спектрал анализ натижалари (3.4-расм, 3.10-жадвалга қаранг) асосида қуйидаги кўринишда таклиф этилди:



3.1.2-§. Олинган сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг электрон микроскопик тадқиқоти ва ғовакли тавсифи

Полиэлектролитларнинг морфологик тузилишининг шаклланиш қонуниятларини ўрганишда тадқиқотчилар томонидан электрон микроскопик усуллардан фойдаланишга катта аҳамият берилмоқда. Полиэлектролитларнинг ғовакли тузилишининг ҳосил бўлиш механизми, асосан, инерт суюлтирувчи (ғовак ҳосил қилувчи) табиати ва реакция системдаги чокловчи агент миқдори билан аниқланади. Бунда полимерланишнинг дастлабки босқичларида полимер занжирининг ҳалқаланиши система морфологиясининг гомогенлигини оширишда асосий роль ўйнайди. Синтез қилинган сорбентларнинг морфологик тузилишини аниқлаш мақсадида уларнинг сканерловчи электрон-микроскопда олинган расмлари ўрганилди.



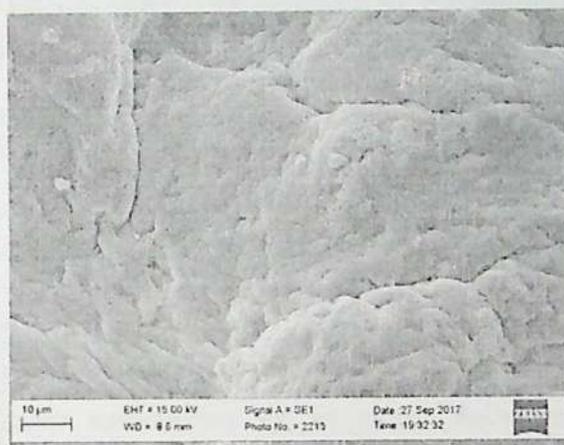
3.5-расм. L^2 нинг электрон микроскопик тасвири



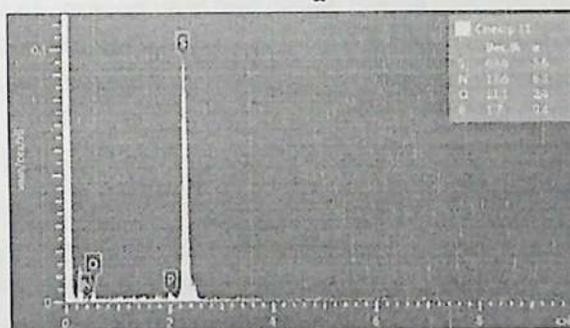
3.6-расм. L^2 нинг $Cu(II)$ билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг электрон микроскопик тасвири

L² ва унинг Cu (II) билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг элемент таҳлили натижалари

Элемент	Оғирлик, %	Сигма оғирлик, %	Оғирлик, %	Сигма оғирлик, %
	L ² - [C ₇ H ₁₂ N ₄ PO ₆] _n		[C ₇ H ₁₁ N ₄ PO ₆ CuCl] _n	
C	30,56	0,55	23,85	0,64
N	19,86	0,80	14,13	0,58
O	38,35	0,52	30,01	0,49
P	11,23	0,15	7,11	0,19
Cl	-	-	8,45	0,15
Cu	-	-	16,45	0,33
Сумма	100,00		100,00	

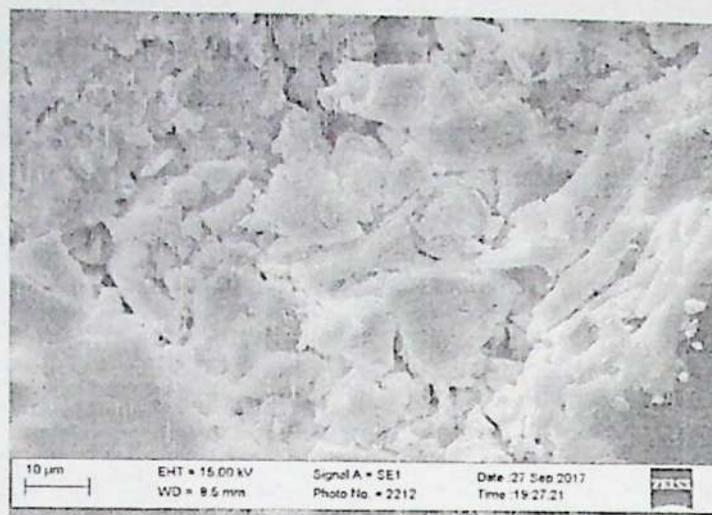


а

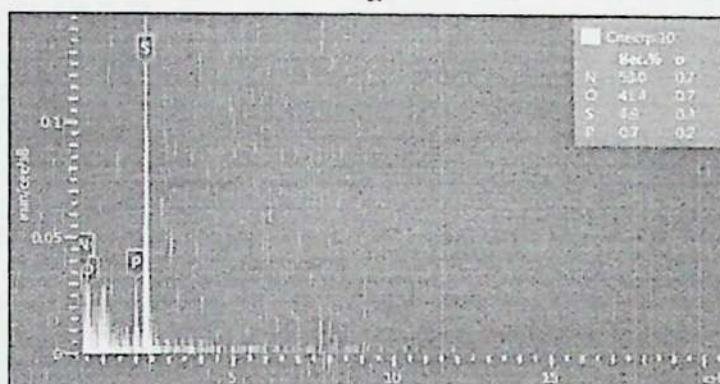


б

3.7-расм. L³ нинг сканерли электрон микроскопик тасвири ва таркибдаги элементлар миқдори, %



а



б

3.8-расм. МФСФ сорбенти сиртининг сканерли электрон микроскопик тасвири ва таркибидаги элементлар миқдори, %

3.12-жадвал

L^3 сиртининг сканерли электрон микроскоп ёрдамида бажарилган миқдорий элемент анализ параметрлари

Элемент	Чизик тип	Шартли концентрация	κ	Масса, %	Сигма масса, %	Эталон
N	К серия	0.00	0.00001	17.57	6.33	BN
O	К серия	0.00	0.00001	11.10	2.44	SiO ₂
P	К серия	0.00	0.00001	1.72	0.39	GaP
S	К серия	0.02	0.00020	69.61	5.65	FeS ₂
Сумма:				100.00		

**L⁴ сиртининг сканерли электрон микроскоп ёрдамида
бажарилган миқдорий элемент анализ параметрлари**

Элемент	Чизик типи	Шартли концентрация	κ	Масса, %	Сигма масса, %	Эталон
N	К серия	1.53	0.00273	52.99	0.67	BN
O	К серия	0.19	0.00063	41.39	0.71	SiO ₂
P	К серия	0.01	0.00005	0.70	0.15	GaP
S	К серия	0.04	0.00035	4.92	0.32	FeS ₂
Сумма:				100.00		

Юқорида келтирилган расмлардан кўриниб турибдики, олинган сорбентлар гел тузилишига эга бўлиб, уларнинг сиртида микроговаклар мавжуд. Маълумки, полимерлар тузилишидаги ўзига хосликларни ўрганиш мақсадида уларнинг сув буғини сорбциялаш қобилияти тадқиқ этилади. Сув буғи кўпчилик гидрофил функционал гуруҳли полимер материалларга нисбатан фаол сорбат ҳисобланади, шунингдек, сорбентларнинг ғоваклари ҳам сув буғини сорбциялашда маълум даражада роль ўйнайди.

3.9-расмда олинган сорбентларда сув буғи адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Бу расмда тасвирланган изотермадан кўриниб турибдики, ўрганилган сорбентлар намуналари етарлича юқори сорбцион қобилиятга эга ва кичик босим соҳасида ҳам сорбция катталиги юқори суръатда ўсган.

Сорбентларнинг солиштирма сиртини ҳисоблашда S-шаклдаги сорбция изотермаси учун хос бўлган БЭТ тенгламасидан фойдаланилди [129-132].

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{x \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{Cx_m} + \frac{C-1}{Cx_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

- Бу ерда: P -сорбент сиртидаги буғнинг мувозанат босими;
 P_0 – сорбатнинг берилган ҳароратдаги тўйинган буғ босими;
 x – сорбцияланган модда миқдори, г/г;
 x_m – мономер молекуляр қаватдаги модда миқдори, г/г;

C – молекулаларнинг тегишлича биринчи қават ва суюқликдаги яшаш вақтининг нисбатини ифодаловчи доимий катталиқ.

3.9-расмда ўрганилган сорбентлар учун $\frac{P}{x(P_0 - P)}$ нинг $\frac{P}{P_0}$ га боғлиқлик графиги тасвирланган.

Ушбу тенгламага мувофиқ, $\frac{P}{x(P_0 - P)}$ нинг $\frac{P}{P_0}$ га боғлиқлигини ифодаловчи тўғри чизикнинг оғиш бурчаги тангенсидан x_m ва C катталиқларни ҳисоблаш мумкин:

$$x_m = \frac{1}{S+i} \quad C = \frac{S+i}{i}$$

Солиштирма сирт $S_{\text{сол}}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) моноқават сифими билан куйидаги тенглама орқали боғланган:

$$S_{\text{сол}} = \frac{x_m}{M} N_A A_m \cdot 10^{-20}$$

Бу ерда: M – адсорбат молекуляр массаси;

N_A – Авогадро сони ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$);

A_m – адсорбат молекуласининг каттик жисм сиртига адсорбцияланганда тўлган моноқаватда эгаллайдиган кўндаланг кесим юзаси (А^2).

A_m куйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$A_m = 1,091 \cdot \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot 10^{16},$$

$$A_m(\text{H}_2\text{O}) = 10,51 \text{ А}^2$$

Бу ерда: M – сорбцияланадиган модданинг молекуляр массаси, г/моль;

ρ – сорбцияланадиган модданинг зичлиги, г/см 3 .

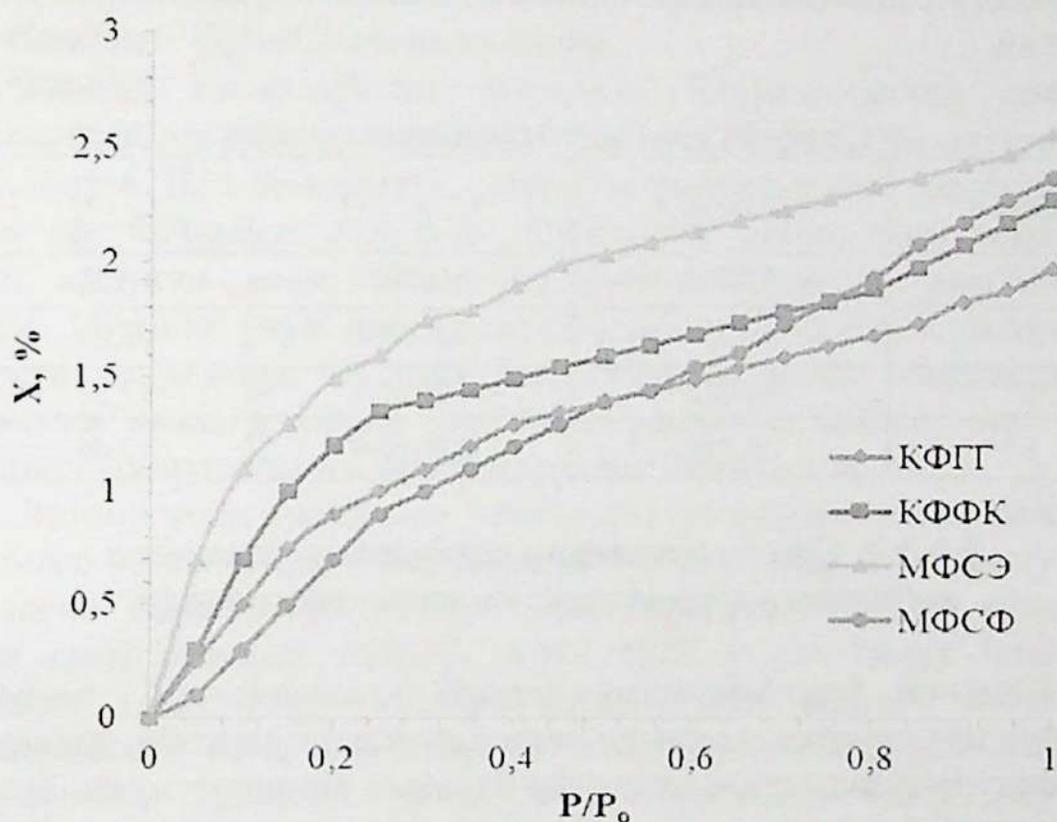
Говакларнинг умумий ҳажми W_0 (см 3 /г) куйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$W_0 = \frac{x_{\text{max}}}{\rho}$$

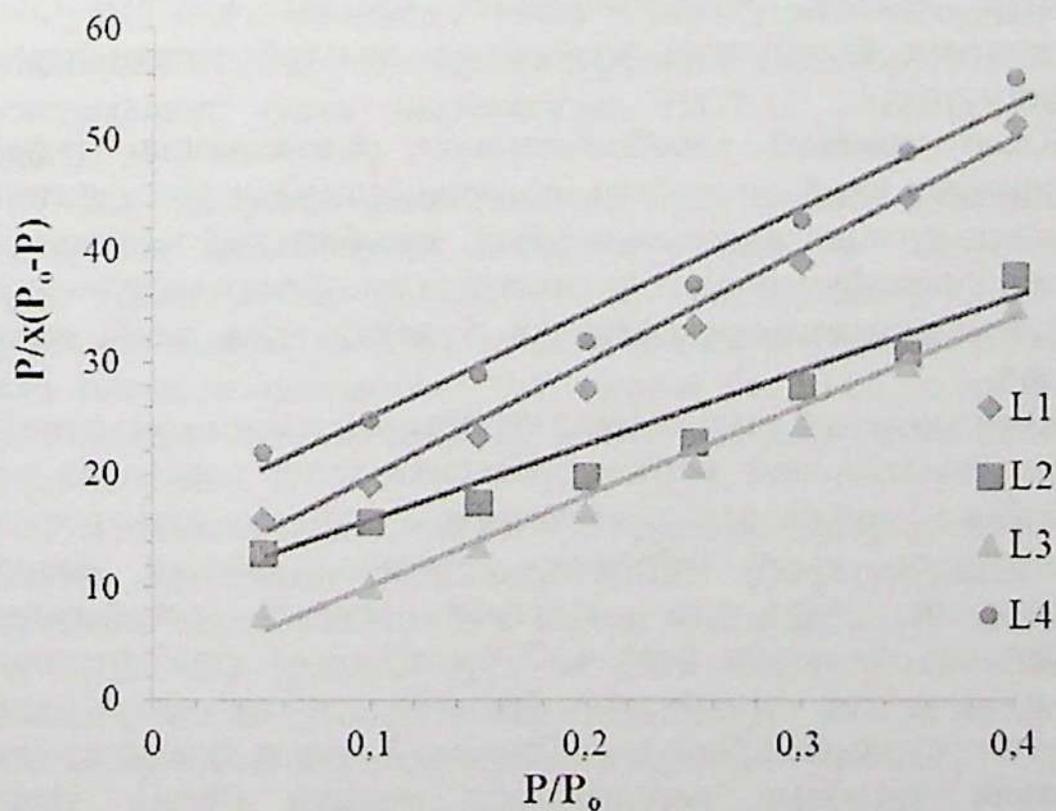
Бу ерда x_{max} – максимал сорбцияланган модда миқдори, г/г.

Говакларнинг ўртача ўлчами r_k (А) куйидагича аниқланади:

$$r_k = \frac{2W_0}{S_{\text{сол}}} \cdot 10^{-4}$$



3.9-расм. Синтез қилинган сорбентларда сув буғи сорбциясининг изотермалари



3.10-расм. Лигандлар намуналарида сув буғи адсорбциясининг чизиқли изотермалари

Олинган сорбентларнинг ғоваклик тавсифи куйидаги жадвалда берилган.

3.14-жадвал

Сорбентларнинг ғовакли тавсифи

Лиганд	$S_{\text{сол}} (\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1})$	$W_0 (\text{см}^3/\text{г})$	$r_k (\text{Å})$
L^1	9,2796	0,007833	16,88
L^2	9,7014	0,010036	20,69
L^3	11,072	0,009692	17,50
L^4	10,158	0,009697	19,09

3.1.3-§. Синтез қилинган сорбентлар реакция қобилиятларининг квант-кимёвий тавсифи

Кимёвий бирикмаларда “таркиб-тузилиш-хосса” тизимини ўрганиш натижасида комплекс бирикмаларнинг таркиби, хоссалари ва молекула тузилишини олдиндан башорат қилиш мумкин. Бундай маълумотлар танланган таркиб, хосса ва тузилишга эга бўлган комплекс бирикмалар синтез қилишга имкон беради. Комплекс бирикмаларни ҳосил бўлишининг назарий асослари ва уларни амалиётга қўллаш имкониятларини яратиш ҳозирги замон координацион бирикмалар кимёсининг долзарб муаммоларидан биридир.

Квант кимёвий ҳисоблашларнинг ривожланиши туфайли координацион кимё соҳасидаги ишларни олдиндан режалаштириш имконияти туғилди ва квант-кимёвий ҳисоблашлар натижаларига асосланиб, полифункционал лигандларда конкурент координацияга учрайдиган марказларни олдиндан башорат қила олиш имкони яратилди.

Квант кимёвий усулларнинг қўлланилиши натижаси сифатида электрон ҳолатларнинг зичлиги, реакцияларнинг потенциал сирти ва қайта гурухланиш тўсиқлари, турли спектроскопик катталикларни, яъни тебранма, электрон, рентген, ютилиш спектрларини, ядро ва электрон магнит резонансларни ҳисоблашлар имконини беради. Ҳозирда квант кимё модданинг атом ва электрон тузилишини ўрганишдаги энг арзон, қулай, универсал усуллардан бири ҳисобланади. Ҳозирда дунёда жуда кўп замонавий ҳисоблаш комплекслари мавжуд бўлиб, улардан

кўпчилигининг фойдаланиш имкони мавжуд. Бундай дастурларнинг энг таниқлиси *HyperChem* дастуридир.

Оралиқ металлларнинг комплекс бирикмаларини олишда кўлланилган лигандлар таркибида тўққизта (L^1 , L^4), ўн олти (L^2) ва саккизта (L^3) потенциал донор марказларининг мавжудлиги билан тавсифланади. Хар бир кўрсатилган донор атом комплекс ҳосил қилувчи атом билан координациялашувда рақобатдош бўлади. Шунинг учун лиганд молекуласидаги донор атомларнинг эффектив зарядлари ва электрон зичликларининг тақсимланиш табиатини квант кимёвий ҳисоблаш усуллари асосида энг фаол реакцион қобилиятга эга донор марказни аниқлаш керак.

Лиганд молекуласининг реакцион хусусиятини квант кимёвий ҳисоблаш Hyper Chem 8.01, Asselrys MS Modeling 3.0.1 дастурида чекланган Хартри-Фок (RHF) усули орқали, SCF-МО кўллаган ҳолда ярим эмпирик MNDO, AM1, PM3 усули билан Intel Pro Pentium 1.40 ГГц компьютерида ҳисобланди. Молекула геометриясини оптималлаштириш Polak-Ribiere (Conjugate gradient) алгоритмининг кўллаган ҳолда олиб борилди. Ушбу усуллар молекуланинг умумий энергиясини ва молекуляр орбиталларнинг электрон зичликларини, ҳамда ўрганилаётган молекуланинг геометрик оптимизациясини амалга ошириш имконини беради.

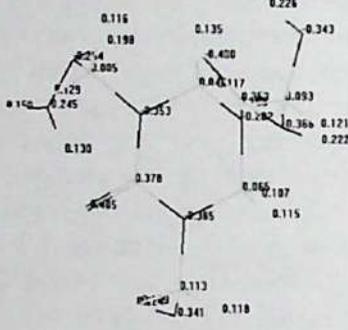
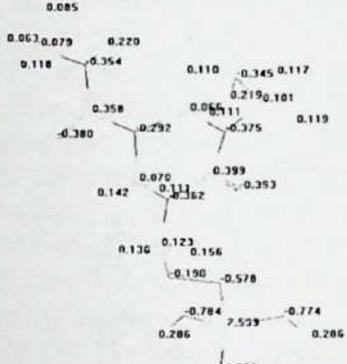
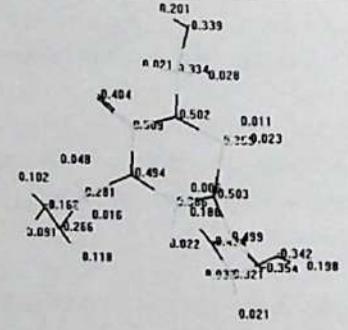
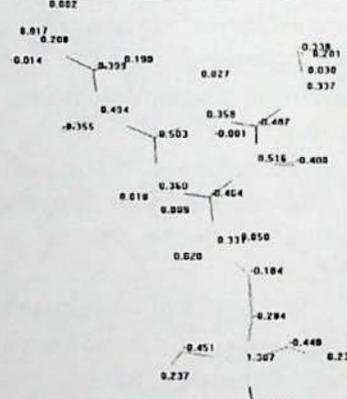
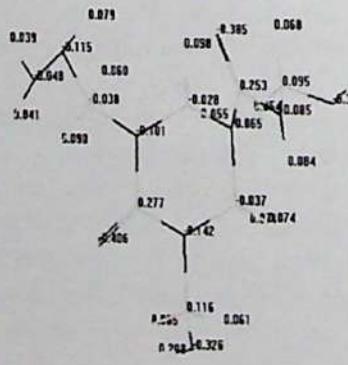
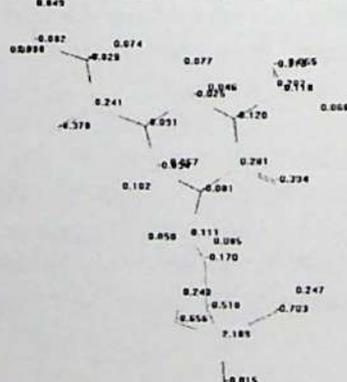
Мухим ҳисобланадиган электрон характеристикалардан бири бу Малликен бўйича атомлардаги эффектив зарядлар (CHARGES) ва системанинг тўлиқ энергиясидир (TOTAL ENERGY) (3.15-жадвал).

Учала танланган квант-кимёвий ҳисоблашлар натижаларига кўра, ҳулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, L^1 молекуласида манфий эффектив зарядининг юқори қийматлари C=O ва N-H гуруҳи кислород ва азот атомларида эканлиги ушбу атомларнинг металл билан координацион боғ орқали боғланиб, олти аъзоли хелат турдаги комплексларни ҳосил қилиши мумкинлигидан далолат беради.

L^2 молекуласидаги C=O ва N-H гуруҳлар донор атомларининг эффектив зарядлари юқорилиги ҳамда фосфогуруҳдаги POH водороднинг депротонланишга юқори мойиллиги (H атомидаги заряд 0,286 эВ) туфайли тўрт ва олти аъзоли ички комплекс бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин. Бунда тўрт аъзоли ҳалқа олти аъзоли ҳалқа билан мустаҳкамланиши мумкин.

3.15-жадвал

Лиганд молекулалари донор атомларидаги эффектив заряд тақсимооти

Ҳисоблаш усули	L^1	L^2
AM1	 <p>Diagram showing the charge distribution for the AM1 method at the L^1 level. The molecule is represented by a network of nodes and edges, with numerical values indicating the effective charge at each node. Key values include 0.116, 0.198, 0.226, 0.343, 0.400, 0.117, 0.893, 0.262, 0.282, 0.366, 0.121, 0.222, 0.130, 0.378, 0.465, 0.365, 0.107, 0.115, 0.113, 0.341, and 0.118.</p>	 <p>Diagram showing the charge distribution for the AM1 method at the L^2 level. Key values include 0.085, 0.063, 0.079, 0.220, 0.118, 0.354, 0.110, 0.345, 0.117, 0.219, 0.101, 0.055, 0.111, 0.375, 0.119, 0.358, 0.292, 0.399, 0.070, 0.142, 0.111, 0.362, 0.353, 0.130, 0.123, 0.156, 0.130, 0.578, 0.784, 7.553, 0.774, 0.286, and 1.093.</p>
MNDO	 <p>Diagram showing the charge distribution for the MNDO method at the L^1 level. Key values include 0.201, 0.339, 0.021, 0.334, 0.028, 0.404, 0.502, 0.011, 0.023, 0.509, 0.048, 0.494, 0.102, 0.281, 0.167, 0.016, 0.091, 0.266, 0.118, 0.022, 0.499, 0.342, 0.354, 0.198, 0.935, 0.321, and 0.021.</p>	 <p>Diagram showing the charge distribution for the MNDO method at the L^2 level. Key values include 0.002, 0.017, 0.208, 0.014, 0.339, 0.190, 0.027, 0.239, 0.030, 0.337, 0.027, 0.434, 0.358, 0.487, 0.027, 0.503, 0.001, 0.487, 0.516, 0.400, 0.018, 0.360, 0.464, 0.009, 0.319, 0.550, 0.020, 0.184, 0.284, 0.451, 1.307, 0.448, 0.236, 0.237, and 0.643.</p>
PM3	 <p>Diagram showing the charge distribution for the PM3 method at the L^1 level. Key values include 0.839, 0.079, 0.115, 0.060, 0.038, 0.038, 0.041, 0.041, 0.090, 0.101, 0.058, 0.385, 0.068, 0.253, 0.095, 0.308, 0.085, 0.085, 0.004, 0.277, 0.406, 0.142, 0.278, 0.074, 0.116, 0.061, 0.250, 0.326, and 0.702.</p>	 <p>Diagram showing the charge distribution for the PM3 method at the L^2 level. Key values include 0.049, 0.082, 0.028, 0.074, 0.077, 0.046, 0.291, 0.066, 0.241, 0.091, 0.120, 0.378, 0.567, 0.281, 0.374, 0.102, 0.081, 0.050, 0.111, 0.095, 0.170, 0.240, 0.510, 0.247, 0.703, 0.189, and 0.015.</p>

3.16-жадвал

Лиганд молекулаларидаги донор атомларнинг эффектив
заряди қийматлари

Атомлар	AMI, эВ	MNDO, эВ	PM3, эВ
L¹			
$\delta_q N^1_{(NH)}$	-0,254	-0,226	-0,115
$\delta_q N^2_{(NH)}$	-0,245	-0,162	-0,048
$\delta_q O^1_{(C=O)}$	-0,405	-0,404	-0,406
$\delta_q O^2_{(C=O)}$	-0,400	-0,354	-0,385
E	-3058.7 (kcal/mol)	-3075.5 (kcal/mol)	-3084.0(kcal/mol)
L²			
$\delta_q N_{(NH)}$	-0,354	-0,399	-0,029
$\delta_q O^1_{(POH)}$	-0,784	-0,451	-0,656
$\delta_q O^2_{(POH)}$	-0,774	-0,448	-0,703
$\delta_q O^1_{(C=O)}$	-0,393	-0,400	-0,394
$\delta_q O^2_{(C=O)}$	-0,380	-0,355	-0,378
E	-3303.9 (kcal/mol)	-3254.0 (kcal/mol)	-3326.4 (kcal/mol)
L³			
$\delta_q N^1_{(NH)}$	-0,356	-0,366	-0,069
$\delta_q N^2_{(NH)}$	-0,342	-0,332	-0,069
$\delta_q O^1_{(OH)}$	-0,322	-0,328	-0,311
$\delta_q O^2_{(OH)}$	-0,325	-0,315	-0,317
$\delta_q S^1_{(P=S)}$	-0,383	-0,386	-0,634
$\delta_q S^2_{(PSH)}$	-0,053	-0,052	-0,280
E	-3858,7 (kcal/mol)	-3873,7 (kcal/mol)	-3884,4 (kcal/mol)
L⁴			
$\delta_q O^1_{(P-O)}$	-0,669	-0,443	-0,592
$\delta_q O^2_{(P-O)}$	-0,641	-0,423	-0,563
$\delta_q O^3_{(P-O')}$	-0,639	-0,422	-0,545
$\delta_q O^4_{(P-O)}$	-0,679	-0,443	-0,552
$\delta_q S^1_{(P=S)}$	-0,953	-0,482	-0,577
$\delta_q S^2_{(P=S)}$	-1,036	-0,482	-0,641
$\delta_q S^1_{(PSH)}$	-0,618	-0,302	-0,283
$\delta_q S^2_{(PSH)}$	-0,718	-0,301	-0,298
E	-4864,1 (kcal/mol)	-4823,5 (kcal/mol)	-4896,8 (kcal/mol)

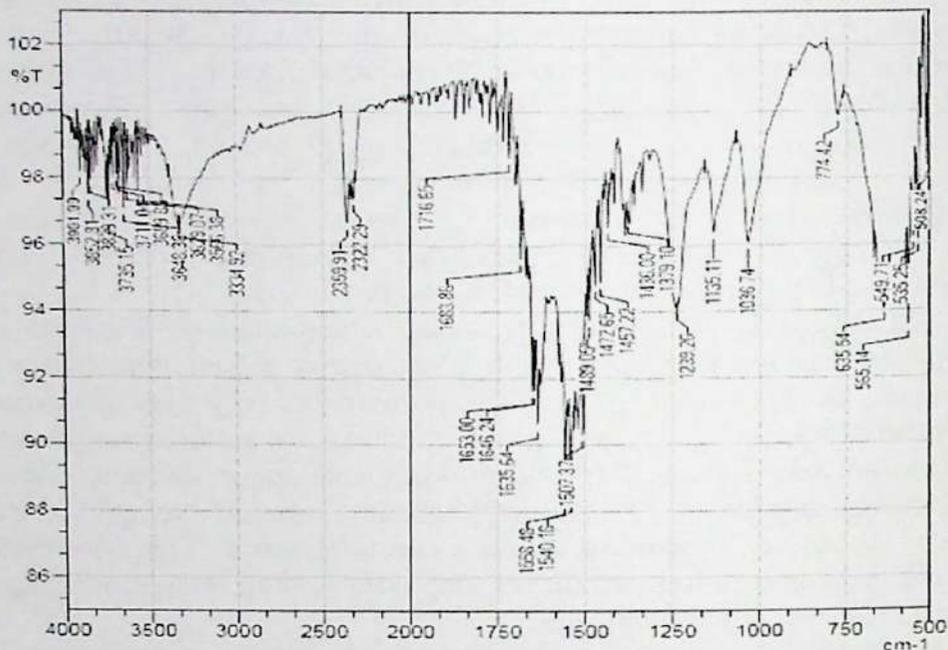
L^3 лиганд молекуласи таркибида 8 та донор маркази бўлишига карамай эффектив заряднинг тақсимланишига кўра, бидентатликни намоён қилиши мумкинлиги тўғрисида донор атомлардаги эффектив зарядларнинг қийматлари далолат бермоқда (3.16-жадвал). Бунга кўра, металл атоми лиганд таркибидаги дитиофосфат гуруҳидаги $P=S$ нинг олтингугурт атоми ва $P-S-N$ гуруҳидаги водород атомининг депротонланиши ҳисобига олтингугурт атоми билан бидентат боғланиши орқали ички комплекс бирикма ҳосил қилиши мумкин.

Сорбент L^4 металл атоми билан таркибидаги $P=S$ ва $P-S-N$ гуруҳлари донор атомлари билан боғланиш ҳосил қилиши мумкин (жадвал 1). Бунда $S-N$ гуруҳи депротонланишга учраб (N атоми эффектив заряди 1,209 эВ) олтингугурт атоми металл атоми билан боғланиш ҳосил қилади. L^4 лиганд комплекс ҳосил қилувчи билан таркибидаги олтингугурт атомлари орқали боғланиб, хелат турдаги ички комплекс бирикмани ҳосил қилиши мумкин. Ушбу назарий хулосалар олинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрлари таҳлили асосида текширилади.

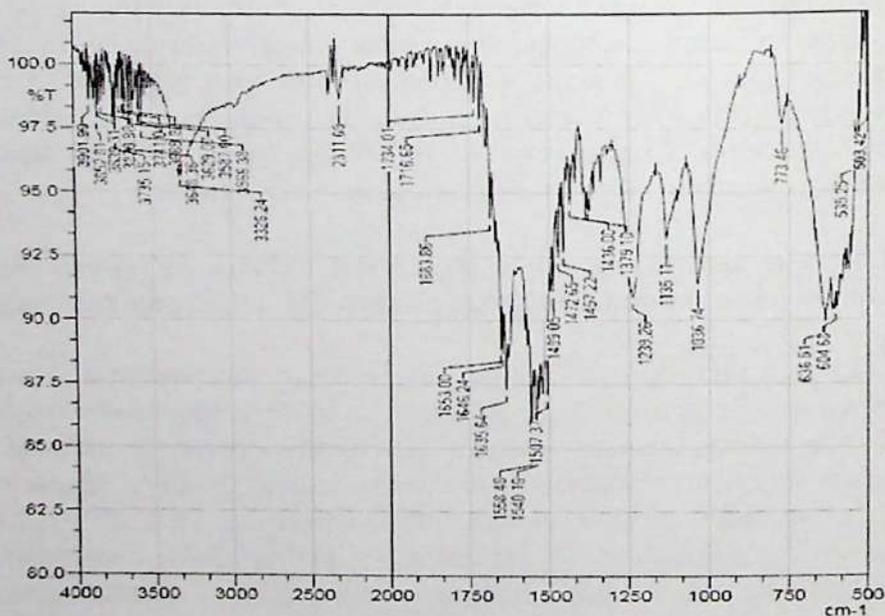
Синтез қилинган сорбентларнинг электрон тузилиши, геометрик ва энергетик тавсифларини MNDO, AM1 ва PM3 ярим эмпирик квант кимёвий усуллари орқали олинган ҳисоблаш натижалари ва лигандлар молекулаларининг заряд назорати асосидаги моделлашни қўлланилишидан олинган натижалар лиганд молекулаларининг реакцион қобилиятини ҳисоблашда ҳамда полифункционал полидентатли лигандлар координациялашувининг рақобатдош донор марказларини ўрганишда ярим эмпирик квант-кимёвий усулларни қўллаш мумкинлигини кўрсатмоқда.

3.1.4-§. Сорбентларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан координацион бирикмаларининг ИҚ спектрал тадқиқоти

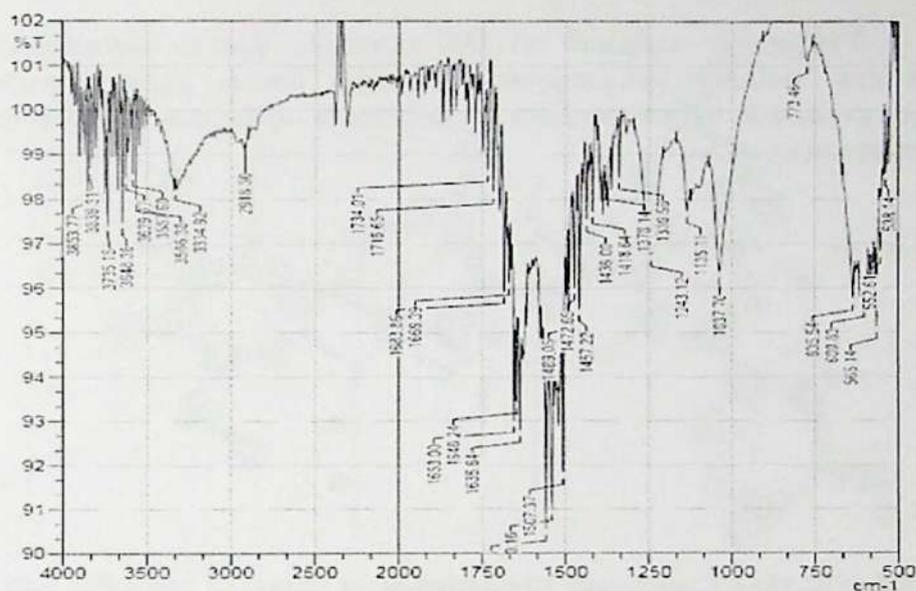
L^1 лигандининг тузилиши 3.1-бобда келтирилган бўлиб, лиганд таркибидаги фаол функционал гидразогуруҳи аминогуруҳга нисбатан кучсиз асосли хоссага эга бўлиб, кучсиз ишқорий ва нейтрал муҳитда металлларга нисбатан қайтарувчилик хоссасини намоён қилиши адабиётлардан [154; 59-65-б., 155; 869-872-б.] маълум. Эритма муҳитининг $pH=3,4-3,7$ қийматида гидразогуруҳининг протонлашиши лиганднинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш натижасида маълум бўлди.



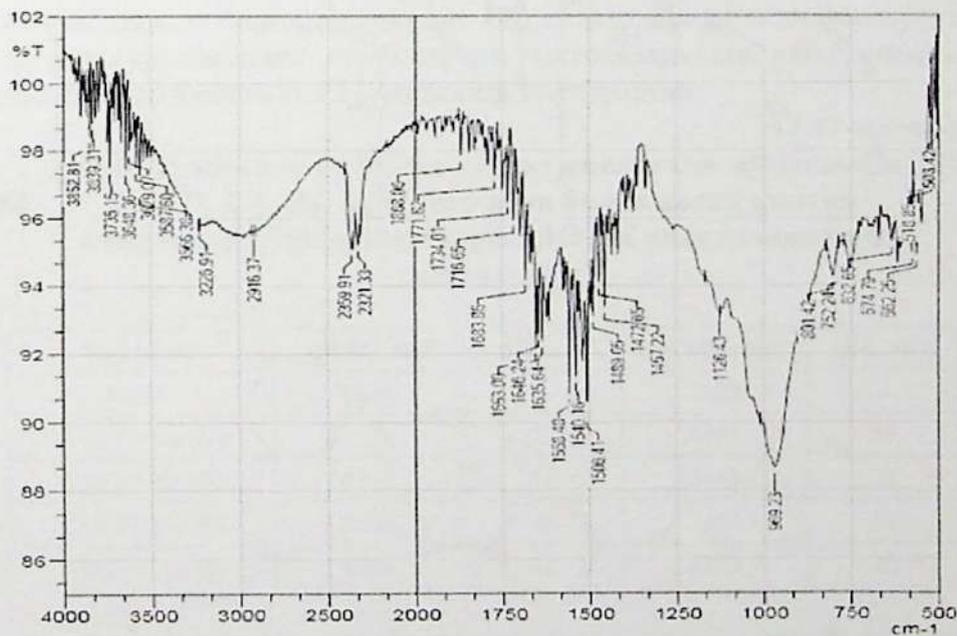
3.11-расм. L¹ нинг ИҚ спектри



3.12-расм. Ag (I) нинг L¹ билан координацион бирикмасининг ИҚ спектри

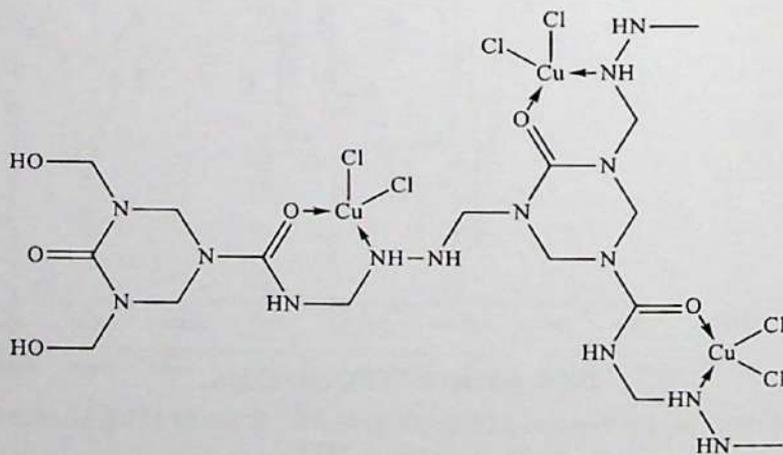
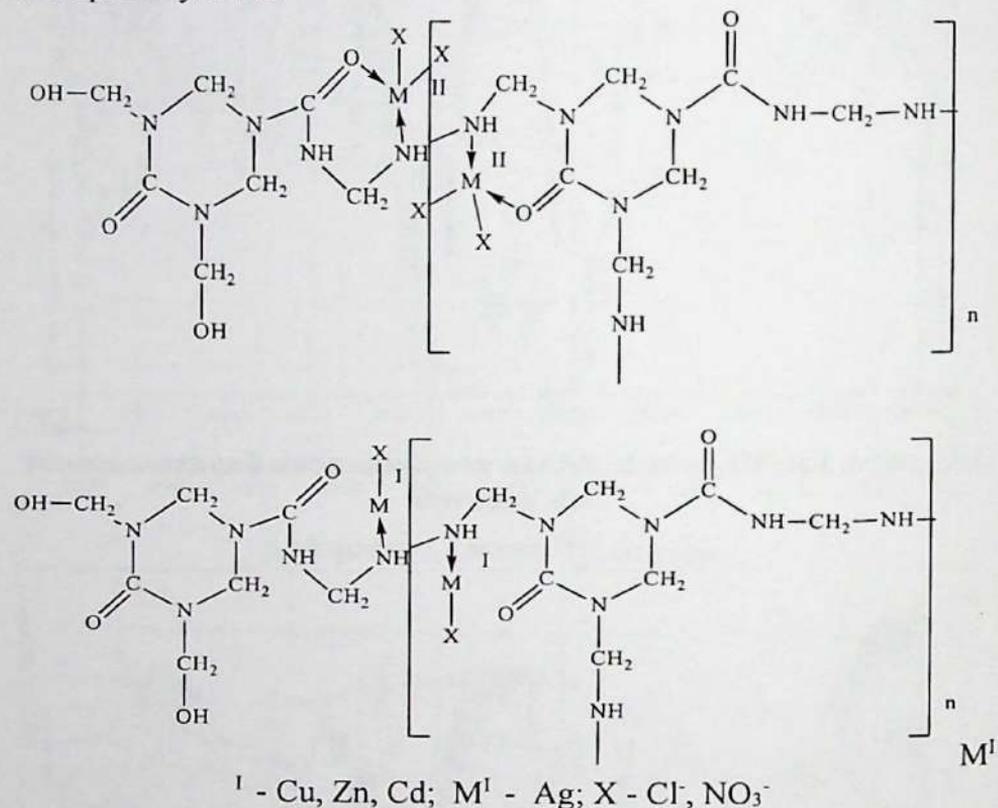


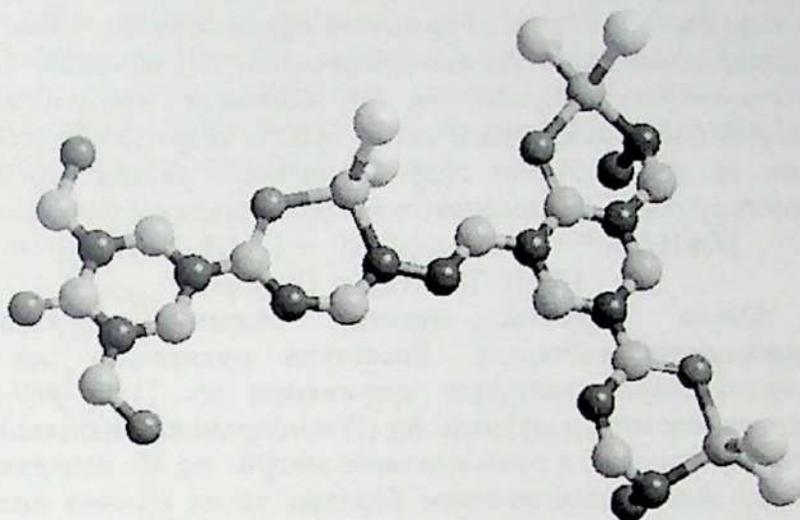
3.13-расм. Cu (II) нинг L¹ билан координацион бирикмасининг ИҚ спектри



3.14-расм. L² ИҚ спектри.

Ўтказилган кимёвий ва ИҚ спектрал анализ натижалари асосида металллар ионларининг лиганд билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг тузилишини қуйидаги кўринишда келтириш мумкин:





Мис (II) нинг L^1 билан координацион бирикмасининг тузилиши ва шар-стерженли модели

L^1 лигандининг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан координацион бирикмаларининг ИҚ спектрларидаги гидразогурух ва кетогурухларнинг нур ютилиш частоталаридаги кайд этилган силжишлар куйидаги 3.17-жадвалда келтирилган.

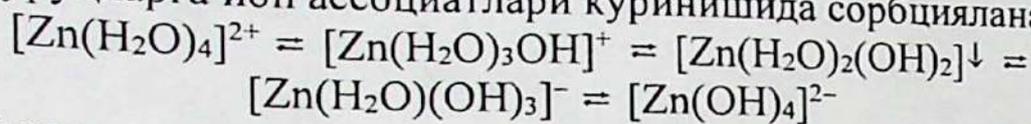
3.17-жадвал

КФГГ лиганди ва унинг кучсиз кислотали мухитда Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ИҚ спектрларидаги силжишлар

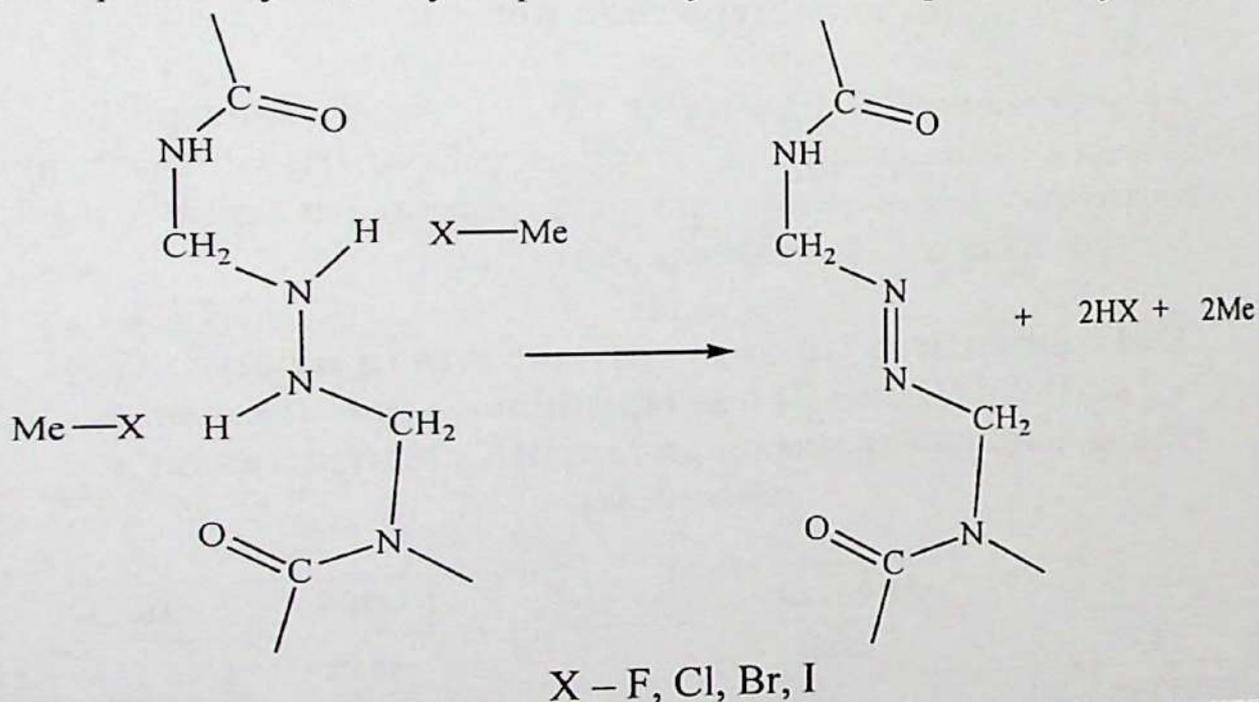
Бирикма	$\nu(N-N)$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$\nu(C=O)$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}
КФГГ	1550	-	1639	-
КФГГ+ Cu (II)	1528	22	1614	25
КФГГ+ Zn (II)	1513	37	1612	27
КФГГ+ Cd (II)	1502	48	1607	32
КФГГ+ Ag (I)	1509	41	1619	20

Эрима мухити кислоталикдан ишқорийликка ўтиб бориши билан Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг сорбцияси сезилари даражада камайиши кузатилган. Бу ҳолатни металллар координацион бирикмаларининг ишқорий мухитда парчаланиши ва

тегишли гидроксидлар ҳосил қилиб чўкиши билан тушунтириш мумкин. Бирок, муҳит ишқорийлиги ортиб бориши билан, бошқа металллар ионларидан фарқли равишда, Zn (II) ионининг сорбция даражаси ортади. Чунки, Zn (II) ионининг аквакомплекслари ишқорий муҳитда қуйидаги схема бўйича гидросокомплексларга ўтади ва ҳосил бўлган гидросокомплекс лиганд таркибидаги аминогурӯҳларга ион ассоциатлари кўринишида сорбцияланади.



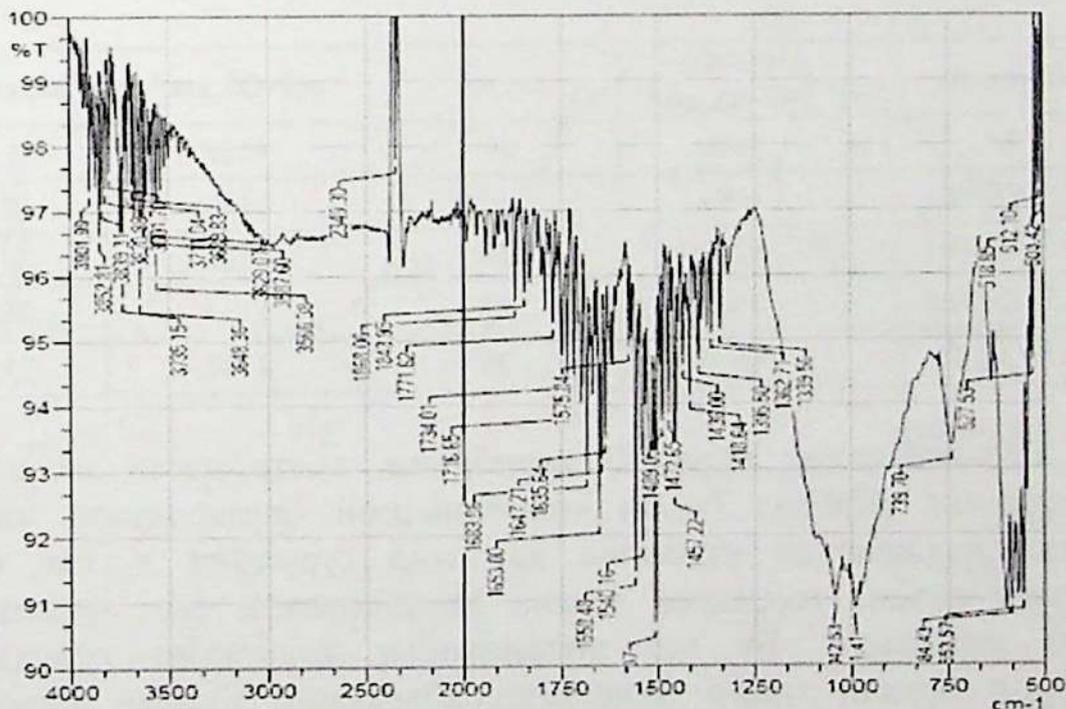
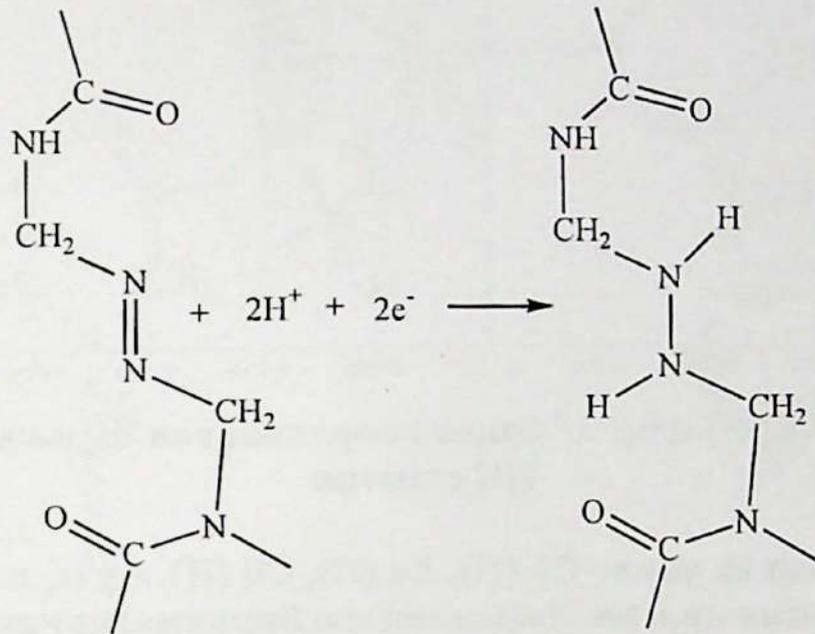
Кучли ишқорий муҳитда гидразонлар кислотали бирикмаларни қайтаради. Кислотали муҳитларда эса кучли оксидловчиларни қайтариш хусусиятига эга [155; 869-872-б.]. Масалан, кислотали муҳитда Ag (I) ионларининг сорбцияси бошқа металллар ионларига нисбатан анча юқори. Ag (I) ионлари КФГТ лиганди билан координацион бирикма ҳосил қилиши билан бир вақтнинг ўзида лиганд фазасига қисман эркин кумуш металлгача қайтарилиб чўкади. Бу жараённи қуйидагича ифодалаш мумкин:



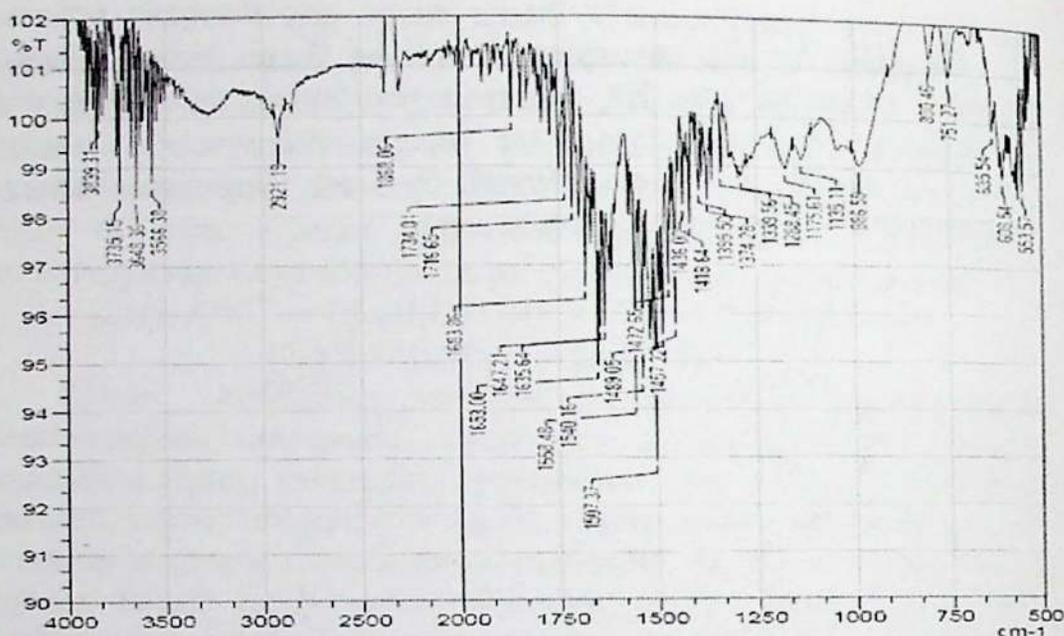
Шу билан бирга, оксидланган гидразонлар кислотали муҳитда эритмадаги кучли қайтарувчилар иштирокида яна протонлашади. Шунга кўра, L¹ лигандининг оксидланиш-қайтарилиш хоссалари ушбу жараён иштирокида борадиган концентрлаш усулларида мазкур лиганддан фойдаланиш имконини беради.

L² лигандининг тузилиши 3.1-бобда келтирилган бўлиб, лиганд таркибидаги фаол функционал фосфогурӯҳи кислотали хоссага эга. Эритма муҳитининг рН=4-6 қийматида фосфогурӯҳ протонлари ва лиганд таркибидаги аминогурӯҳ ҳисобига Cu (II), Zn

(II), Cd (II), Ag (I) ионларининг лиганд билан координацион бирикма ҳосил қилиши ИҚ спектрал усул ёрдамида исботланди. Лиганддаги карбонил гуруҳнинг валент тебранишлар чизиғи 1640 cm^{-1} соҳада жойлашган бўлиб, бу амид гуруҳининг валент тебранишига боғлиқ холда юзага келади.



3.15-расм. Cu (II) нинг L^2 билан координацион бирикмасининг ИҚ спектри



3.16-расм. Ag (I) нинг L^2 билан координацион бирикмасининг ИҚ спектри

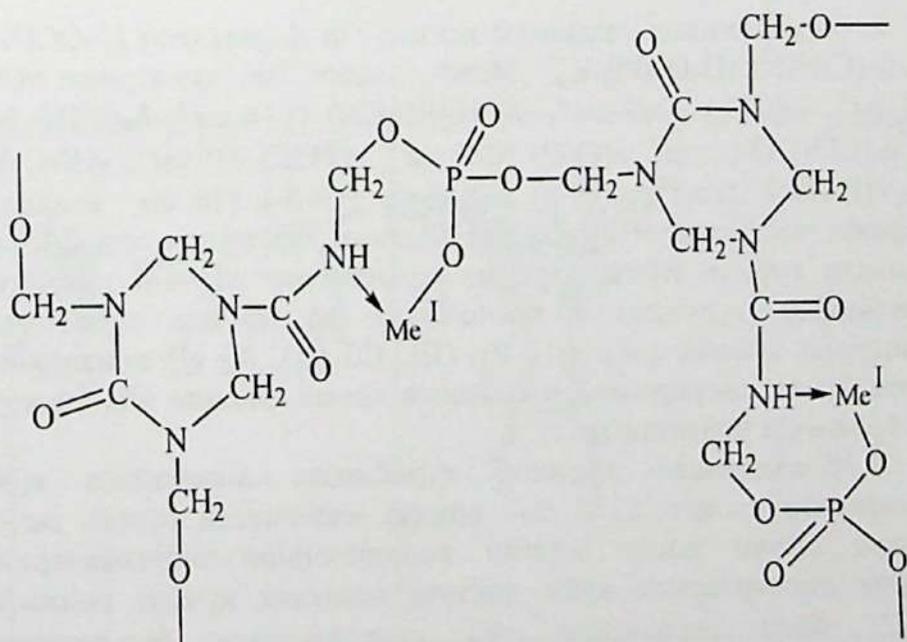
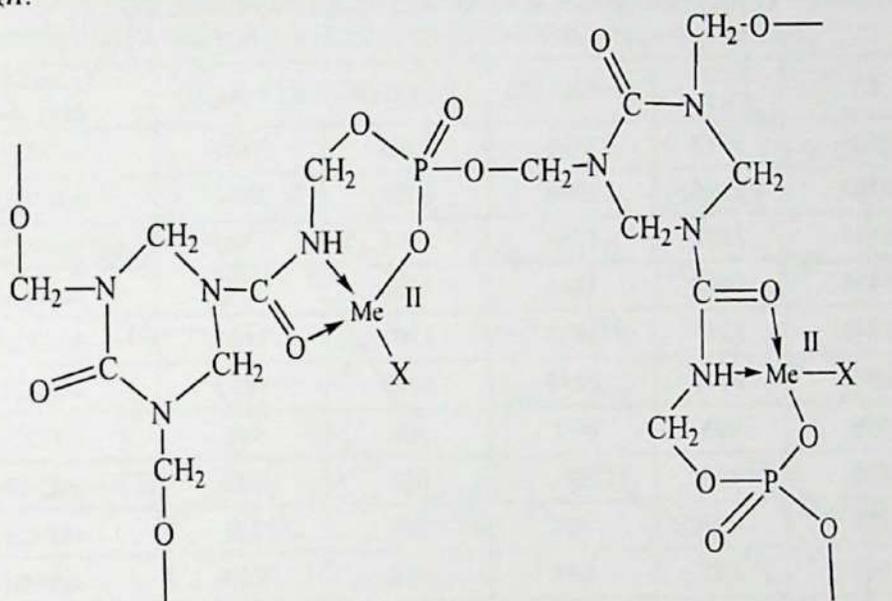
3.18-жадвал

L^2 лиганди ва унинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ИҚ спектрларидаги силжишлар

Бирикма	$\nu(C=O)$ $\nu(C-N)$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$\nu(P-O)$, cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}
L^2	1640	-	1119	-
$L^2 + Cu(II)$	1603	37	1135	16
$L^2 + Zn(II)$	1582	58	1146	27
$L^2 + Cd(II)$	1595	45	1139	20
$L^2 + Ag(I)$	1614	26	1142	23

3.18-жадвалдан кўришиб турибдики, келтирилган металллар ионларининг сорбент билан координацион бирикмалари ҳосил бўлиши натижасида карбонил ва амид гуруҳини тутган C-N боғининг валент тебраниш чизиғи интенсивлиги паст частотали соҳага силжийди. Бу эса координация карбоксил гуруҳдаги кислород орқали содир бўлишини кўрсатади. Бундан кўришиб турибдики, лиганддаги амид ва карбонил гуруҳлари металл ионининг координацияланишини таъминлайди, бунда тўрт аъзоли ҳамда олти аъзоли иккита хелат халқа ҳосил бўлади.

Сорбция натижасида олинган координацион бирикманнинг тузилиши ўтказилган тадқиқотлар асосида қуйидагича таклиф этилди:



M^{II} - Cu, Zn, Cd; M^I - Ag; X - Cl⁻, NO₃⁻

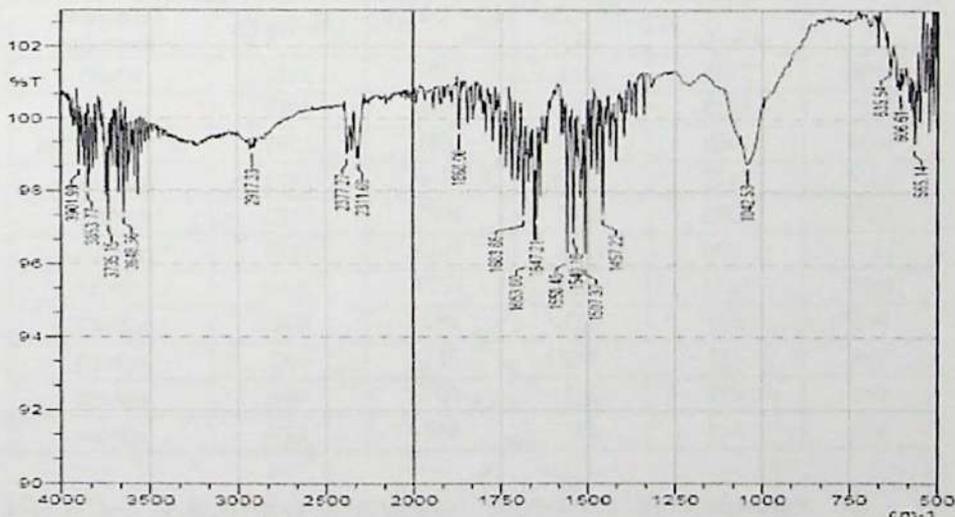
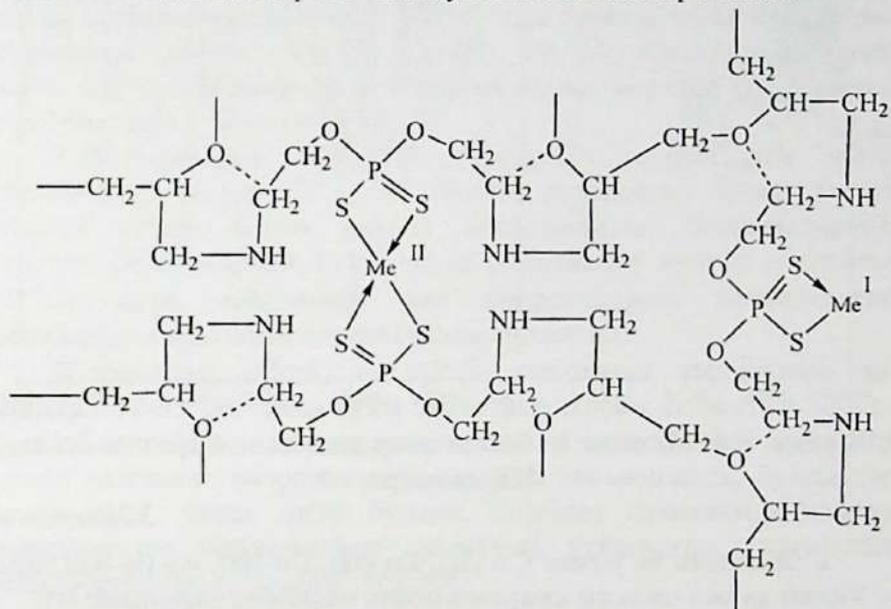
L³ лиганди ва унинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг ИҚ спектрларидаги ютилиш частоталари, см⁻¹

L ³	L ³ + Cu (II)	L ³ + Zn (II)	L ³ + Cd (II)	L ³ + Ag (I)	Тебраниш таснифи
3324	3312	3308	3305	3307	$\nu(\text{NH})$
2963	2965	2968	2959	2956	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1614	1578	1581	1596	1588	$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CN})$
1454	1462	1465	1469	1453	$\delta_{as}(\text{CH}_2)$
1342	1348	1345	1347	1351	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1070	1074	1079	1075	1072	$\nu(\text{C-O})$
979	985	992	986	991	$\nu(\text{POC})$
830	833	835	831	836	$\nu(\text{C-C})$
752	790	784	788	773	$\nu(\text{P-O})$
665	635	642	638	629	$\nu(\text{P=S})$
516	492	490	501	487	$\nu(\text{P-S-})$

L³ лиганднинг тахминий молекуляр формуласи $[(-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2(\text{ClH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2\text{K})_n]$ бўлиб, унинг ИҚ спектрида $\nu(\text{NH})$ 3324 см⁻¹, $\nu_s(\text{CH}_2)$ 2963 см⁻¹, $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CN})$ 1614 см⁻¹, $\delta_{as}(\text{CH}_2)$ 1454 см⁻¹, $\delta_s(\text{CH}_2)$ 1342 см⁻¹, $\nu(\text{C-O})$ 1070 см⁻¹, $\nu(\text{POC})$ 979 см⁻¹, $\nu(\text{C-C})$ 830 см⁻¹, $\nu(\text{P-O})$ 752 см⁻¹, $\nu(\text{P=S})$ 665 см⁻¹, $\nu(\text{P-S-})$ 516 см⁻¹ соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди. Лиганд таркибида дитиофосфат кислотали гуруҳи бўлиб, эритма муҳитининг рН=4-6 қийматида дитиофосфат гуруҳининг протонлари ва лиганд таркибидаги аминогуруҳ ҳисобига Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг лиганд билан координацион бирикма ҳосил қилиши ИҚ спектрал усул ёрдамида исботланди.

3.19-жадвалдан кўриниб турибдики, лиганддаги $\nu(\text{NH})$ тебранишлар чизиги 3324 см⁻¹ соҳада жойлашган бўлиб, металл ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг ютилиш спектрларида қуйи частота соҳасига кучсиз силжиган. $\nu(\text{POC})$ боғи тебраниши эса координацион бирикмаларда лиганддагига нисбатан 7-12 см⁻¹ частотага юқори соҳага силжиган. Шунингдек, $\nu(\text{P=S})$ ва $\nu(\text{P-S-})$ тебраниш частоталари ҳам нисбатан қуйи соҳага силжиган. Бундан кўриниб турибдики, лиганддаги

дитиофосфат гурухлари металл ионининг координациялиниши таъминлайди, бунда тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил бўлади. Сорбция натижасида олинган координацион бирикманинг тузилиши ўтказилган тадқиқотлар асосида қуйидагича тақлиф этилди:



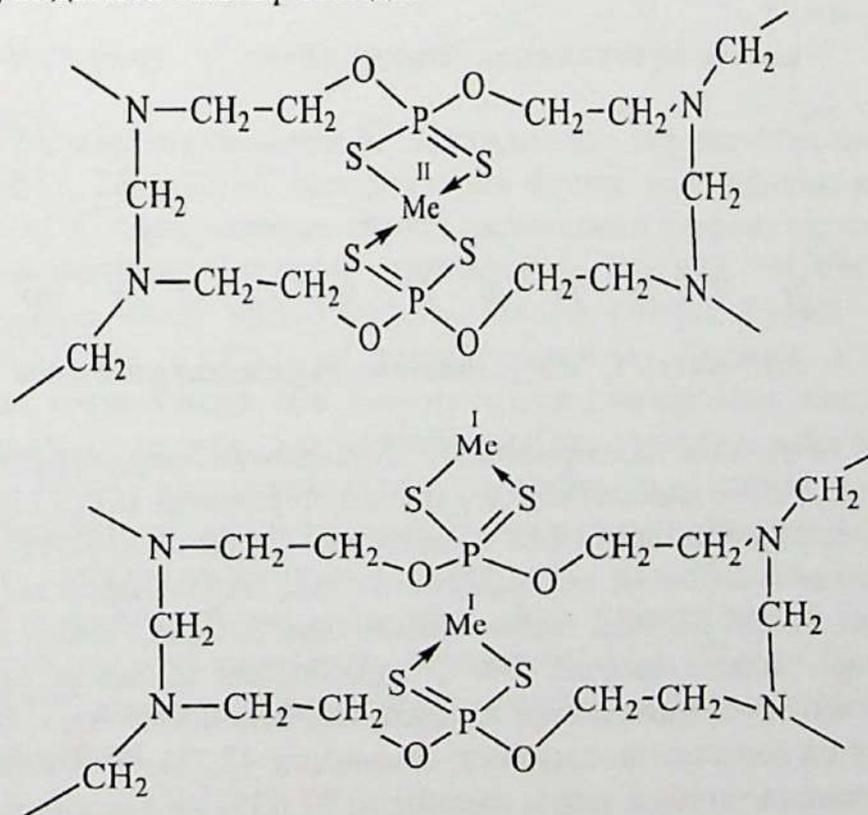
3.17-расм. L³ ИҚ спектри

$\delta_s(\text{CH}_2)$ 1370 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1170 cm^{-1} , $\nu(\text{POC})$ 1029 cm^{-1} , $\nu(\text{C-C})$ 895 cm^{-1} , $\nu(\text{P-O})$ 728 cm^{-1} , $\nu(\text{P=S})$ 684 cm^{-1} , $\nu(\text{P-S-})$ 468 cm^{-1} соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди.

Лиганд таркибида дитиофосфат кислотали гуруҳи бўлиб, эритма муҳитининг $\text{pH}=3,5-6$ қийматида дитиофосфат гуруҳининг протонлари ҳисобига Cu (II) , Zn (II) , Cd (II) , Ag (I) ионларининг лиганд билан координацион бирикма ҳосил қилиши ИҚ спектрал усул ёрдамида исботланди.

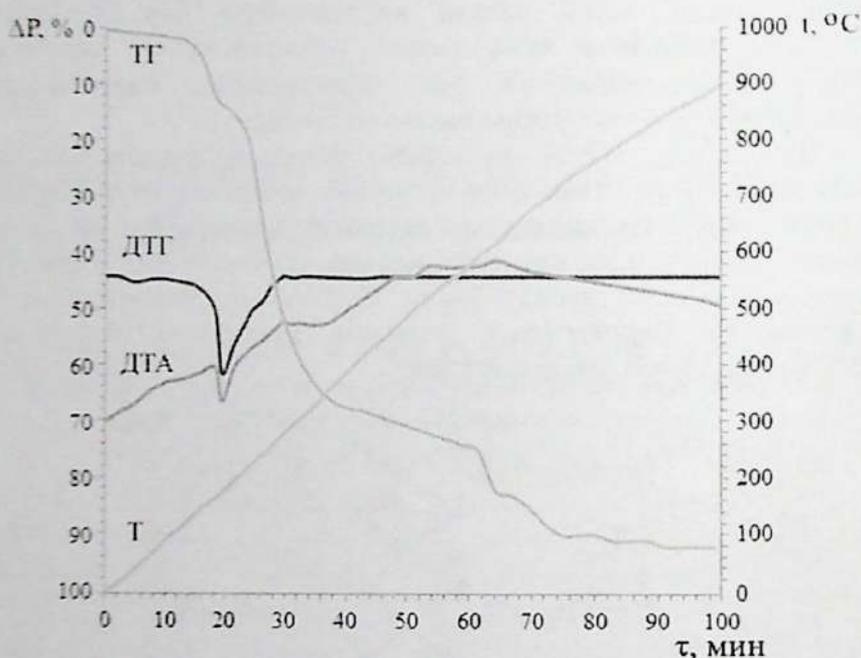
3.20-жадвалдан кўришиб турибдики, лиганддаги $\nu(\text{NH})$ тебранишлар чизиғи 3296 cm^{-1} соҳада жойлашган бўлиб, металл ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг ютилиш спектрларида қуйи частота соҳасига кучсиз силжиган. $\nu(\text{POC})$ боғи тебраниши эса координацион бирикмаларда лиганддагига нисбатан юқори соҳага силжиган.

Шунингдек, $\nu(\text{P=S})$ ва $\nu(\text{P-S-})$ тебраниш частоталари ҳам нисбатан 12-33 cm^{-1} гача қуйи частотали соҳага силжиган. Бундан кўришиб турибдики, лиганддаги амина ва дитиофосфат гуруҳлари металл ионининг координацияланишини таъминлайди, бунда тўрт аъзоли хелат ҳалқа ҳосил бўлади. Сорбция натижасида олинган координацион бирикманинг тузилиши ўтказилган тадқиқотлар асосида қуйидагича таклиф этилди:



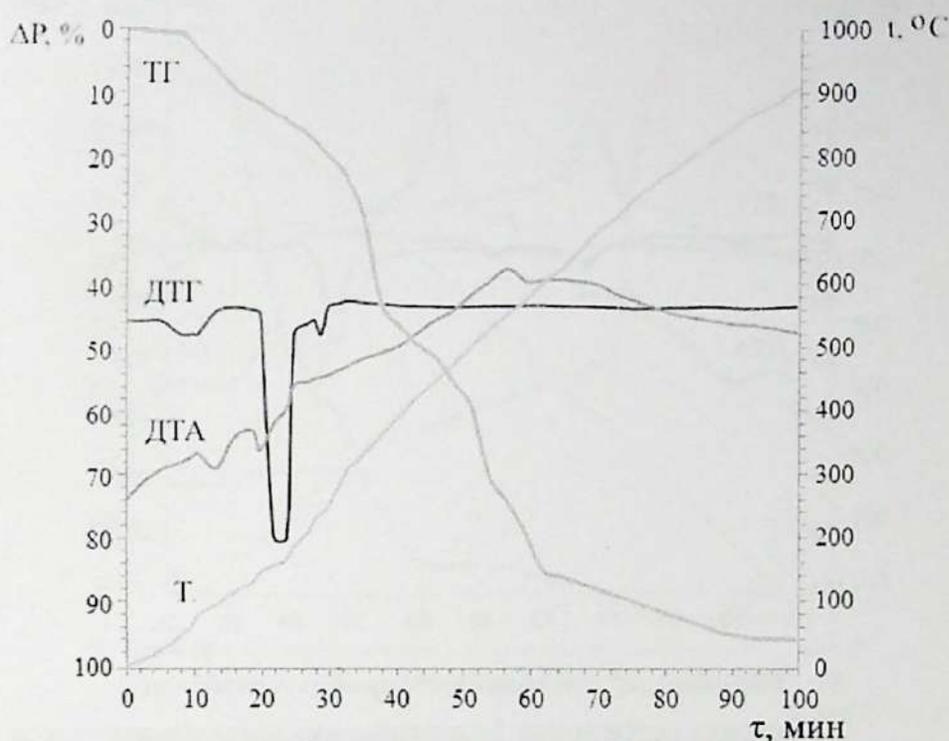
3.1.5. Сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг термик тавсифи

Сорбентларнинг термик турғунлигини ўрганиш бўйича тажрибада олинган ва [123; 533-537-б., 124; 157-165-б., 125; 6-11-б.] адабиётлардаги маълумотлар асосида лигандларни қиздириш жараёнида бирикмалар тузилишининг деструкцияси натижасида масса ўзгариши билан кузатиладиган турли экзотермик ва эндотермик иссиқлик эффектлари дериватографик анализ натижалари асосида таҳлил қилинди.



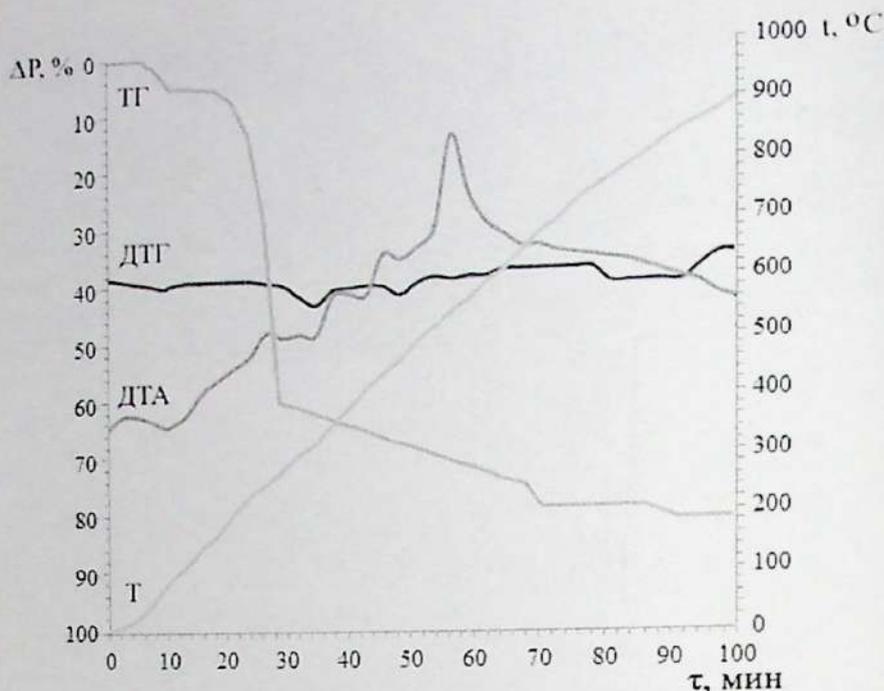
3.18-расм. L^1 лигандининг дериватограммаси

3.18-расмда келтирилган L^1 лигандининг дериватограммасида 103, 260, 790°C ҳароратларда учта эндотермик ва 178, 235, 275, 315, 623°C ҳароратларда бешта экзотермик эффект кузатилди. 103°C ҳароратдаги биринчи эндоэффект лиганд таркибидаги гигроскопик сувнинг чиқиб кетиши билан боғлиқ бўлиб, бунда масса камайиши 1,5% ни ташкил қилган. 260°C ҳароратдаги иккинчи эндоэффект табиатига кўра, лиганднинг юмшаб, парчаланиши билан боғлиқ. Бу ҳароратда лиганд массасининг камайиши 43,7%. 60-900°C ҳарорат диапазонида умумий масса камайиши 91,03% ни ташкил қилган.



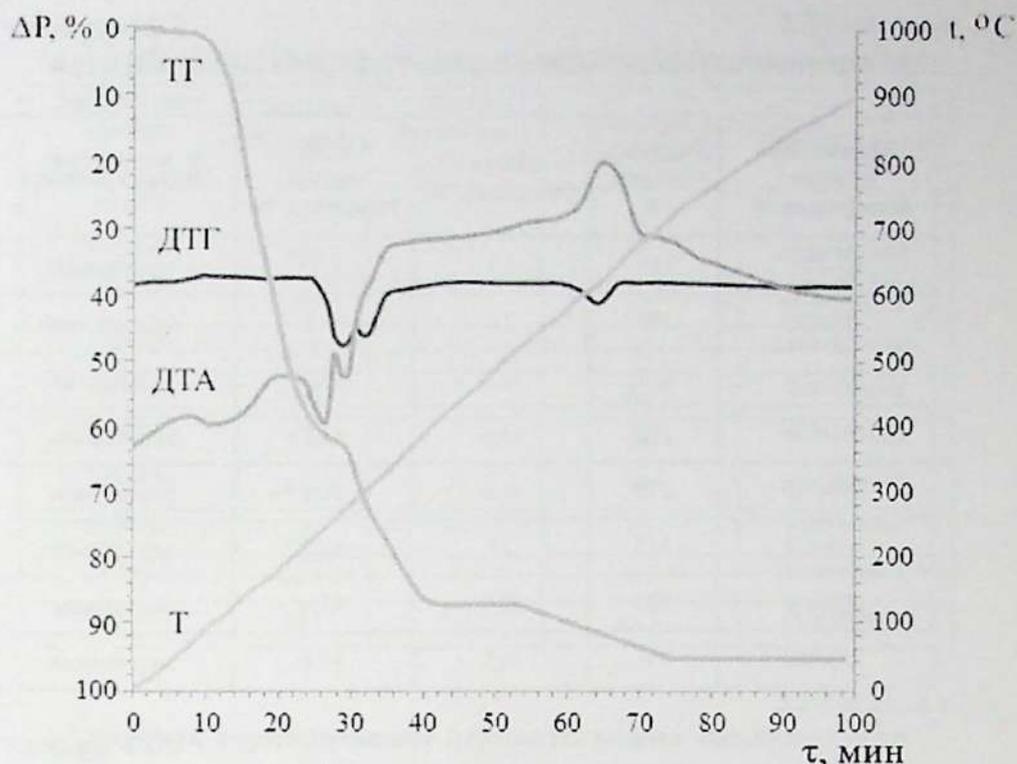
3.19-расм. L^2 лигандининг дериватограммаси

3.19-расмда келтирилган L^2 лигандининг дериватограммасида 130, 190, 217, 280, 770°C ҳароратларда бешта эндотермик ва 293, 380, 514, 625°C ҳароратларда тўртта экзотермик эффе́кт кузатилади. 130°C ҳароратдаги биринчи эндоэффе́кт лиганд таркибидаги гигроскопик сувнинг чиқиб кетиши билан боғлиқ бўлиб, бунда масса камайиши 10,8% ни ташкил қилган. Бундан кўриниб турибдики, гигроскопик сув молекулалари лиганднинг кислотали гуруҳлари билан гидрат ҳосил қилиб, нисбатан кучлироқ боғланган. 190, 217, 280°C ҳароратлардаги эндоэффе́ктлар табиатига кўра лиганд таркибидаги сув, яъни аминогуруҳларни протонлаштиришда қатнашган ҳамда гидрофосфат гуруҳлар таркибидан сувнинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ. Бу ҳароратларда лиганд массасининг умумий камайиши, тегишлича, 16,3; 17,5 ва 22,7% га тенг. 60-900°C ҳарорат диапазонида умумий масса камайиши 95,8% ни ташкил қилган.



3.20-расм. L^3 лигандининг дериватограммаси

3.20-расмда келтирилган L^3 лигандининг дериватограммасида 98, 163, 195°C ҳароратларда учта эндотермик ва 285, 305, 370, 430, 565, 607°C ҳароратларда олти та экзотермик эффект кузатилди. 98°C ҳароратдаги биринчи эндоэффект лиганд таркибидаги гигроскопик сувнинг чиқиб кетиши билан боғлиқ бўлиб, бунда масса камайиши 5,5% ни ташкил қилган. 163 ва 195°C ҳароратлардаги эндоэффектлар табиатига кўра лиганд таркибидаги сув, яъни аминогрухларни протонлаштиришда қатнашган ҳамда гидрофосфат гурухлар таркибидан сувнинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ. Бу ҳароратларда лиганд массасининг умумий камайиши тегишлича 7 ва 12% га тенг. ТГ-τ графигидаги лиганд массасининг кескин умумий микдорда 62% га камайиши 240-290°C ҳарорат интервалига тўғри келади. Бунда ДТА графигида акс этган 285°C ҳароратдаги экзотермик эффект чўккисини лиганд таркибидаги функционал гурухларнинг қайта гурухланиши ва H_2S нинг ҳосил бўлиши ҳисобига деб айтиш мумкин. 60-900°C ҳарорат диапазонида лиганд умумий массасининг камайиши 81,56% ни ташкил қилган.



3.21-расм. L^4 лигандининг дериватограммаси

3.21-расмда келтирилган L^4 лигандининг дериватограммасида 128, 170, 212, 330, 348, 380°C ҳароратларда олтига эндотермик ва 200, 430, 482, 595, 613, 780°C ҳароратларда олтига экзотермик эффект кузатилди. 128°C ҳароратдаги биринчи эндоэффект лиганд таркибидаги гигроскопик сувнинг чикиб кетиши билан боғлиқ бўлиб, бунда масса камайиши 15,7% ни ташкил қилган. 170 ва 212°C ҳароратлардаги эндоэффектлар, шунингдек, 200°C ҳароратдаги экзоэффект табиатига кўра, лиганд таркибидаги аминогурuhlарни протонлаштиришда катнашган, ҳамда гидродитиофосфат гуруҳлар таркибидан сув, аммиак ҳамда водород сульфиднинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ. Бу ҳароратларда лиганд массасининг умумий камайиши 55,8% га тенг. 60-900°C ҳарорат диапазонида лиганд умумий массасининг камайиши 93,59% ни ташкил қилган.

3.21-жадвал

L¹ лиганди термолизининг дериватографик маълумотлари

Эффектнинг харорат интервали, °C	Эффект чўққиси, °C	Масса ўзгариши, %	Умумий масса ўзгариши, %	Эффект табиати
60-120	103	1,5	1,5	эндотермик
150-200	178	11	12,5	экзотермик
220-250	235	15,7	28,2	экзотермик
250-265	260	15,5	43,7	эндотермик
265-290	275	5,5	49,2	экзотермик
305-345	315	11	60,2	экзотермик
610-650	623	22,1	82,3	экзотермик
720-800	790	8,5	90,8	эндотермик

3.22-жадвал

L² лиганди термолизининг дериватографик маълумотлари

Эффектнинг харорат интервали, °C	Эффект чўққиси, °C	Масса ўзгариши, %	Умумий масса ўзгариши, %	Эффект табиати
50-150	130	10,8	10,8	эндотермик
150-210	190	5,5	16,3	эндотермик
210-270	217	1,2	17,5	эндотермик
270-290	280	5,2	22,7	эндотермик
290-310	293	0,6	23,3	экзотермик
350-400	380	22,3	45,6	экзотермик
470-540	514	15,5	61,1	экзотермик
600-650	625	26,3	87,4	экзотермик
680-800	770	5,6	93	эндотермик

3.23-жадвал

L³ лиганди термолизининг дериватографик маълумотлари

Эффектнинг харорат интервали, °C	Эффект чўққиси, °C	Масса ўзгариши, %	Умумий масса ўзгариши, %	Эффект табиати
60-150	98	5,5	5,5	эндотермик
150-180	163	1,5	7	эндотермик
180-20	195	5	12	эндотермик
260-300	285	50	62	экзотермик
300-325	305	1	63	экзотермик
350-390	370	2	65	экзотермик
390-450	430	2	67	экзотермик
520-580	565	6	73	экзотермик
580-630	607	2	75	экзотермик
650-700	685	6,5	81,5	экзотермик

3.24-жадвал

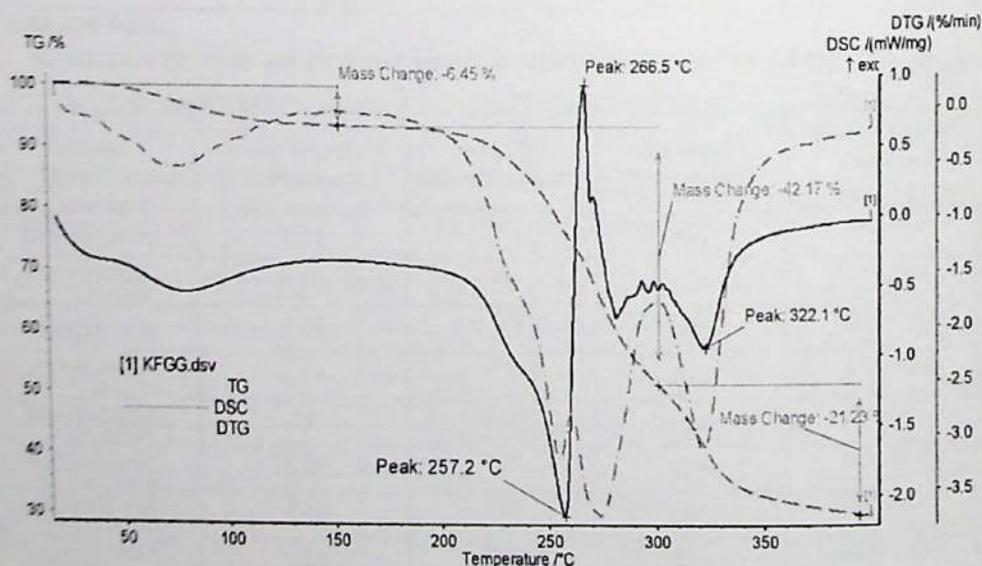
L⁴ лиганди термолизининг дериватографик маълумотлари

Эффектнинг харорат интервали, °C	Эффект чўққиси, °C	Масса ўзгариши, %	Умумий масса ўзгариши, %	Эффект табиати
60-136	128	15,7	15,7	эндотермик
143-187	170	22	37,5	эндотермик
190-205	200	15,4	52,9	экзотермик
204-250	212	2,9	55,8	эндотермик
300-340	330	19,2	75	эндотермик
340-360	348	3,6	78,6	эндотермик
360-400	380	3,7	82,3	эндотермик
400-430	430	1,8	84,1	экзотермик
450-500	482	1,1	85,2	экзотермик
570-605	595	2,8	88	экзотермик
605-625	613	1	89	экзотермик
738-805	780	4	93	экзотермик

Олинган лигандларнинг дериватографик тадқиқотларида кузатишган экзоэффектлар полимер тузилишининг термооксидланиш натижасидаги деструкцияси, эндоэффектлар эса ҳаво иштирокисиз деструкцияланиш билан тушунтирилади. Тадқиқот натижаларидан кўриниб турибдики, олинган лигандларнинг термик барқарорлиги $L^4 < L^1 < L^2 < L^3$ каторида ортиб боради.

Сорбентлар ва уларнинг Cu (II), Ag (I) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ДСК-ТГ-ДТГ графиклари ўрганилди.

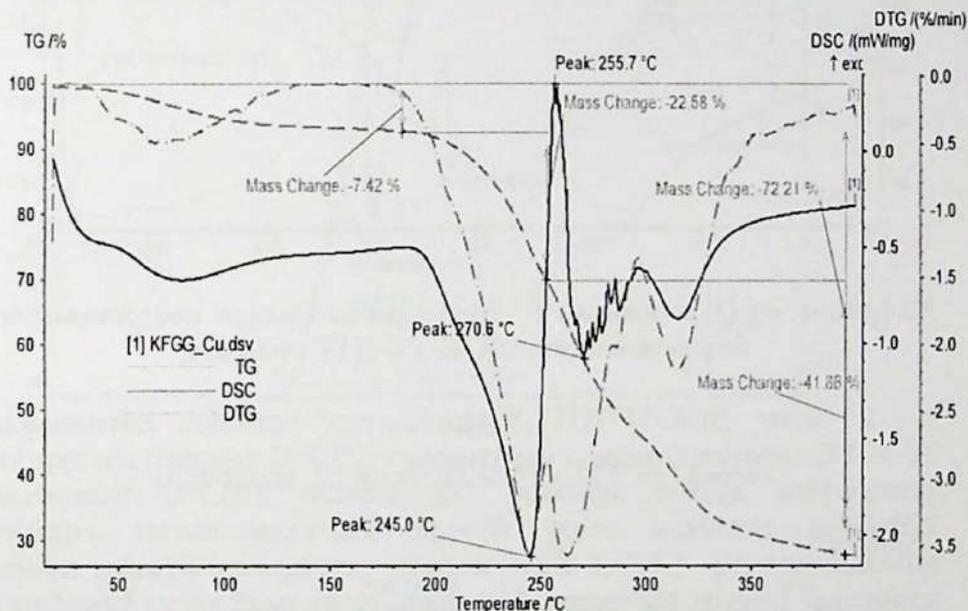
L^1 нинг ДСК-ТГ-ДТГ графигидан кўриниб турибдики (3.22-расм), 20-390°C ҳарорат соҳасида L^1 нинг массаси икки босқичда камайган: 60-110°C ҳарорат соҳасида 6,45% масса камайиши кристаллизация сувининг чиқиб кетиши натижасида кузатилади, 240°C дан юқори ҳароратда намуна парчалана бошлайди ва умумий масса камайиши дастлабки намуна массасига нисбатан 70% ни ташкил қилган. Парчаланиш 266,5°C ҳароратда 3.5% максимал тезликда содир бўлган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = -653 \text{ J/g}$ – жараён аралаш – эндо- ва экзотермик.



3.22-расм. L^1 нинг ДСК-ТГ-ДТГ графиги

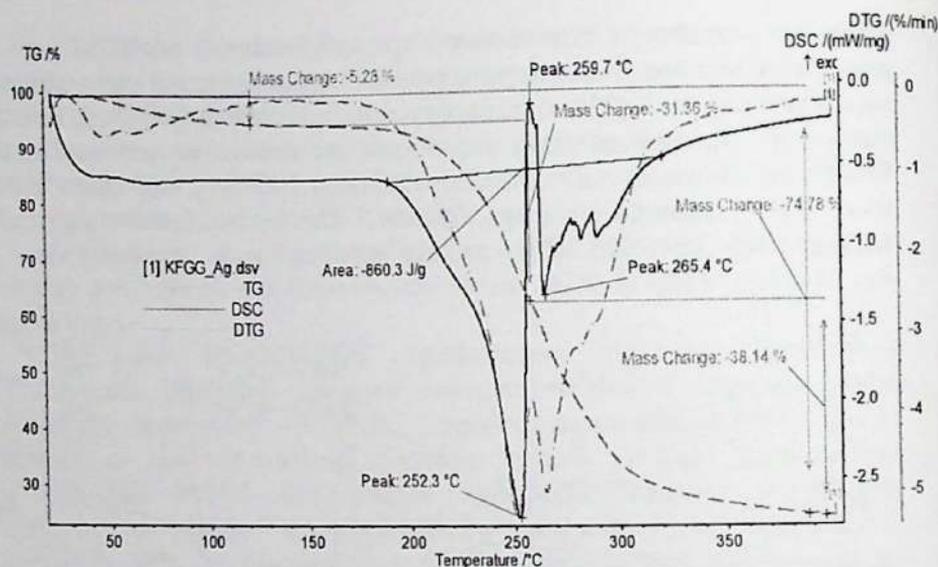
Cu (II) ионининг L^1 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида (3.23-расм) 20-390°C ҳарорат соҳасида намуна массасининг икки

боскичда камайиши кузатилган. Биринчи боскичда 60-100°C ҳарорат оралиғида кристаллизация сувининг чиқиб кетиши натижасида масса камайиши 7,42% ни ташкил қилган. Иккинчи боскичда 240°C дан юқори ҳароратда масса камайиши дастлабки массага нисбатан 79.6% ни ташкил қилган. Парчаланиш 245°C ҳароратда 3,5% максимал тезликда содир бўлган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = -653,3 \text{ J/g}$ – жараён аралаш – эндо- ва экзотермик.



3.23-расм. Cu (II) ионининг L^1 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графиги

Ag (I) ионининг L^1 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390°C ҳарорат соҳасида L^1 нинг массаси икки боскичда камайганлиги аниқланган: 60-110°C ҳарорат соҳасида 5,28% масса камайиши кристаллизация сувининг чиқиб кетиши натижасида кузатилади, 240°C дан юқори ҳароратда намуна парчаланган бошлайди ва умумий масса камайиши дастлабки намуна массасига нисбатан 80% ни ташкил қилган. Парчаланиш 252.3°C ҳароратда 5% максимал тезликда содир бўлган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = -860.3 \text{ J/g}$ – жараён аралаш – эндо- ва экзотермик (3.24-расм).



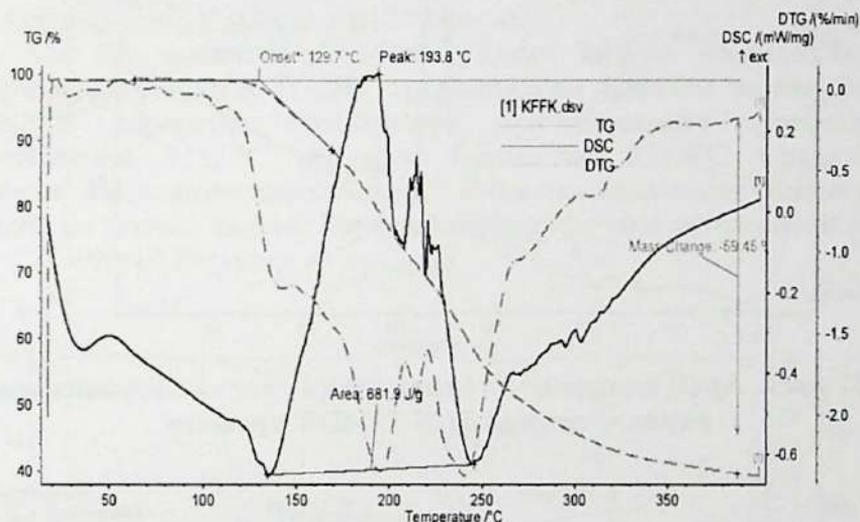
3.24-расм. Ag (I) ионининг L^1 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графиги

L^2 нинг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390°C ҳарорат соҳасида намунанинг 129,7°C ҳароратгача турғун эканлигини кўриш мумкин. Парчаланиш 193,8°C ҳароратда 2,5%/мин тезликда содир бўлган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = 681,9 \text{ J/g}$ – жараён экзотермик. Бундан юқори ҳароратда намуна парчалана бошлайди ва умумий масса камайиши дастлабки намуна массасига нисбатан 59,4% ни ташкил қилган (3.25-расм).

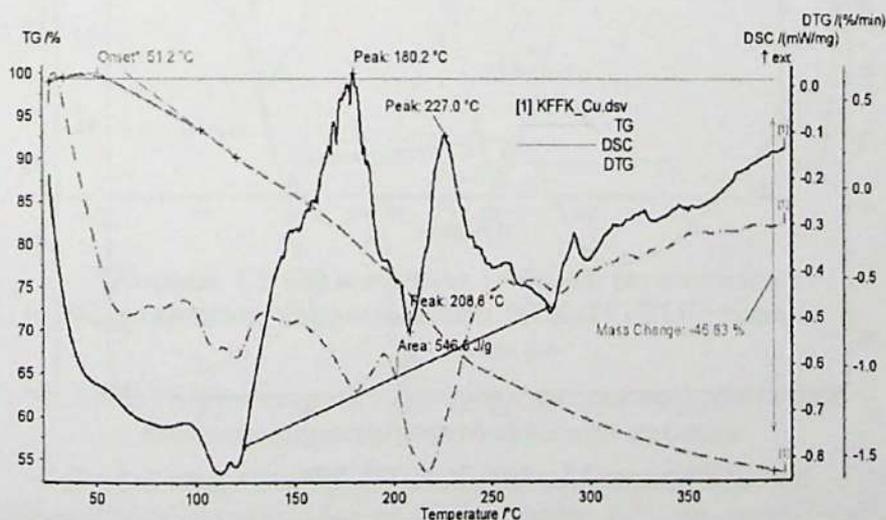
Cu (II) ионининг L^2 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390°C ҳарорат соҳасида намунанинг 51,2°C ҳароратгача турғун эканлигини кўриш мумкин. Парчаланиш 227°C ҳароратда 1,5%/мин тезликда содир бўлган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = 546,6 \text{ J/g}$ – жараён экзотермик. Бундан юқори ҳароратда намуна парчалана бошлайди ва умумий масса камайиши дастлабки намуна массасига нисбатан 45,8% ни ташкил қилган (3.26-расм).

Ag (I) ионининг L^2 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390°C ҳарорат соҳасида намунанинг 110°C ҳароратгача турғун эканлигини кўриш мумкин. Парчаланиш 231°C ҳароратда 3%/мин тезликда содир бўлган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси

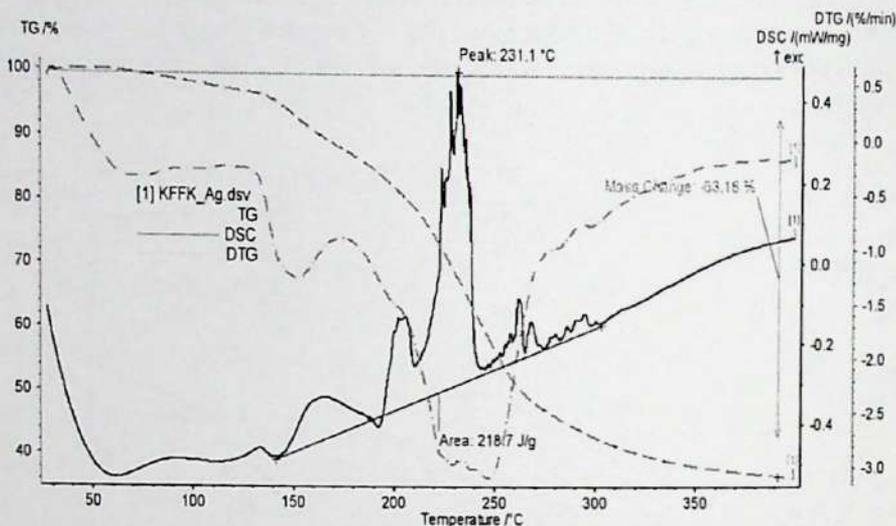
$\Delta Q = 218,7 \text{ J/g}$ – жараён экзотермик. Бундан юкори ҳароратда намуна парчаланиб бошлайди ва умумий масса камайиши дастлабки намуна массасига нисбатан 63,2% ни ташкил қилган (3.27-расм).



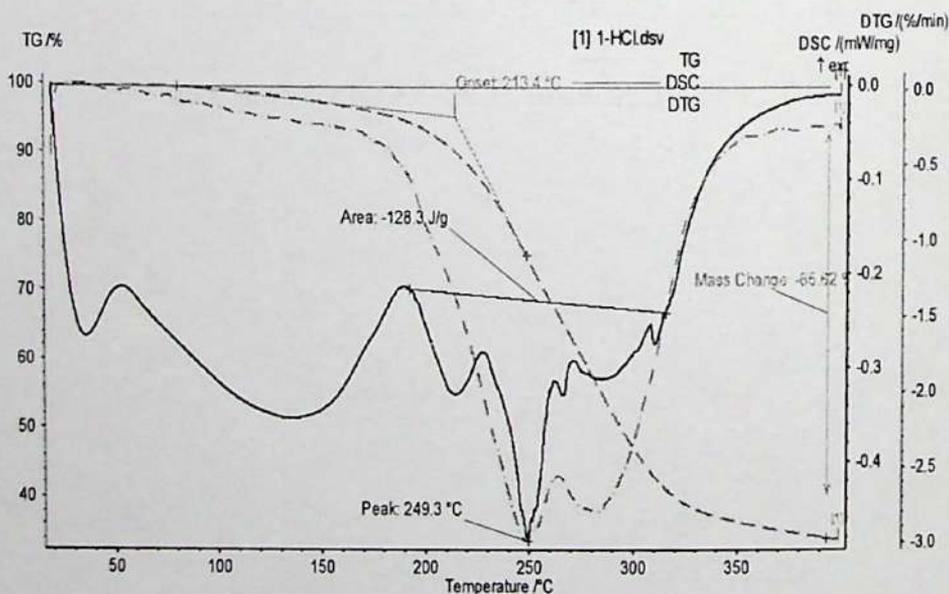
3.25-расм. L^2 нинг ДСК-ТГ-ДТГ графиги



3.26-расм. $Cu(II)$ ионининг L^2 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графиги



3.27-расм. Ag (I) ионининг L² билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графиги

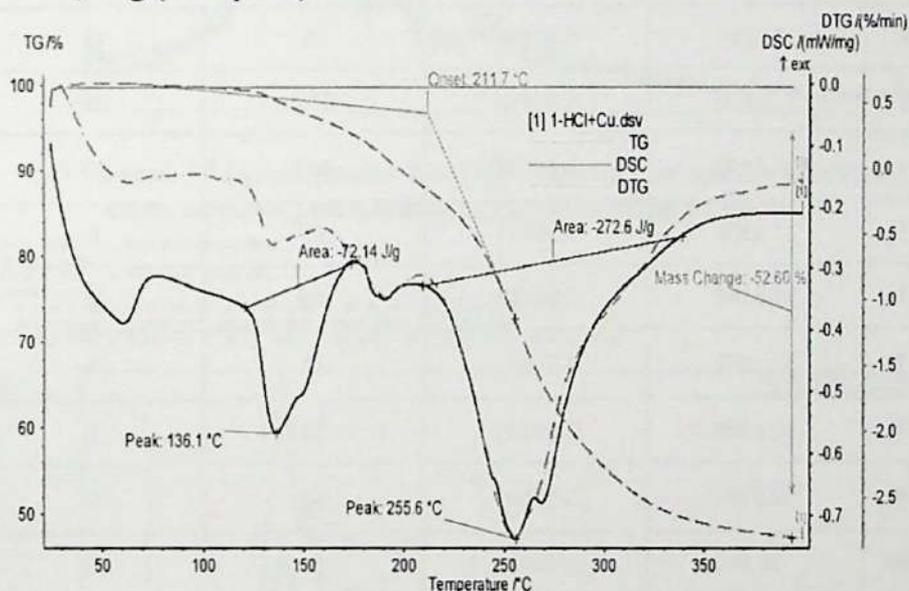


3.28-расм. L³ нинг ДСК-ТГ-ДТГ графиги

L³ нинг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390⁰С ҳарорат соҳасида урта эндотермик чўкки кўринади.

Улардан биринчиси 140°C ҳароратда полимернинг суюқланишини кўрсатади. Парчаланиш 213,4°C ҳароратда бошланган. 214-360°C ҳарорат интервалида намуна массасининг камайиши 3%/мин тезликда содир бўлган ва 65,6% ни ташкил қилган. Бу жараён иккита эндотермик чўққига мос келади. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = -128,31 \text{ J/g}$ (3.28-расм).

Cu (II) ионининг L^3 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 136,1°C ҳароратда полимернинг суюқланишини кўрсатади. Парчаланиш 211,7°C ҳароратда бошланган. 255,6°C ҳароратда намуна массасининг камайиши 2,5%/мин тезликда содир бўлган ва 52,6% ни ташкил қилган. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = -272,6 \text{ J/g}$ (3.29-расм).



3.29-расм. Cu (II) ионининг L^3 билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ДСК-ТГ-ДТГ графиги

3.1.6-§. Сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг рентгенфазовий таҳлили

Сорбентлар – поли- 2- оксо- 1,3-ди(гидразинометил) -5-N- гидроксиметиламинокарбонил-1,3,5-триазин (L^1) ва поли-2-оксо- 1,3-ди (фосфоноксиметил) - 5 - N- метиламинокарбонил - 1,3,5- триазин (L^2) ларнинг ҳамда уларнинг Cu (II), Ag (I) ионлари билан

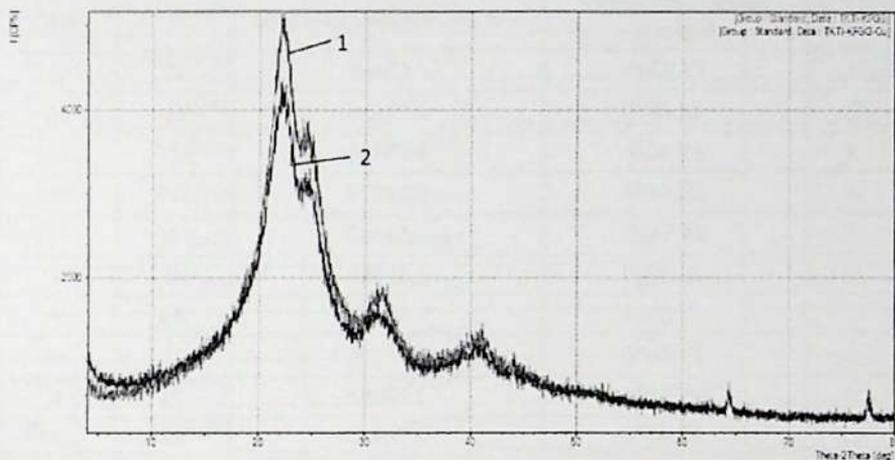
ҳосил қилган координацион бирикмаларининг рентнограммалари ўрганилганда уларнинг аморф тузилишга эга эканлиги аниқланди. Шунингдек, координацион бирикмаларда тегишли сканирлаш бурчагидаги интенсивликлар қиймати сорбентга нисбатан камайганлиги кузатилди.

3.25-жадвал

L¹ нинг рентнографик тавсифи

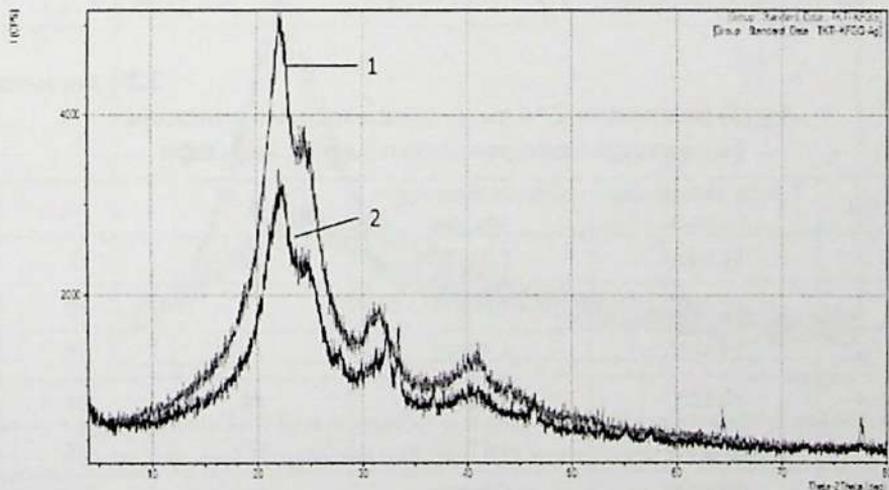
№	2theta-сканирлаш бурчаги	d-текисликлараро масофа	I	I/I ₀
1	17.6000	5.03511	31	5
2	18.3600	4.82836	75	11
3	22.1800	4.00466	673	100
4	24.3800	3.64804	407	60
5	27.3200	3.26177	57	8
6	31.5100	2.83695	106	16
7	33.1000	2.70421	37	5
8	39.0000	2.30762	35	5
9	39.9200	2.25654	60	9
10	40.9800	2.20058	79	12
11	42.3600	2.13203	31	5
12	43.1000	2.09712	22	3
13	44.0150	2.05562	29	4
14	64.3625	1.44630	37	5
15	77.5183	1.23042	47	7

File Name : Standard\TKII-KFUG
 Sample Name :
 Date & Time : 02-18-18 15:01:54 Comment :
 Condition
 X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Voltage : 30.0 kV Current : 30.0 mA
 Scan Range : 4.0000 <-> 80.0000 deg Step Size : 0.0200 deg
 Count Time : 0.30 sec Slit DS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.30 mm



3.30-расм. L^1 (1) ва унинг Cu (II) иони билан ҳосил қилган комплекс бирикмасининг (2) рентгенограммаси

File Name : Standard\TKII-KFUG
 Sample Name :
 Date & Time : 02-18-18 15:01:54 Comment :
 Condition
 X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Voltage : 30.0 kV Current : 30.0 mA
 Scan Range : 4.0000 <-> 80.0000 deg Step Size : 0.0200 deg
 Count Time : 0.30 sec Slit DS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.30 mm



3.31-расм. L^1 (1) ва унинг Ag (I) иони билан ҳосил қилган комплекс бирикмасининг (2) рентгенограммаси

3.26-жадвал

Сu (II) ионининг L^1 билан ҳосил қилган комплекс
бирикмасининг рентгенографик тавсифи

№	2θ - сканирлаш бурчаги	d-тексиклараро масофа	I	I/I_0
1	17.7000	5.00688	37	7
2	18.6800	4.74636	76	14
3	19.4000	4.57180	118	22
4	22.0400	4.02979	537	100
5	24.5400	3.62462	325	61
6	27.2000	3.27589	47	9
7	30.3800	2.93984	46	9
8	31.2600	2.85906	73	14
9	38.4400	2.33994	16	3
10	39.4200	2.28400	38	7
11	40.7000	2.21507	61	11
12	41.9800	2.15044	34	6
13	42.9600	2.10363	17	3
14	43.9500	2.05851	28	5
15	64.3325	1.44690	26	5
16	77.4050	1.23193	34	6

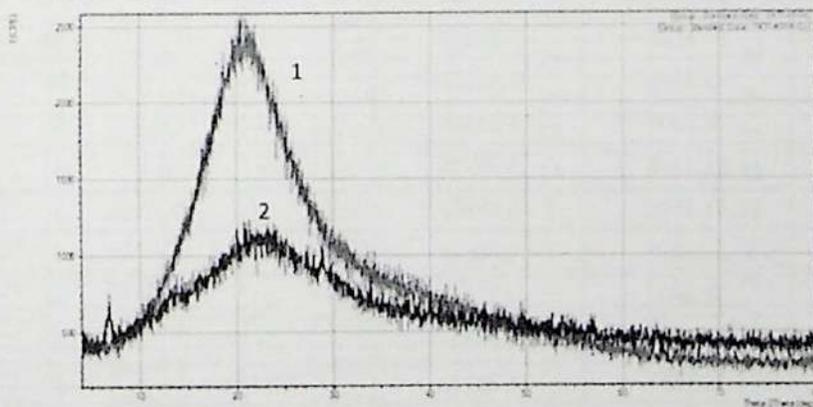
3.27-жадвал

Ag (I) ионининг L^1 билан ҳосил қилган комплекс
бирикмасининг рентгенографик тавсифи

№	2θ - сканирлаш бурчаги	d-тексиклараро масофа	I	I/I_0
1	17.1400	5.16919	13	3
2	18.4600	4.80243	41	10
3	19.3400	4.58585	69	17
4	19.6200	4.52103	84	21
5	20.0400	4.42722	123	31
6	22.3000	3.98339	398	100
7	24.6400	3.61014	232	58

8	27.7800	3.20880	43	11
9	30.0200	2.97427	22	6
10	30.5800	2.92107	37	9
11	31.3600	2.85017	56	14
12	32.2433	2.77408	119	30
13	33.3916	2.68126	98	25
14	36.6900	2.44743	23	6
15	39.4800	2.28066	29	7
16	40.4000	2.23083	39	10
17	41.1400	2.19239	38	10
18	42.0400	2.14751	26	7
19	46.3150	1.95875	41	10
20	55.0750	1.66613	19	5
21	57.4150	1.60366	18	5
22	77.4700	1.23106	14	4

File Name : Standard\TK11.EPR
 Sample Name :
 Date & Time : 02-14-19 15:04:30 Comment :
 Condition :
 X-ray Tube : CuK1.54060 A) Voltage : 30.0 kV Current : 30.0 mA
 Scan Range : 4.0000 ° to 80.0000 deg Step Size : 0.0200 deg
 Count Time : 0.30 sec Slit GS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.30 mm



3.32-расм. L^2 (1) ва унинг $Cu(II)$ иони билан ҳосил қилган комплекс бирикмасининг (2) рентгенограммаси

L² нинг рентгенографик тавсифи

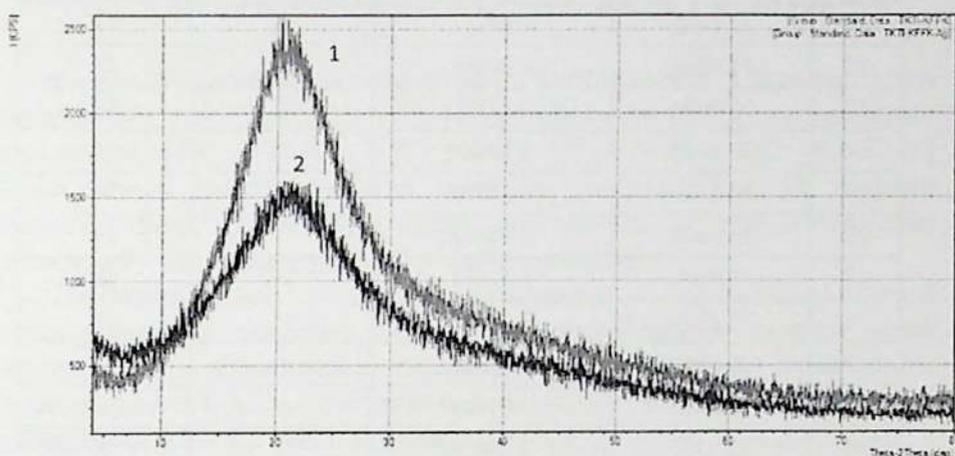
№	2 theta- сканирлаш бурчаги	d-текисликлараро масофа	I-	I/I ₀ -
1	4.3300	20.39051	9	4
2	9.5200	9.28272	6	3
	12.6050	7.01691	7	3
	13.9400	6.34777	18	9
5	14.7200	6.01312	30	14
6	15.7000	5.63991	51	25
7	16.6800	5.31069	81	39
8	17.9000	4.95139	125	60
9	18.9800	4.67201	169	82
10	20.1600	4.40113	207	100
11	21.0200	4.22297	203	98
12	22.7200	3.91069	167	81
13	23.9200	3.71715	125	60
14	24.8200	3.58436	92	44
15	25.1200	3.54223	75	36
16	25.7800	3.45302	63	30
17	26.7200	3.33364	41	20
18	28.2200	3.15976	19	9
19	28.8800	3.08903	6	3
20	29.1000	3.06618	6	3
21	38.6400	2.32829	6	3
22	39.7000	2.26853	7	3
23	48.1633	1.88781	7	3
24	49.5100	1.83957	8	4
25	52.4100	1.74440	6	3
26	64.0750	1.45210	7	3
27	77.2550	1.23395	9	4

**Сu (II) ионининг L^2 билан ҳосил қилган комплекс
бирикмасининг рентгенографик тавсифи**

№	2 theta- сканирлаш бурчаги	d- текисликлараро масофа	l-	I/I_0 -
1	4.3000	20.53270	6	14
2	6.7850	13.01717	32	73
3	7.7600	11.38368	5	11
4	10.6600	8.29243	9	20
5	13.3900	6.60725	10	23
6	15.7400	5.62567	8	18
7	16.2400	5.45357	6	14
8	17.4200	5.08673	16	36
9	18.3400	4.83358	21	48
10	19.3200	4.59055	29	66
11	19.9600	4.44478	37	84
12	20.9200	4.24293	41	93
13	21.5600	4.11841	44	100
14	22.5000	3.94843	42	95
15	23.4400	3.79217	41	93
16	25.2600	3.52291	28	64
17	26.4800	3.36331	21	48
18	27.3600	3.25710	21	48
19	28.0200	3.18186	16	36
20	28.8800	3.08903	29	66
21	29.5800	3.01751	14	32
22	30.5200	2.92668	7	16
23	31.5700	2.83169	3	7
24	33.6350	2.66241	6	14
25	35.1900	2.54824	4	9
26	36.4400	2.46365	1	2
27	37.5300	2.39456	7	16
28	38.6000	2.33061	3	7
29	39.9600	2.25437	3	7
30	41.6400	2.16721	3	7
31	43.2000	2.09250	4	9

32	44.2700	2.04437	5	11
33	45.1400	2.00697	7	16
34	46.1000	1.96739	4	9
35	47.6850	1.90563	15	34
36	48.3300	1.88169	6	14
37	49.4000	1.84341	6	14
38	50.1100	1.81894	8	18
39	50.4600	1.80714	2	5
40	50.6800	1.79981	1	2
41	51.7500	1.76509	4	9
42	52.0800	1.75468	1	2
43	52.3800	1.74533	5	11
44	53.6900	1.70579	8	18
45	54.7800	1.67440	6	14
46	56.7200	1.62165	9	20
47	59.6600	1.54857	7	16
48	60.7900	1.52246	4	9
49	61.5600	1.50525	8	18
50	62.2000	1.49129	5	11
51	63.3500	1.46696	7	16
52	64.3000	1.44756	3	7
53	65.5150	1.42362	6	14
54	66.4900	1.40509	4	9
55	67.6600	1.38361	2	5
56	68.2800	1.37255	4	9
57	68.4350	1.36982	7	16
58	70.1100	1.34114	2	5
59	71.0400	1.32585	1	2
60	73.1700	1.29242	6	14
61	75.3000	1.26106	4	9
62	76.6000	1.24286	1	2
63	76.9000	1.23876	1	2
64	77.7000	1.22799	3	7
65	78.5000	1.21747	2	5
66	78.7600	1.21410	1	2
67	79.5500	1.20402	6	14

File Name : Standard\TK11-KFFK
 Sample Name : Comment :
 Date & Time : 02-14-18 15:04:30
 Condition
 X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Voltage : 30.0 kV Current : 30.0 mA
 Scan Range : 4.0000 <-> 80.0000 deg Step Size : 0.0200 deg
 Count Time : 0.30 sec Slit DS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.30 mm



3.33-расм. L^2 (1) ва унинг Ag (I) иони билан ҳосил қилган комплекс бирикмасининг (2) рентгенограммаси

3.30-жадвал

Ag (I) ионининг L^2 билан ҳосил қилган комплекс бирикмасининг рентгенографик тавсифи

№	2theta-сканирлаш бурчаги	d-текисликлараро масофа	I-	I/I ₀ -
1	6.0350	14.63309	3	3
2	7.6033	11.61794	4	4
3	8.9233	9.90207	7	7
4	9.7100	9.10150	6	6
5	10.8400	8.15514	7	7
6	11.5750	7.63889	6	6
7	13.0500	6.77862	11	11
8	14.0400	6.30279	16	17
9	15.1200	5.85493	24	25
10	16.9800	5.21753	44	46
11	17.4800	5.06940	50	52
12	18.3000	4.84405	66	69

13	19.5800	4.53018	84	88
14	20.5600	4.31640	96	100
15	21.1400	4.19927	94	98
16	21.9800	4.04065	88	92
17	22.7600	3.90391	81	84
18	23.8400	3.72944	68	71
19	24.7000	3.60150	54	56
20	25.8600	3.44252	37	39
21	26.5000	3.36081	29	30
22	28.1300	3.16967	11	11
23	29.4750	3.02802	6	6
24	30.3300	2.94458	5	5
25	32.4350	2.75812	3	3
26	33.5400	2.66974	3	3
27	36.6400	2.45066	5	5
28	38.6500	2.32771	7	7
29	40.7100	2.21455	3	3
30	44.3600	2.04043	6	6
31	46.3550	1.95716	4	4
32	46.9200	1.93490	4	4
33	47.8500	1.89944	4	4
34	50.1400	1.81792	3	3
35	52.9900	1.72667	4	4
36	53.9300	1.69877	4	4
37	56.8000	1.61956	3	3
38	64.3300	1.44696	4	4
39	68.8300	1.36292	3	3
40	72.3450	1.30511	3	3
41	73.9100	1.28130	3	3
42	75.3200	1.26077	4	4
43	77.4300	1.23160	8	8
44	78.7700	1.21397	4	4

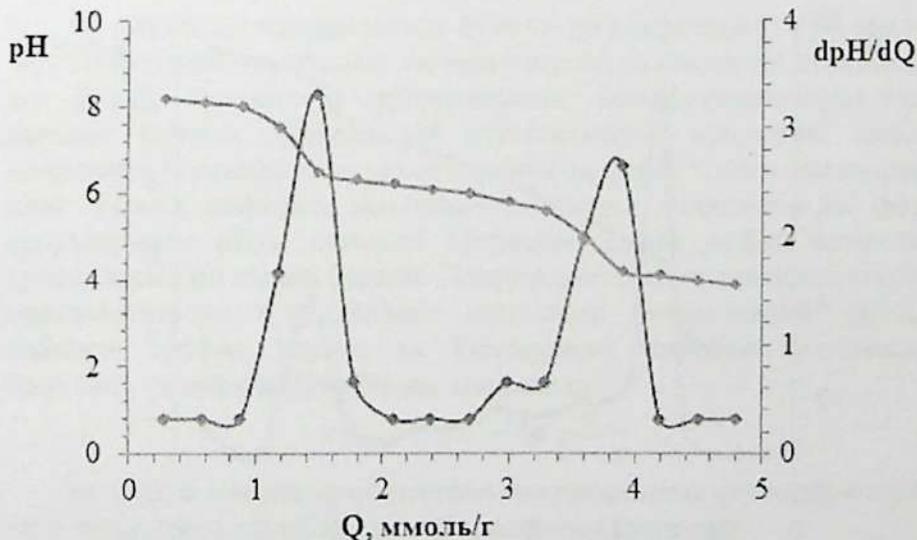
3.2-§. Сорбентларнинг кислота-асосли хоссалари ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийси

3.2.1-§. Сорбентларнинг кислота-асосли хоссалари

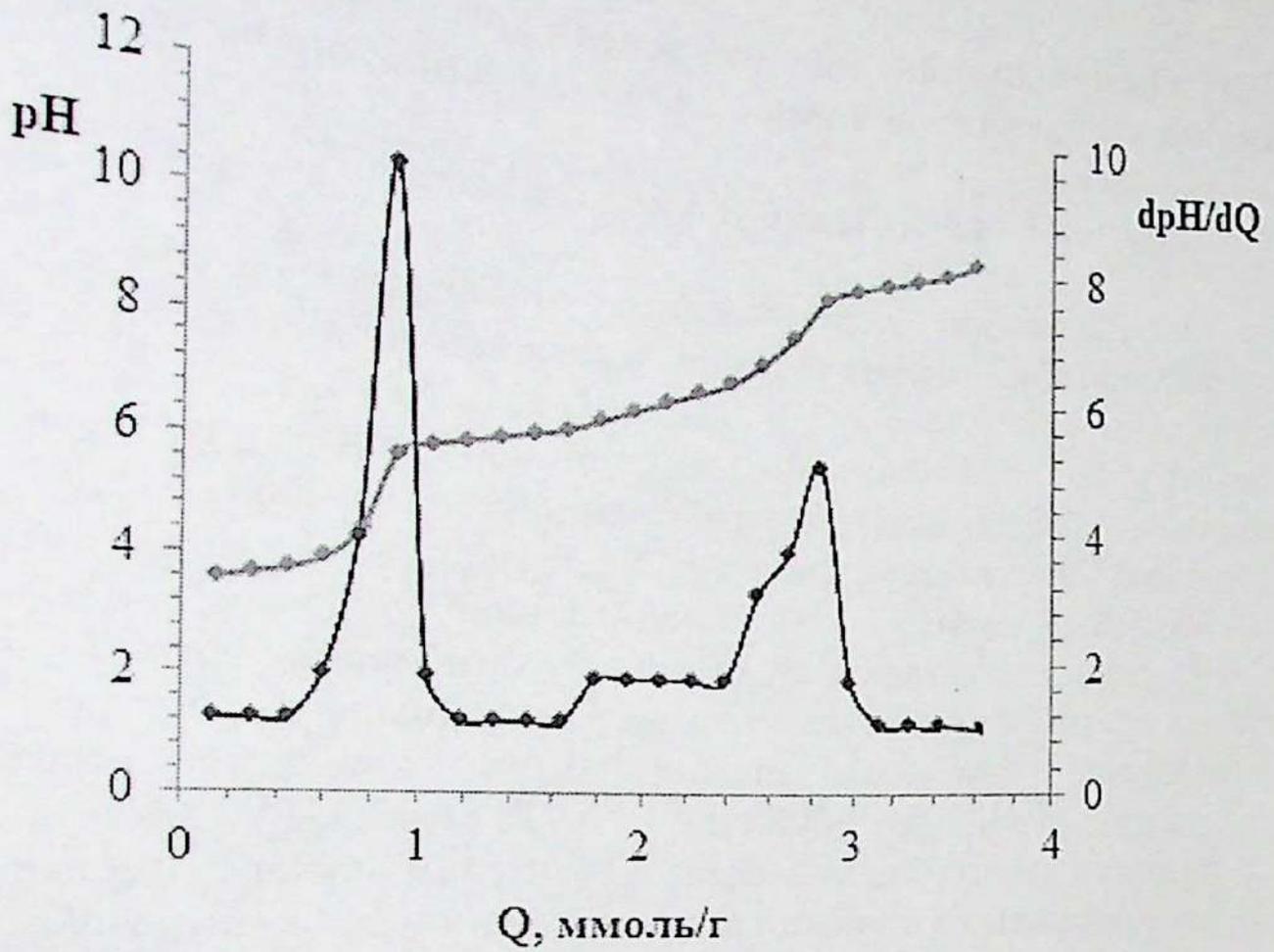
Сорбентларнинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш учун потенциометрик титрлаш усули қўлланилди. pK_d катталигини аниқлашда [79; 146-б., 119; 125-б., 151; 98-б., 152; 63-67-б.] адабиётларда тавсия этилган хелатли сорбентлар учун шартли кислота-асосли доимийликларни аниқлашга имкон берадиган Гендерсон-Гассельбах усулидан фойдаланилди.

Сорбентларнинг диссоциацияланиш доимийликларини потенциометрик титрлаш йўли билан ҳисобланган натрий иони бўйича статик алмашилиш сифмларидан аниқланди. Ўрганилган лигандларнинг SAC_{Na^+} катталигини (ммоль/г) аниқлаш натижалари қуйидагича: $L^1 - 4,8$ (HCl бўйича); $L^2 - 3,7$; $L^3 - 3,4$; $L^4 - 2,8$.

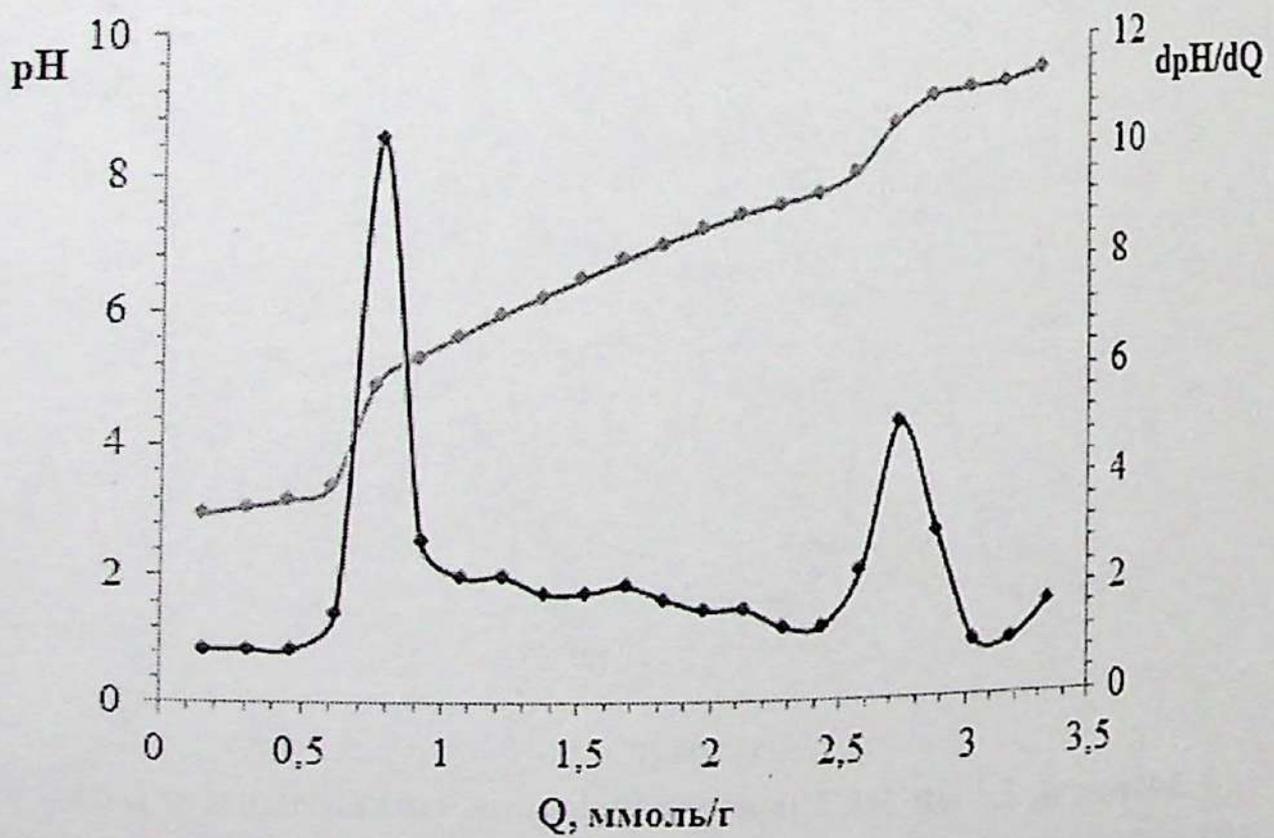
Олинган маълумотлар асосида Q (титрант миқдори, ммоль/г) – pH координатаси бўйича интеграл потенциометрик титрлаш эгри чизиги ва ундаги эквивалент нукталарни тўғри аниқлаш учун $Q - \Delta pH/\Delta Q$ координатаси бўйича дифференциал эгри чизик чизилди.



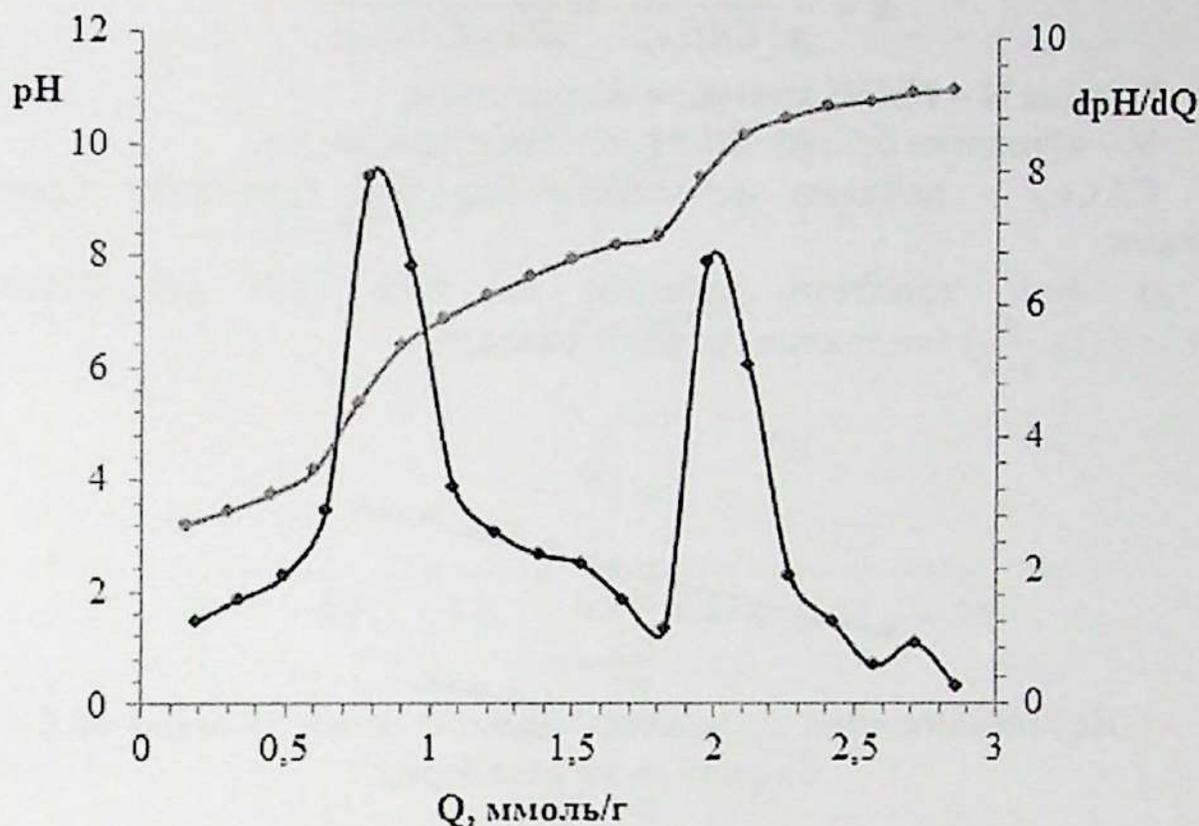
3.34-расм. L^1 ни HCl эритмаси билан потенциометрик титрлашнинг интеграл ва дифференциал эгри чизиклари



3.35-расм. L^2 ни NaOH эритмаси билан потенциометрик титрлашнинг интеграл ва дифференциал эгри чизиклари



3.36-расм. L^2 ни NaOH эритмаси билан потенциометрик титрлашнинг интеграл ва дифференциал эгри чизиклари



3.37-расм. L^2 ни NaOH эритмаси билан потенциометрик титрлашнинг интеграл ва дифференциал эгри чизиклари

$Q - \Delta pH/\Delta Q$ координатаси бўйича дифференциал эгри чизиклардан кўриниб турибдики, титрлаш эгрлари босқичли тузилишга эга бўлиб, ўрганилган лигандларнинг полифункционаллигидан далолат беради. Эритма pH катталигининг кўшилган ишқор миқдорига боғлиқлигини акс эттирувчи титрлаш эгриси лигандларнинг лиганд сифатида максимал сифимини аниқлашга ва фаол гуруҳларнинг $pK_{\text{ион}}$ қиймати тўғрисида фақат сифат жиҳатдан хулоса қилишга имкон беради. Потенциометрик титрлашда олинган маълумотлардан гуруҳларнинг ионланиш доимийсининг ($pK_{\text{ион}}$) қиймати график усулда ва Гендерсон-Гассельбах тенгламаси ёрдамида ҳисоблаш йўли билан аниқланди:

$$pK_{\text{ион}} = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

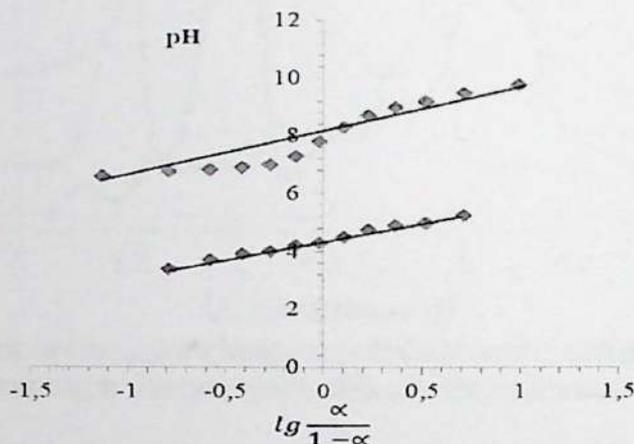
Бу ерда α – полимер кислотали гуруҳларининг потенциометрик титрлш усулида ҳисобланган нейтралланиш даражаси.

α катталик хелатли сорбент фазасидаги ҳар бир гуруҳнинг статик сифимидан келиб чиқиб, ҳамма босқич учун кўшилган NaOH миқдорининг (ммоль) 0,1 г лиганддаги ҳар бир фаол гуруҳ миқдорига (ммоль) нисбати бўйича қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланди:

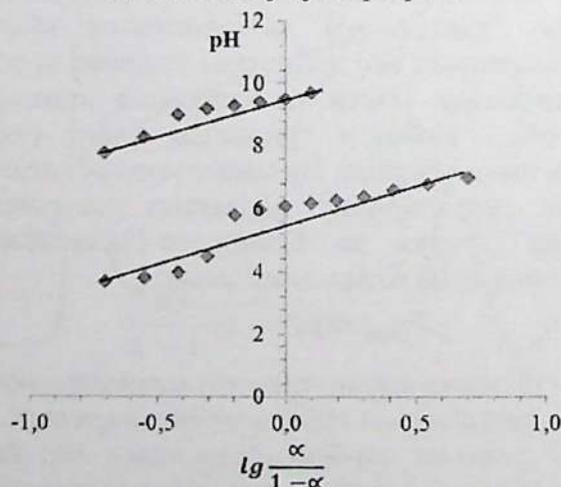
$$\alpha = \frac{N \cdot V}{g \cdot CAC_{Na^+}} = \frac{0,02 \cdot V}{0,1 \cdot CAC_{Na^+}}$$

Бу ерда N – NaOH эритмаси нормаллиги,
 V – қўшилган 0,02 М NaOH эритмаси ҳажми, мл,
 CAC_{Na^+} - полимер фазасидаги ҳар бир гуруҳнинг статик
 сифими.

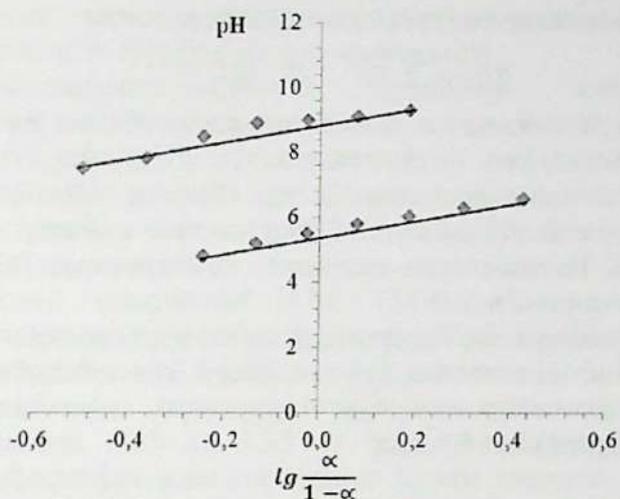
α нинг топилган қиймати ва унга мос pH бўйича
 $pH = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ боғлиқлик графиги чизилди.



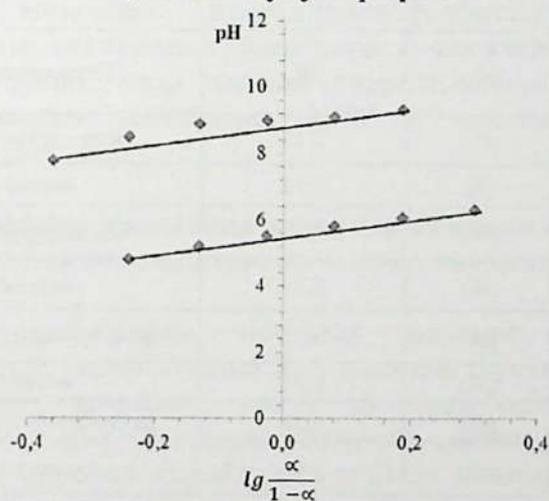
3.38-расм. L^1 нинг диссоциацияланиш доимийсини (pK_d)
 ҳисоблаш учун график



3.39-расм. L^2 нинг диссоциацияланиш доимийсини (pK_d)
 ҳисоблаш учун график



3.40-расм. L^3 нинг диссоциацияланиш доимийсини (pK_d) ҳисоблаш учун график



3.41-расм. L^4 нинг диссоциацияланиш доимийсини (pK_d) ҳисоблаш учун график

Чизилган графиклар бўйича лиганднинг ҳар бир ионоген гуруҳи учун $pK_{ион}$ қиймати аниқланди.

Гендерсон-Гассельбах тенгламасига мувофиқ эритманинг pH қиймати $f(lg \frac{\alpha}{1-\alpha})$ нинг чизикли функцияси ҳисобланади, тўғри чизикли оғманинг бурчак тангенси эса (m – катталиқ) 1 га тенг бўлиши керак. Бироқ амалда бу қийматдан бир оз четлашиш

кузатилади. Бурчак тангенсини ҳисобга олган ҳолда Гендерсон-Гассельбах тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$pK_{\text{ион}} = pH - m \cdot \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Бу ерда m – катталиқ ҳисоблаш усули билан топилади. Бу катталиқ лиганддаги кислота-асосли гуруҳларнинг ўзаро электростатик таъсирлашиши билан боғлиқ бўлиб, гуруҳлар концентрацияси қанчалик катта бўлса, m нинг қиймати ҳам шунча катта бўлади. Натижаларни статистик қайта ишлаш [130; 128-б.] адабиёт бўйича ўтказилди.

Сўнги йиллардаги тадқиқотлар шуни кўрсатмоқдаки, хелатли сорбентларнинг кислота-асосли хоссалари кўп ҳолларда мономер реагентларнинг кислота-асосли гуруҳлари диссоциацияланиш доимийликларига яқин бўлади.

3.31-жадвал

Синтез қилинган лигандлар кислота-асосли гуруҳларининг график усулда аниқланган диссоциацияланиш рК қийматлари

Лиганд	рК _н	рК _д	Титрланган гуруҳ
L ¹	рК ₁	7,15	гидразогуруҳ протони
	рК ₂	9,38	аминогуруҳ
L ²	рК ₁	4,47	фосфогуруҳ протони
	рК ₂	9,24	аминогуруҳ
L ³	рК ₁	3,23	дитиофосфогуруҳ протони
	рК ₂	9,76	аминогуруҳ
L ⁴	рК ₁	3,35	дитиофосфогуруҳ протони
	рК ₂	9,63	аминогуруҳ

Тажрибалар натижасида олинган маълумотлардан шундай хулоса қилиш мумкинки, L¹ даги гидразин қолдиғининг ионланиши эритма муҳити рН кўрсаткичининг 3,5-4 интервалида кузатилади ва рК қиймати 7,15 га тенг. Гидразин гидратнинг диссоциацияланиш рК қиймати 6,07 га тенг эканлиги [154; 62-б.] адабиётдан маълум. Ўрганилган лигандлардаги потенциометрик титрлашнинг интеграл ва дифференциал эгри чизиқларидаги иккинчи сакраш протонлашган аминогуруҳнинг депротонлашишидан далолат

беради ҳамда аминогуруҳнинг ионланиши эритма муҳити рН кўрсаткичининг 9-10 интервалида кузатилади.

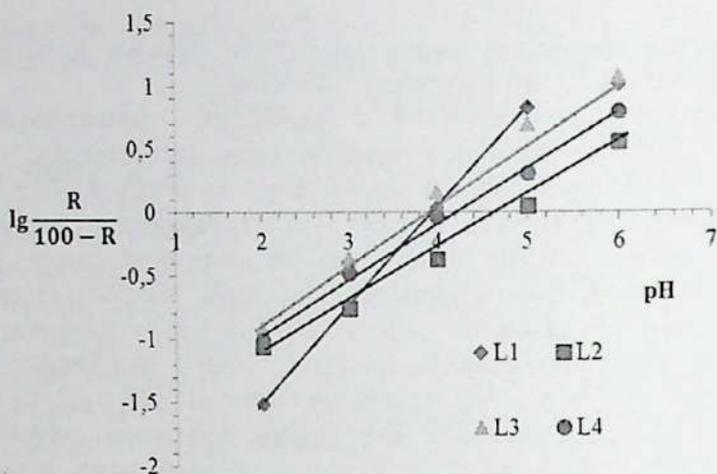
3.31-жадвалдан кўришиб турибдики, аминогуруҳнинг ионланиш рК қиймати лигандларда ўзаро яқин қийматга эга.

L² да фосфогуруҳнинг ионланиш рК қиймати 4,47 га тенг бўлиб, сорбентларда фаол функционал гуруҳларнинг ионланиш доимийси тегишли мономерлар таркибидаги бир исмли фаол функционал гуруҳларнинг ионланиш доимийсидан 2-3 бирликка катта бўлиши аниқланган [126; 128-б.]. Баъзи адабиётларда ўрганилган фосфорли сорбентлар таркибидаги фосфогуруҳнинг ионланиш рК қиймати 3,5-4 бўлиши кўрсатилган [155; 7-12-б.].

L³ ва L⁴ ларда дитиофосфогуруҳнинг ионланиш доимийлик-лари тегишлича 3,23 ва 3,35 га тенг. Адабиётларда мономер диалкилдитиофосфат кислоталарнинг кучли кислота эканлиги ва кислота кучига алкил радикалининг таъсири сезиларсиз бўлиши алоҳида қайд этилган [156; 1500-1527-б.]. Хусусан, ишқорий ва ишқорий-ер металлари диалкилдитиофосфатларининг сувли эритмаларида муҳит водород кўрсаткичи кучли кислоталар тузлари каби рН=7 бўлиб, улар амалда гидролизланмайди. Масалан, диэтилдитиофосфат кислотанинг 0,109 М эритмасида рН=1 ва $K_{дис}=2,4 \cdot 10^{-2}$ (рК=1,62).

3.2.2-§. Сорбция жараёнида металллар ионлари билан ўрин алмашган протонлар сонини аниқлаш

Сорбция жараёнида металллар ионлари билан ўрин алмашинган протонлар сонини (n) аниқлаш эритмада металллар ионлари билан комплекс ҳосил қилишда қатнашган фаол функционал гуруҳлар тўғрисида маълумот олишга имкон беради. Шу мақсадда, сорбция жараёнида металллар ионлари билан ўрин алмашинган протонлар сонини аниқлаш учун “металл ионининг ажралиш даражаси (R, %) – рН” боғлиқлик графиги тузилди ва графикдаги тўғри чизиқнинг оғиш бурчаги тангенсининг қиймати бўйича n катталиқ тўғридан-тўғри ҳисобланди. Олинган натижалар 3.20-жадвал ва 3.17-расмда келтирилган. Тажриба натижалари асосида ўтказилган ҳисоблашлардан шу нарса маъум бўлдики, ўрганилган лигандларда фақат битта протон битта металл иони билан ўрин алмашиниши аниқланди.



3.42-расм. Мис (II) сорбциясида ўрин алмашинган протонлар сонини (n) аниқлаш графиги

3.2.3-§. Олинган координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийликларини аниқлаш натижалари

Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентларнинг кимёвий барқарорлиги турли агрессив муҳитларда ўрганилди. Тадқиқ этилаётган лигандларнинг турли реагентлар, шунингдек кучли оксидловчилар таъсирига чидамлилигини синовдан ўтказишда [127; 205-б., 147; 533-537-б.] адабиётларда маълум усуллардан фойдаланилди. Лигандлар намуналари 48 соат давомида хона ҳароратида турли кислота ва ишқор эритмаларига солиб қўйилди ҳамда вақти-вақти билан аралаштириб турилди. Реагентлардан тозалангандан сўнг лигандларнинг статик алмашилиш сифмлари аниқланди. Турли муҳитларда лигандларнинг барқарорлигини ўрганиш натижалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

3.23-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, олинган лигандлардан L^2 ва L^3 нинг кимёвий барқарорлиги қолган лигандларга нисбатан анча юқори.

Полифункционал сорбентлар металллар ионлари билан мустаҳкам координацион бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятига эга. Металллар ионларининг хелат ҳосил қилувчи сорбентлар функционал гуруҳлари билан комплексларининг барқарорлик

доимийликлари комплекс ҳосил бўлишининг муҳим тавсифи бўлишига қарамай, бу жараён кам ўрганилган [157; 2172-2187-б.].

Хелатли бирикмаларни тадқиқ этишнинг спектрофотометрия, полярография, юқори частотали титрлаш каби тадқиқот усулларини эритувчиларда эрмайдиган сорбентлар учун ҳар доим ҳам қўллаб бўлмайди. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал лигандларнинг баъзи 3d-металлари билан координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликларини аниқлаш учун потенциометрик титрлаш усулидан фойдаланилди. Ўрганилган металлар ионларининг хелатли сорбентлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликларини ҳисоблаш учун тажрибада олинган маълумотлар 3.24-жадвалда келтирилган.

3.32-жадвал

Мис (II) сорбциясида ўрин алмашинган протонлар сонини (n) аниқлаш параметрлари

L ¹			L ²		
pH	R	$lg \frac{R}{100-R}$	pH	R	$lg \frac{R}{100-R}$
2	3	-1,509	2	8	-1,061
3	12	-0,388	3	15	-0,753
4	38	0,034	4	30	-0,368
5	56	0,825	5	53	0,052
6	79	1,005	6	78	0,550
tgα=1,19; n=1			tgα=0,62; n=1		
L ³			L ⁴		
pH	R	$lg \frac{R}{100-R}$	pH	R	$lg \frac{R}{100-R}$
2	11	-0,908	2	9	-1,005
3	30	-0,368	3	25	-0,477
4	59	0,158	4	48	-0,035
5	83	0,689	5	67	0,308
6	92	1,061	6	86	0,788
tgα=0,78; n=1			tgα=0,72; n=1		

Металлар ионларининг полимер матрицадаги функционал гуруҳлар билан комплекс ҳосил қилиши тегишли мономер органик реагентларга нисбатан кўпроқ энергия сарфланиши билан содир бўлади. Натижада, сорбентларнинг металлар ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг мустаҳкамлиги мономер

координацион бирикмаларга нисбатан камрок бўлади [163, 164, 173].

3.33-жадвал

Синтез қилинган сорбентларнинг статик алмашишиш сиғимига турли реагентларнинг таъсири

Мухит	САС _{бош} , мг-экв/г	САС _{охир} , мг-экв/г	САС, %
L ¹ , САС 0,1 н НСl бўйича			
10 % H ₂ SO ₄	4,8	4,35	90,6
10 % КОН	4,8	4,76	99,2
10 % H ₂ O ₂	4,8	4,18	87,1
Ҳаво*	4,8	4,78	99,6
L ² , САС 0,1 н NaOH бўйича			
10 % H ₂ SO ₄	5,5	5,68	103,2
10 % КОН	5,5	4,95	90
10 % H ₂ O ₂	5,5	5,3	96,4
Ҳаво*	5,5	5,42	98,5
L ³ , САС 0,1 н NaOH бўйича			
10 % H ₂ SO ₄	4,71	4,85	102,9
10 % КОН	4,71	4,25	90,2
10 % H ₂ O ₂	4,71	4,65	98,7
Ҳаво*	4,71	4,38	93
L ⁴ , САС 0,1 н NaOH бўйича			
10 % H ₂ SO ₄	4,2	3,85	91,6
10 % КОН	4,2	3,76	89,5
10 % H ₂ O ₂	4,2	3,69	87,8
Ҳаво*	4,2	4,15	98,8

* ҳарорат 100°C.

3.34-жадвал

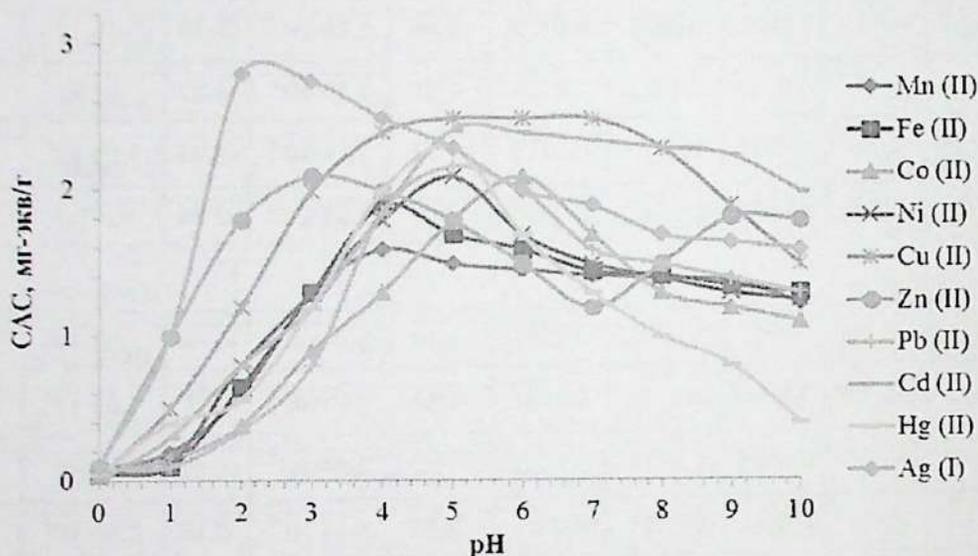
Синтез қилинган координацион бирикмаларнинг
концентрацион барқарорлик доимийликларини аниқлаш
натижалари

Металл	pH	[M], мкг/мл л	[ML _n], мкг/мл	[LH], мкг/мл	lg[LH]	[L], мкг/мл	lg[L]	K _{барқ} n=1	lgK _{барқ}
L ¹									
Cu (II)	3,4-3,7	0,0016	0,0113	0,0129	-1,89	1,28·10 ⁻⁴	-3,89	5,48·10 ⁴	4,74
Zn (II)	6,2-6,5	0,0019	0,0112	0,0123	-1,91	1,46·10 ⁻⁵	-4,83	4·10 ⁵	5,6
Cd (II)	4,5-5	0,0017	0,0115	0,0118	-1,93	1,14·10 ⁻⁴	-3,94	5,93·10 ⁴	4,8
Ag (I)	3,8-4	0,0008	0,0117	0,0125	-1,9	1,65·10 ⁻⁴	-3,78	8,8·10 ⁴	4,94
L ²									
Cu (II)	3,8-4,1	0,0013	0,0127	0,0073	-2,14	7,24·10 ⁻⁷	-6,14	1,35·10 ⁷	7,13
Zn (II)	6,5-6,7	0,0009	0,0116	0,0125	-1,91	7,85·10 ⁻⁶	-5,1	1,64·10 ⁶	6,21
Cd (II)	4,5-5	0,0015	0,0119	0,0132	-1,87	2,44·10 ⁻⁷	-6,61	3,2·10 ⁷	7,5
Ag (I)	4-4,2	0,0016	0,0215	0,0015	-2,82	5,24·10 ⁻⁹	-8,28	2,56·10 ⁸	9,4
L ³									
Cu (II)	4,2-4,7	0,0009	0,0088	0,0046	-2,33	2,75·10 ⁻¹⁰	-9,56	3,55·10 ¹⁰	10,55
Zn (II)	6-6,5	0,0011	0,0082	0,0122	-1,91	8,54·10 ⁻⁸	-7,06	8,72·10 ⁷	7,94
Cd (II)	4,2-4,5	0,0016	0,0096	0,0209	-1,68	1,13·10 ⁻⁸	-7,94	5,31·10 ⁸	8,72
Ag (I)	3,3-3,5	0,0013	0,0105	0,0129	-1,89	3,38·10 ⁻¹¹	-10,5	2,38·10 ¹¹	11,37
L ⁴									
Cu (II)	4,3-4,9	0,0014	0,0108	0,00116	-2,93	4,46·10 ⁻¹⁰	-9,35	1,73·10 ¹⁰	10,23
Zn (II)	6-6,5	0,0016	0,0102	0,0109	-1,96	4,47·10 ⁻⁷	-6,35	1,42·10 ⁷	7,15
Cd (II)	4,5-5	0,0011	0,0112	0,01018	-1,99	4,47·10 ⁻⁸	-7,35	2,27·10 ⁸	8,36
Ag (I)	3,5-4	0,0015	0,0125	0,0132	-1,87	4,47·10 ⁻¹¹	-10,3	1,86·10 ¹¹	11,27

3.3-§. Синтез қилинган сорбентларнинг баъзи d-металлар сорбциясида қўлланилиши

3.3.1-§. Металлар сорбциясига муҳит рН катталигининг таъсири

Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентларда баъзи d-металлар сорбциясининг муҳит рН катталигига боғлиқлиги ўрганилди ва олинган натижалар график кўринишида тасвирланди (3.43-3.46-расмлар).

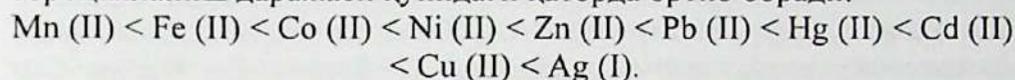


3.43-расм. L¹ сорбентда баъзи d-металлар сорбциясининг муҳит рН катталигига боғлиқлиги (C_{Me}=0,1 н, m_{сорб}=0,1 г, τ=2 с, V=10 мл)

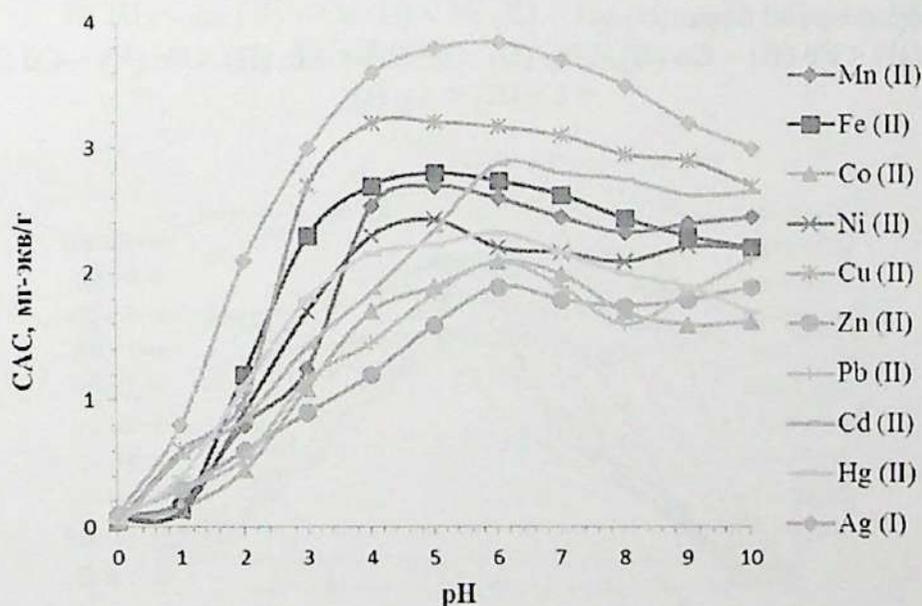
Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбентларда металлар сорбциясининг муҳит рН катталигига боғлиқлиги тасвирланган графиклардан металлар ионларининг лигандларда сорбцияси кучсиз кислотали муҳитларда нисбатан кўпроқ бўлиши кўриниб турибди. L¹ лигандида металлар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, лиганднинг статик алмашилиши сифими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида қуйидагича бўлади: Mn (II) - 1,6 (рН=4); Fe (II) - 1,85 (рН=5); Co (II) - 2,1 (рН=6); Ni (II) - 2,1 (рН=5); Hg (II) - 2,3 (рН=5), Cu (II) - 2,5 (рН=4); Cd (II) - 2,4 (рН=5); Zn (II) - 2,1 (рН=5); Pb (II) - 2,17 (рН=5); Ag (I) - 2,8 (рН=2). 3.12-расмдаги графикдан кўриниб турибдики, эритма муҳитининг рН катталиги ортиб бориши билан, яъни рН=2 дан рН=6 гача металлар ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. Муҳит

водород кўрсаткичининг киймати 6 дан ортиб нейтралликдан ишқорийликка ўтган сари сорбцияланиш даражасининг камайиши кузатилади. Бу ҳолат кислотали муҳитда металллар ионларининг турли таркибли ацидокомплекслар ҳосил қилиб сорбентнинг протонлашган фаол функционал гуруҳлари билан ион ассоциатлари ҳосил қилиб сорбцияланишидан далолат беради.

Сорбцияда оптимал рН катталиги тегишли металллар ацидокомплексларининг ҳосил бўлиш рН катталигига мос келади. Шунга кўра, ўрганилган металллар ионларининг L^1 сорбентида сорбцияланиш даражаси қуйидаги қаторда ортиб боради:



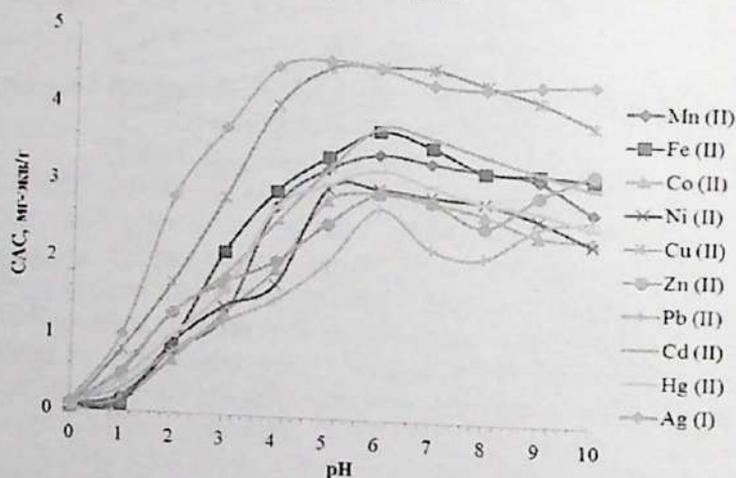
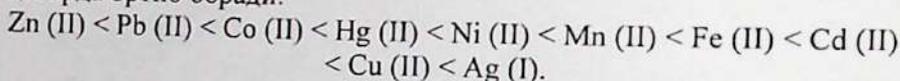
Бу сорбент таркибида амино- ва гидразо- гуруҳлар бўлиб, кучсиз кислотали муҳитда бу гуруҳлар протонлашиб фаоллашади. Натижада, металллар ионлари сорбент таркибидаги фаоллашган функционал гуруҳлар билан ион боғлар ҳосил қилиб сорбцияланади. Эритма муҳити ишқорийликка ўтиб бориши билан металл ионлари тегишли гидроксидлар ёки кучли ишқорий муҳитларда гидроксокомплекслар ҳосил қилиб сорбент фазасига чўкади.



3.44-расм. L^2 сорбентида баъзи d-металлар сорбциясининг муҳит рН катталигига боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, $\tau=2$ с, $V=10$ мл)

L^2 сорбентида металллар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, сорбентнинг статик алмашилиш сизими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида қуйидагича бўлади: Mn (II) - 2,7 (рН=5); Fe (II) - 2,8 (рН=5); Co (II) - 2,1 (рН=6); Ni (II) - 2,4 (рН=5); Hg (II) - 2,3 (рН=6), Cu (II) - 3,21 (рН=5); Cd (II) - 2,8 (рН=6); Zn (II) - 1,9 (рН=6); Pb (II) - 2,1 (рН=6); Ag (I) - 3,8 (рН=6). 3.13-расмдаги графикдан кўриниб турибдики, бу сорбентда эритма муҳити рН катталигининг рН=4 дан рН=7 гача интервалида металллар ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. Бу ҳолат кучсиз кислотали муҳитда металллар ионларининг турли таркибли ацидокомплекслар ҳосил қилиб сорбентнинг протонлашган фаол функционал гуруҳлари – амина ва фосфогуруҳлар билан ион ассоциатлари ҳосил қилиб сорбцияланишидан далолат беради.

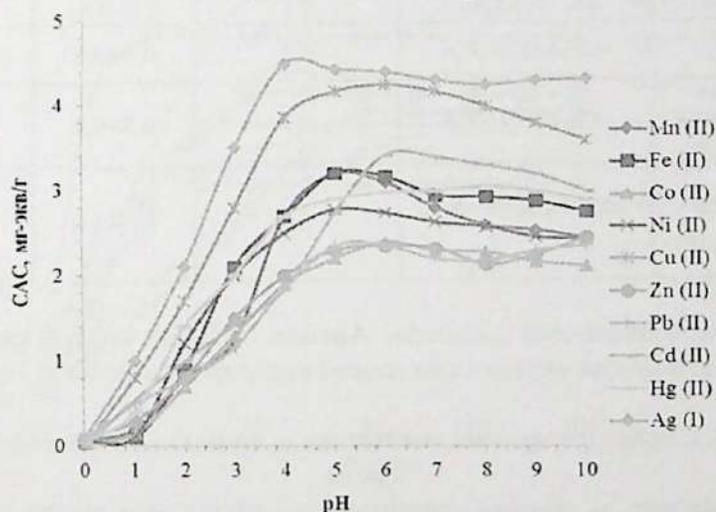
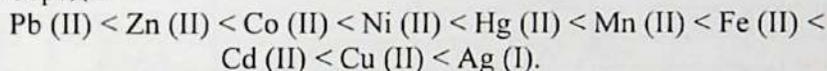
Муҳит кислоталиги ортиши билан металллар ионларининг сорбент фазасидан эритмага ўтиши кузатилади, натижада, сорбция даражаси камаяди. Муҳит водород кўрсаткичининг қиймати 7 дан ортиб ишқорийликка ўтганда ҳам сорбцияланиш даражасининг камайиши кузатилади. Шунга кўра, ўрганилган металллар ионларининг L^2 сорбентида сорбцияланиш даражаси қуйидаги каторда ортиб боради:



3.45-расм. L^3 сорбентида баъзи d-металлар сорбциясининг муҳит рН катталигига боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, $\tau=2$ с, $V=10$ мл)

L^3 сорбентида металллар сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, сорбентнинг статик алмашилиш сифими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида куйидагича бўлади: Mn (II) - 3,4 (рН=6); Fe (II) - 3,7 (рН=6); Co (II) - 2,9 (рН=6); Ni (II) - 2,96 (рН=6); Hg (II) - 3,2 (рН=5), Cu (II) - 4,52 (рН=5); Cd (II) - 3,75 (рН=6); Zn (II) - 2,9 (рН=6); Pb (II) - 2,7 (рН=6); Ag (I) - 4,6 (рН=4).

3.14-расмдаги графикдан кўриниб турибдики, бу сорбентда ҳам эритма муҳити рН катталигининг рН=4 дан рН=7 гача интервалида металллар ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. Бу ҳолат кучсиз кислотали муҳитда металллар ионларининг турли таркибли ацидокомплекслар ҳосил қилиб сорбентнинг протонлашган фаол функционал гуруҳлари - амина-ва дитиофосфогуруҳлар билан ион ассоциатлари, шунингдек координацион боғ ҳосил қилиб сорбцияланишидан далолат беради. Муҳит кислоталиги ортиши билан металллар ионларининг сорбент фазасидан эритмага ўтиши кузатилади, натижада, сорбция даражаси камаяди. Шунга кўра, ўрганилган металллар ионларининг МФСЭ сорбентида сорбцияланиш даражаси куйидаги қаторда ортиб боради:



3.46-расм. L^4 сорбентида баъзи d-металлар сорбциясининг муҳит рН катталигига боғлиқлиги ($C_{\text{Me}}=0,1 \text{ н}$, $m_{\text{сорб}}=0,1 \text{ г}$, $\tau=2 \text{ с}$, $V=10 \text{ мл}$)

L⁴ сорбентда металл сорбциясини ўрганиш натижаларига кўра, сорбентнинг статик алмашилиш сиғими (мг-экв/г) оптимал муҳит рН катталигида куйидагича бўлади: Mn (II) - 3,2 (рН=5); Fe (II) - 3,2 (рН=5); Co (II) - 2,4 (рН=6); Ni (II) - 2,78 (рН=5); Hg (II) - 2,98 (рН=6); Cu (II) - 4,25 (рН=6); Cd (II) - 3,42 (рН=6); Zn (II) - 2,3 (рН=6); Pb (II) - 2,3 (рН=6); Ag (I) - 4,5 (рН=4). 3.15-расмдаги графикдан кўриниб турибдики, бу сорбентда ҳам эритма муҳити рН катталигининг рН=4 дан рН=7 гача интервалида металл ионларининг сорбцияланиш даражаси максимумдан ўтади. Ўрганилган металл ионларининг L⁴ сорбентда сорбцияланиш даражасининг ортиб бориши L³ сорбентдаги сорбцияланиш каторига мос келади.

3.35-жадвал

Синтез қилинган сорбентларни баъзи саноат сорбентлари билан солиштириш бўйича маълумотлар

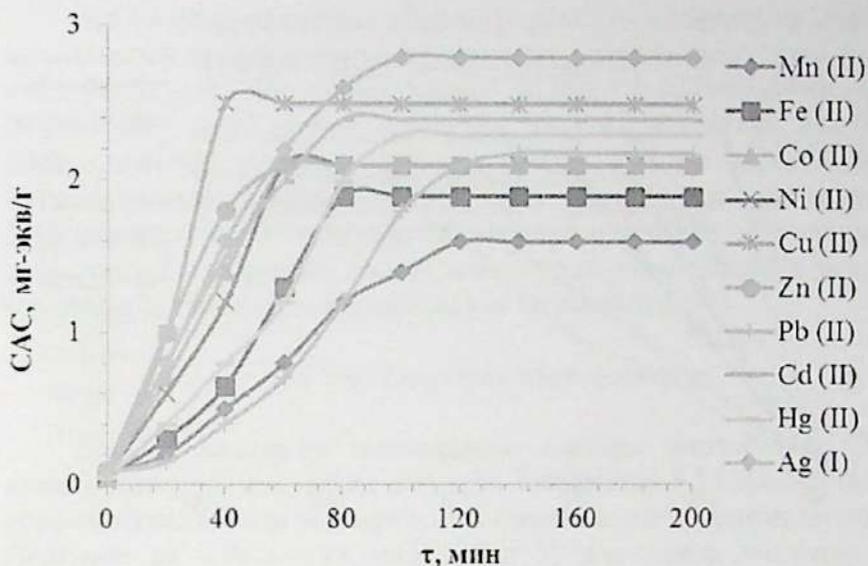
Сорбент	Функционал гуруҳи	Тўлиқ сорбцион сиғими, мг-экв/л	Заррачалар ўлчами, мм	Сочма оғирлиги, г/л
L ¹	=NH (амидо, гидразо);	5,2	0,4-0,7	610
L ²	=NH; -PO ₃ (OH)	4,7	0,45-0,8	680
L ³	=NH; -PO ₂ S(SH)	5,6	0,4-0,8	570
L ⁴	=N-; -PO ₂ S(SH)	5,3	0,55-0,85	620
Purolite S950 ¹	-CH ₂ NHCH ₂ PO ₃	4,7	0,4-0,65	669
Lewatit TP260 Monoplus ²	-CH ₂ NHCH ₂ PO ₃	5,7	0,52-0,6	690
АФИ-22 ³	-N(CH ₂ CH ₂ OP(=N)-) ₂ OH	3,6	0,63-1,0	405

¹«Purolite International Limited», Англия; ²«Bayer AG», Германия;

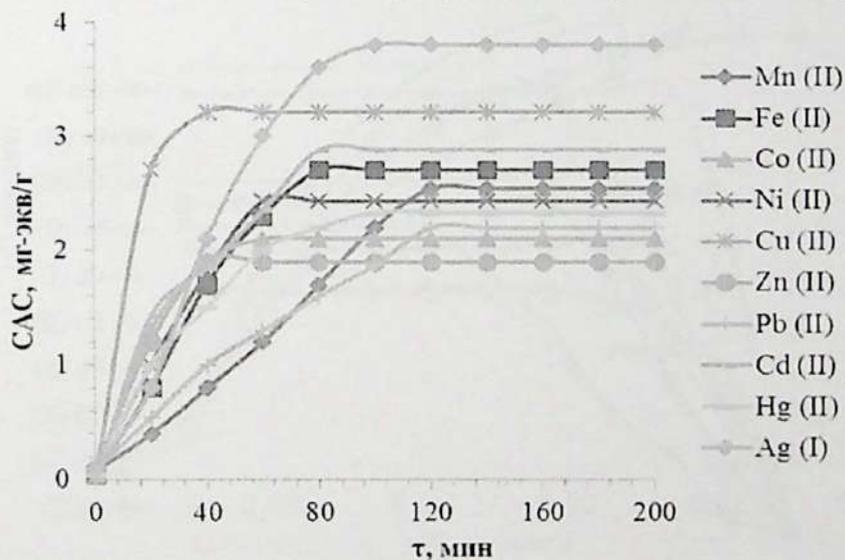
³Кимё-технология умумроссия илмий-тадқиқот институти, Россия.

3.3.2-§. Сорбент – эритма системасида мувозанат ҳосил бўлиш вақти

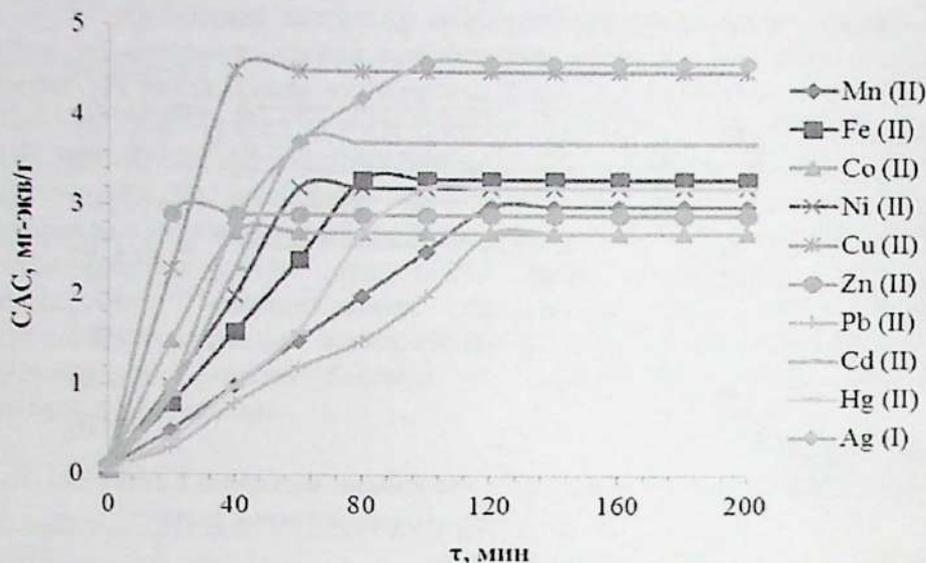
Сорбент – эритма системасида мувозанат ҳосил бўлиш вақтини ўрганишда [146; 86-б.] адабиётдаги маълумотлар асосида тадқиқотлар ўтказилди ҳамда аниқлаш натижалари 3.47-3.50-расмларда график кўринишида келтирилган.



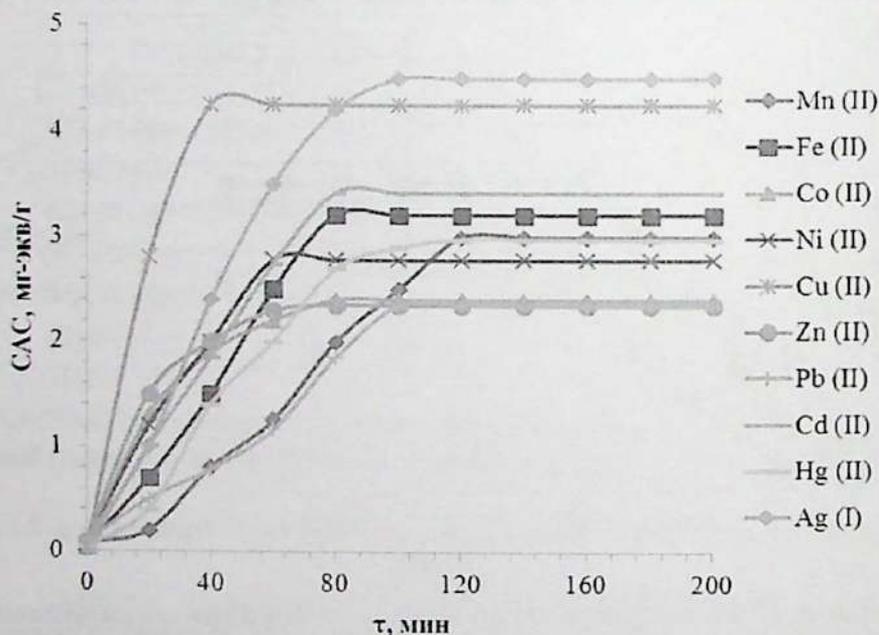
3.47-расм. L¹ да сорбцияланган металллар ионлари микдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, pH=6, V=10 мл)



3.48-расм. L² да сорбцияланган металллар ионлари микдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, pH=6, V=10 мл).



3.49-расм. L³ да сорбцияланган металллар ионлари миқдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, рН=6, V=10 мл)

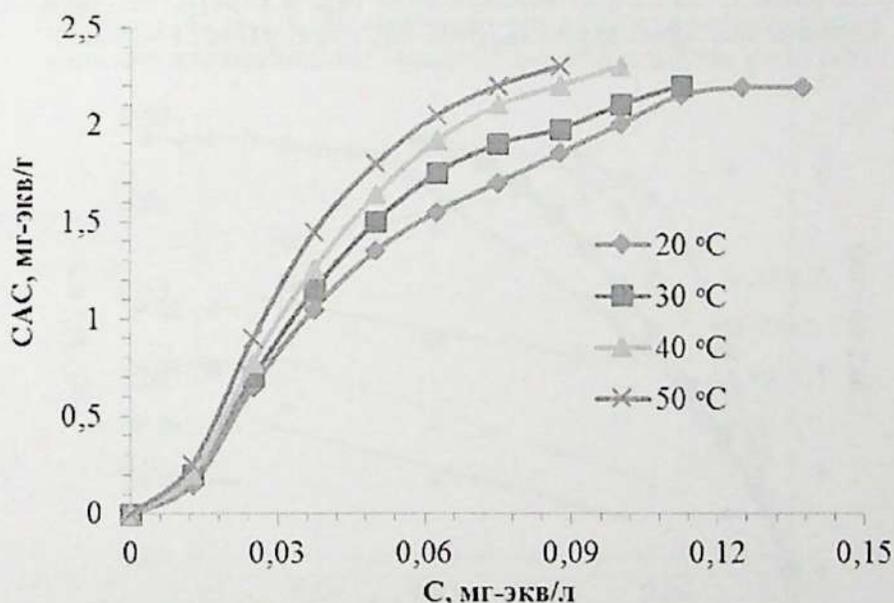


3.50-расм. L⁴ да сорбцияланган металллар ионлари миқдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, рН=6, V=10 мл)

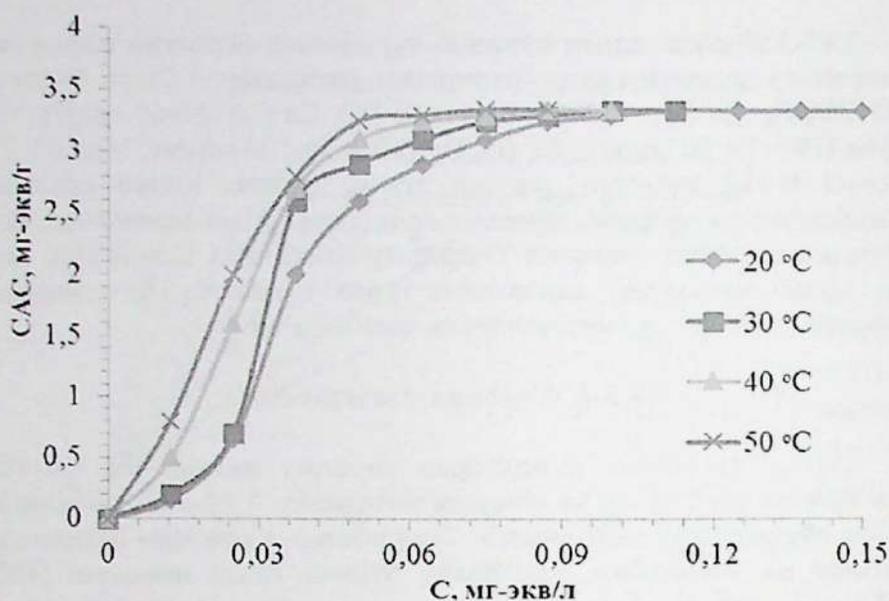
3.47-3.50-расмлардан кўришиб турибдики, берилган шароитда мувозанатга эришиш вақти ўрганилган лигандларда ўзаро ўхшаш, яъни Cu (II), Zn (II) – 30-40 минут, Ni (II), Co (II) -50-60 минут, Cd (II), Fe (II) – 70-80 минут, Ag (I), Hg (II) – 90-100 минут, Mn (II), Pb (II) – 110-120 минутни ташкил этади. Синтез қилиб олинган лигандларнинг хоссалари саноат лигандлари билан солиштирилди. 3.25-жадвалга кўра, олинган лигандлар хоссалари жиҳатидан чет элда ишлаб чиқарилиб, саноатнинг турли тармоқларида самарали қўлланиб келинаётган лигандлардан қолишмайди.

3.3.3-§. Сорбция изотермаси

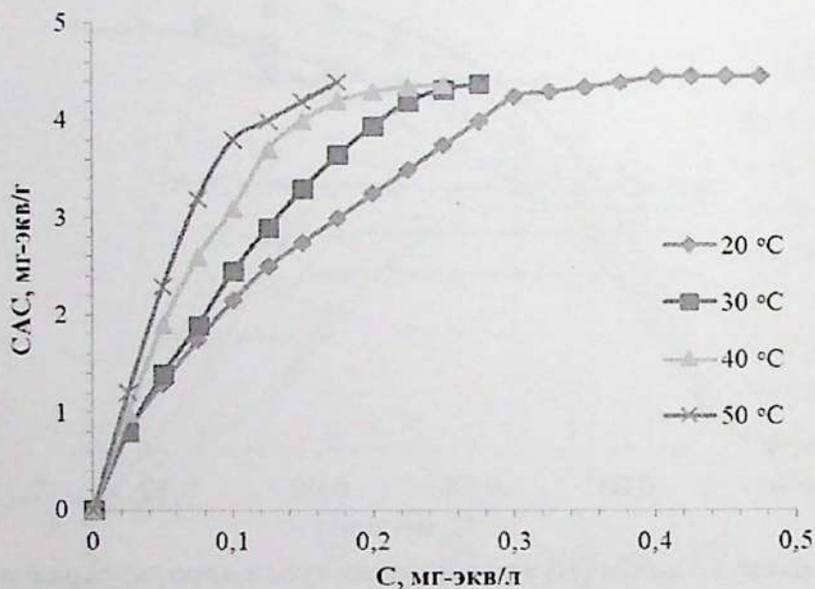
Синтез қилинган лигандларда сорбция изотермаси Cu (II) иони бўйича ўрганилди ва олинган натижалар 3.51-3.62-расмларда график кўринишида келтирилди. Тажрибаларда олинган натижалар Ленгмюр ва Фрейндлих моделлари бўйича қайта ишланди [153, 154].



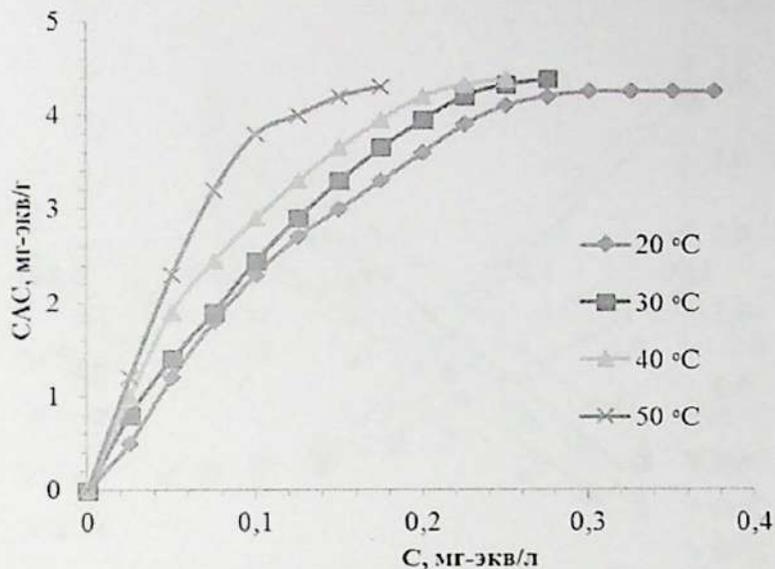
3.51-расм. L¹ да Cu (II) ионларининг турли ҳароратлардаги сорбция изотермалари ($m_{\text{сорб}}=25$ мг, $\tau=4$ с, pH=6, V=25 мл).



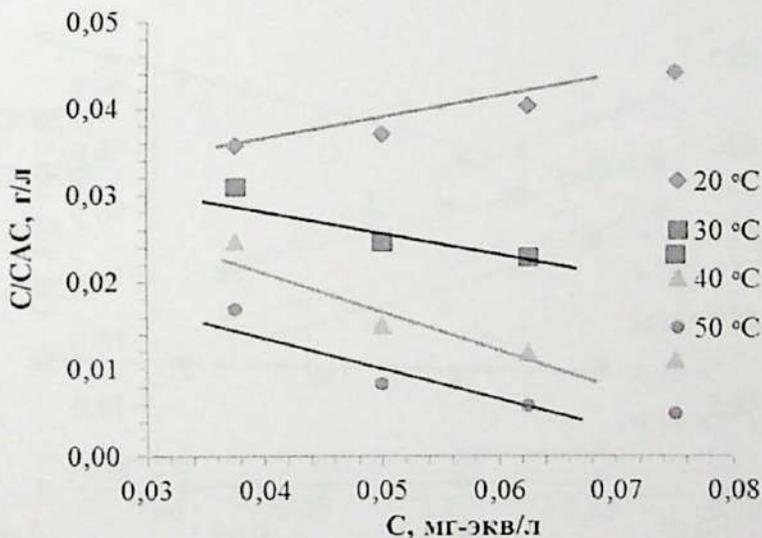
3.52-расм. L^2 да $Cu(II)$ ионларининг турли ҳароратлардаги сорбция изотермалари ($m_{сорб}=25$ мг, $\tau=4$ с, $pH=6$, $V=25$ мл)



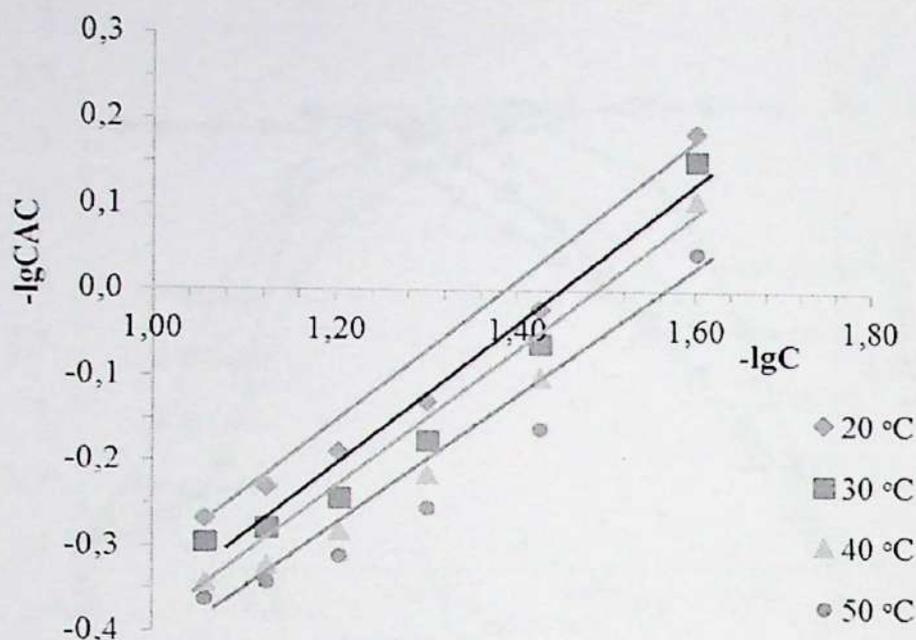
3.53-расм. L^3 да $Cu(II)$ ионларининг турли ҳароратлардаги сорбция изотермалари ($m_{сорб}=25$ мг, $\tau=4$ с, $pH=6$, $V=25$ мл)



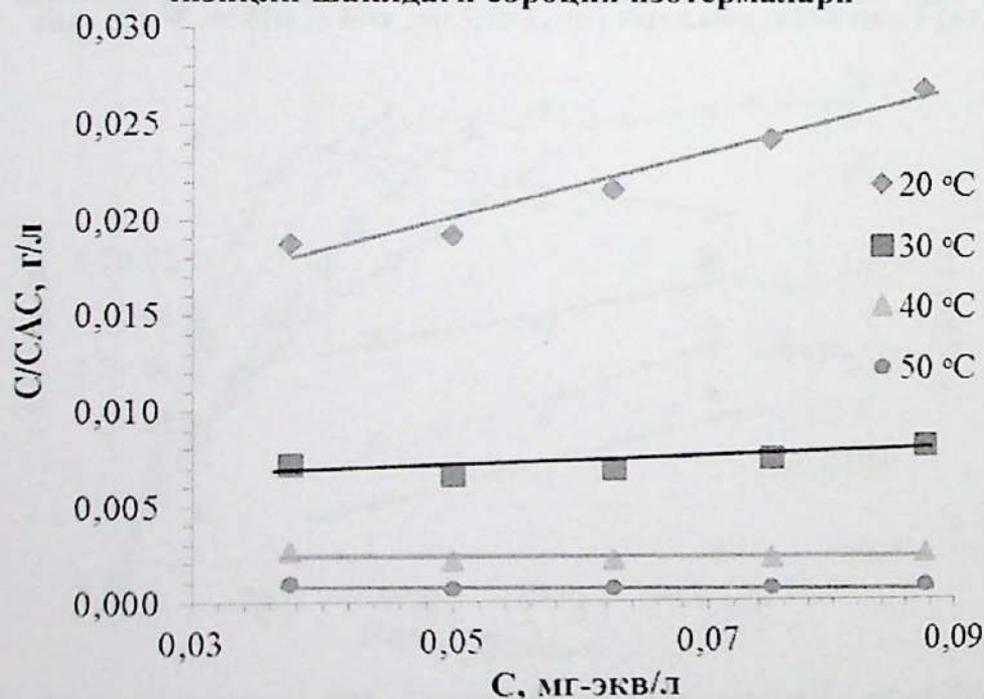
3.54-расм. L^4 да $Cu(II)$ ионларининг турли ҳароратлардаги сорбция изотермалари ($m_{\text{сорб}}=25$ мг, $\tau=4$ с, $pH=6$, $V=25$ мл)



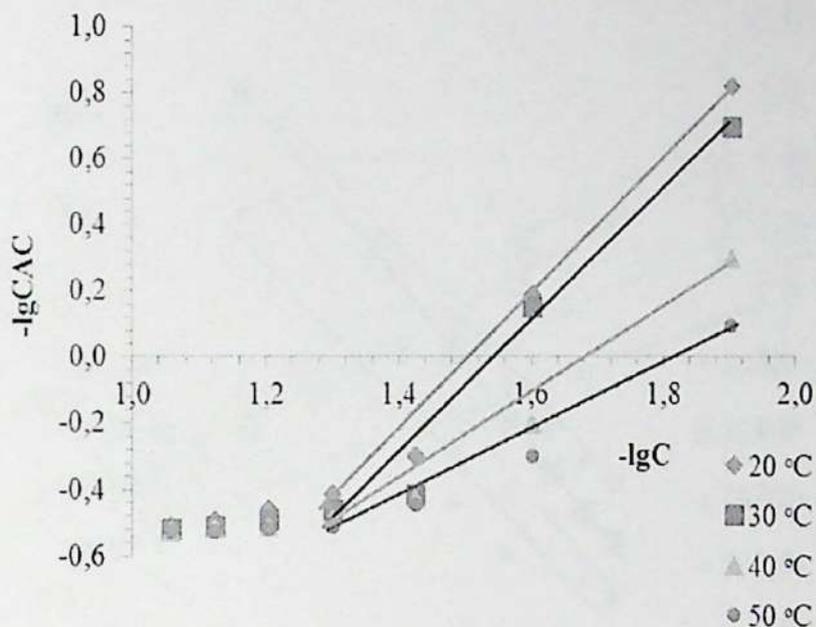
3.55-расм. Ленгмюр модели бўйича $Cu(II)$ ионларининг L^1 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари



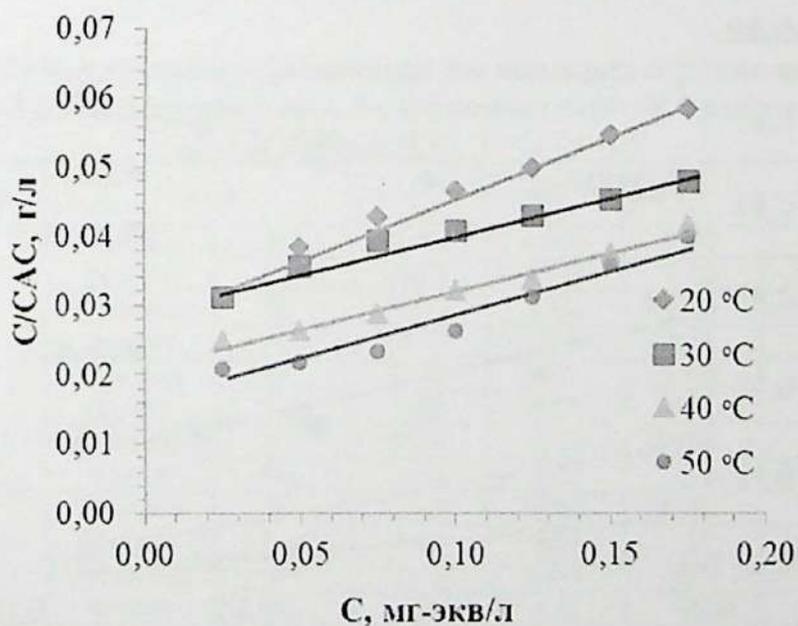
3.56-расм. Фрейдлих модели бўйича $\text{Cu}(\text{II})$ ионларининг L^1 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари



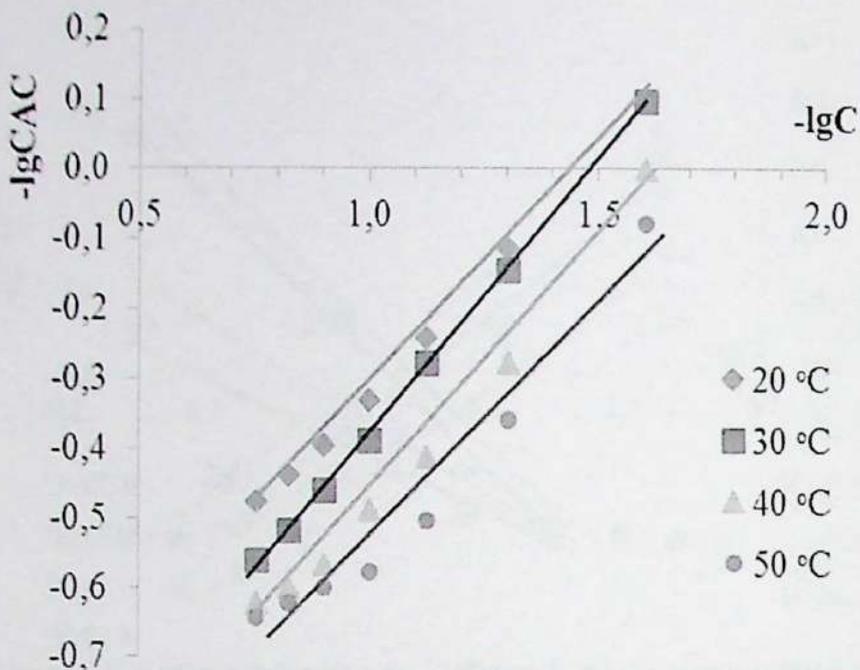
3.57-расм. Ленгмюр модели бўйича $\text{Cu}(\text{II})$ ионларининг L^2 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари



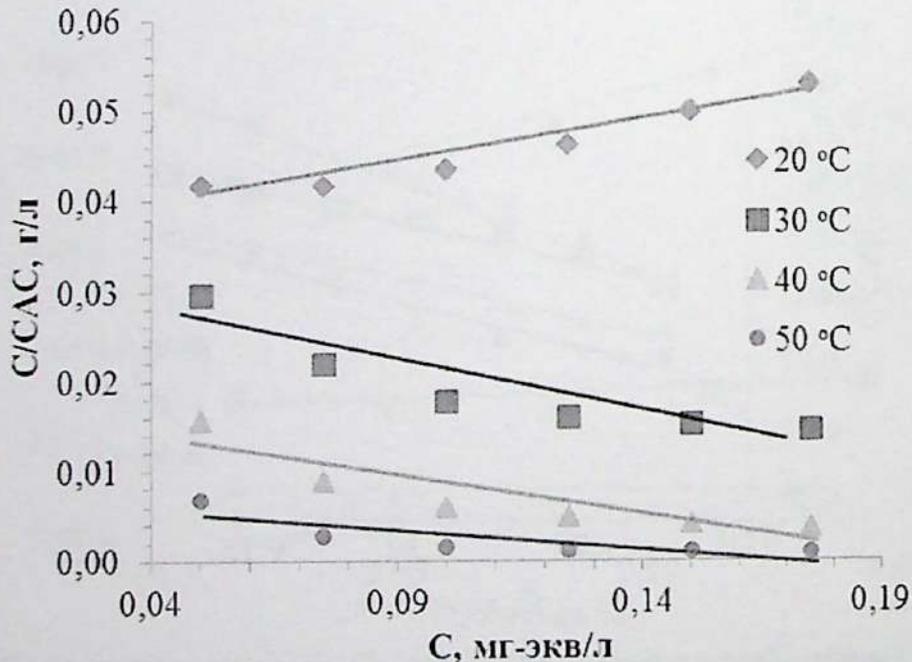
3.58-расм. Фрейндлих модели бўйича $\text{Cu}(\text{II})$ ионларининг L^2 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари



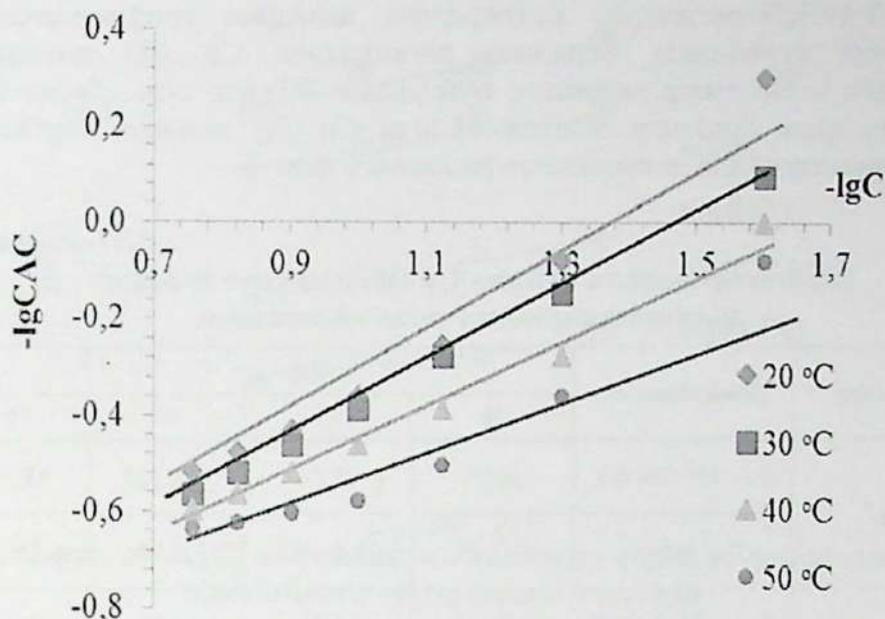
3.59-расм. Ленгмюр модели бўйича $\text{Cu}(\text{II})$ ионларининг L^3 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари



3.60-расм. Фрейндлих модели бўйича $Cu(II)$ ионларининг L^3 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари



3.61-расм. Ленгмюр модели бўйича $Cu(II)$ ионларининг L^4 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари



3.62-расм. Фрейндлих модели бўйича $\text{Cu}(\text{II})$ ионларининг L^4 да чизиқли шаклдаги сорбция изотермалари

3.36-жадвал

$\text{Cu}(\text{II})$ ионларининг ўрганилган лигандларда сорбция модели учун $F_{\text{таж}}$ ва детерминация коэффицентлари (R^2) қийматлари ($F_{\text{мезон}}=2,74$; $P=0,95$; $f_1=6$; $f_2=16$)

Лиганд	Модел		Ҳарорат, °C			
			20	30	40	50
L^1	Ленгмюр модели	R^2	0,936	0,950	0,957	0,956
		$F_{\text{таж}}$	0,567	0,643	0,725	0,746
	Фрейндлих модели	R^2	0,928	0,932	0,951	0,971
		$F_{\text{таж}}$	11,25	10,59	9,45	5,02
L^2	Ленгмюр модели	R^2	0,989	0,987	0,987	0,993
		$F_{\text{таж}}$	0,58	0,62	0,88	0,79
	Фрейндлих модели	R^2	0,951	0,965	0,992	0,995
		$F_{\text{таж}}$	7,63	5,29	2,17	1,93
L^3	Ленгмюр модели	R^2	0,990	0,986	0,993	0,994
		$F_{\text{таж}}$	0,61	1,24	0,21	0,04
	Фрейндлих модели	R^2	0,978	0,958	0,976	0,973
		$F_{\text{таж}}$	3,84	6,62	4,65	5,21
L^4	Ленгмюр модели	R^2	0,987	0,990	0,993	0,985
		$F_{\text{таж}}$	1,07	0,65	0,23	1,39
	Фрейндлих модели	R^2	0,930	0,956	0,961	0,973
		$F_{\text{таж}}$	10,77	6,71	6,03	4,26

3.49-3.56-расмларда келтирилган изотерма графикларидан кўриниб турибдики, берилган лигандларда Cu (II) ионлари сорбцияси Ленгмюр моделига бўйсунди. Шунга кўра, берилган лигандларда Ленгмюр модели бўйича Cu (II) ионлари сорбция изотермаларининг доимийликлари ҳисобланди.

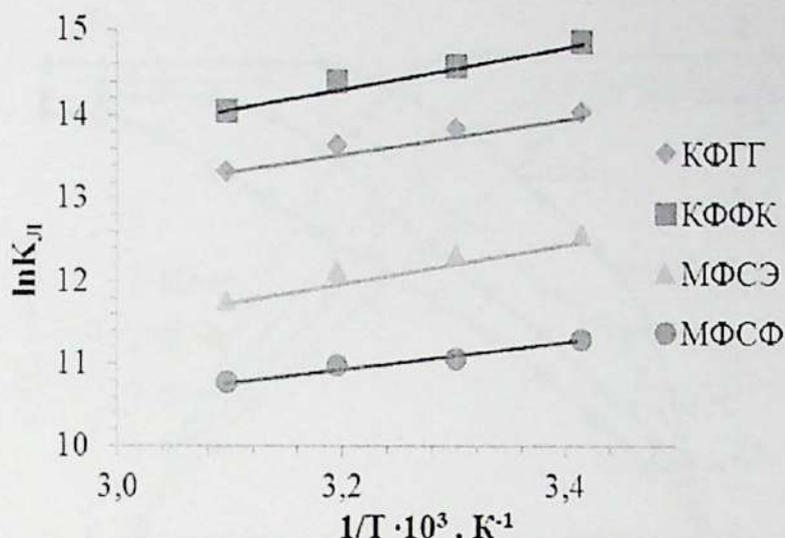
3.37-жадвал

Ленгмюр модели бўйича Cu (II) ионлари сорбция изотермаларининг доимийликлари

Лиганд	Доимийликлар	Ҳарорат, °C			
		20	30	40	50
L^1	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	10,95	11,24	11,38	11,53
	$K_{\text{д}}$, л/моль	$12,7 \cdot 10^5$	$10,5 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	$6,15 \cdot 10^5$
L^2	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	13,71	14,39	15,73	18,12
	$K_{\text{д}}$, л/моль	$29,08 \cdot 10^5$	$22,1 \cdot 10^5$	$18,3 \cdot 10^5$	$12,7 \cdot 10^5$
L^3	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	30,8	31,2	32,3	34,5
	$K_{\text{д}}$, л/моль	$29,1 \cdot 10^4$	$22,4 \cdot 10^4$	$18,6 \cdot 10^4$	$12,78 \cdot 10^4$
L^4	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$, моль/г	27,1	28,3	29,16	31,24
	$K_{\text{д}}$, л/моль	$8,2 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$	$4,87 \cdot 10^4$

3.37-жадвалдан кўриниб турибдики, мувозанат доимийси етарлича катта қийматга эга бўлиб, лигандларнинг Cu (II) ионларига нисбатан танловчанлиги тўғрисида хулоса қилиш мумкин. Ҳарорат ортиши билан лигандларнинг ҳисобланган максимал сорбцион сифимининг ортиб бориши полимер матрицасининг ўзига хослигидан далолат беради. Яъни ҳарорат ортиб бориши билан лигандларнинг бўкувчанлиги ҳам ортади, натижада, сорбцияланувчи ионлар лиганд таркибига чуқурроқ кириб сорбцияланади.

Сорбцион мувозанат доимийсининг ҳароратга боғлиқлиги термодинамик параметрларни ҳисоблаш имконини беради.



3.62-расм. Cu (II) ионининг лигандларда сорбция мувозанат доимийсига хароратнинг таъсири

3.38-жадвал

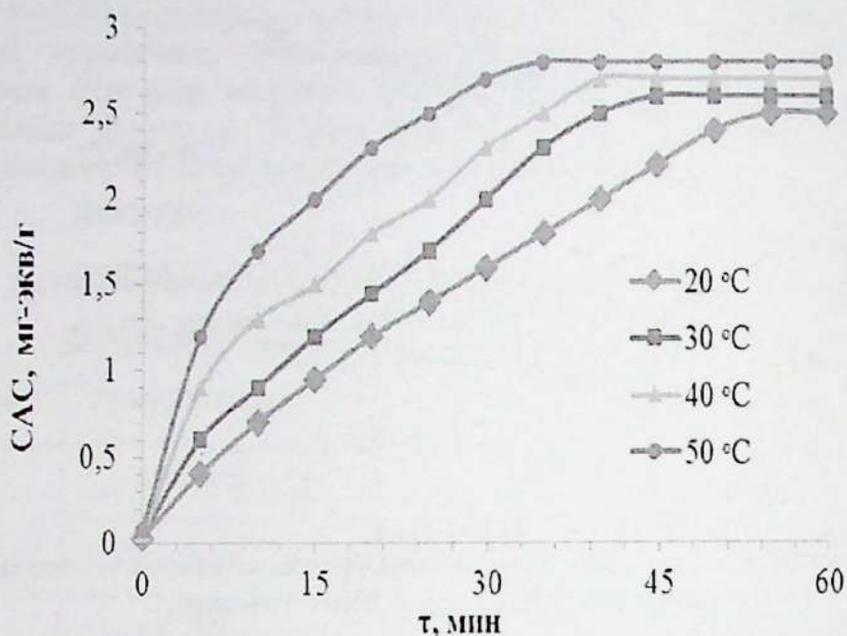
Cu (II) ионининг лигандларда сорбциясининг 20°C хароратдаги шартли термодинамик параметрлари

Лиганд	ΔH , кЖ/моль	ΔS , Ж/моль	ΔG , кЖ/моль
L ¹	-17,6	26,1	-30,8
L ²	-20,8	21,5	-31,7
L ³	-19,4	32,4	-32,1
L ⁴	-18,3	29,25	-31,9

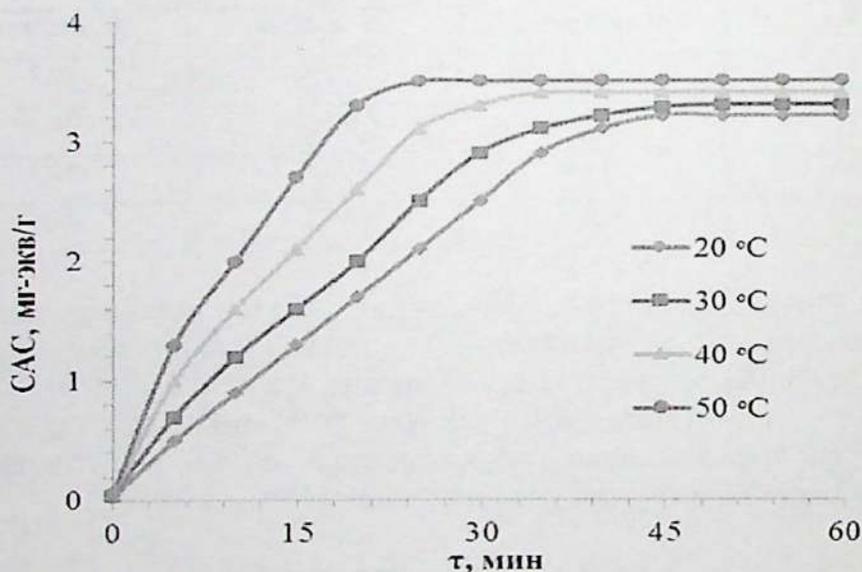
3.38-жадвалдан кўриниб турибдики, Cu (II) иони лигандларда эркин энергия ва энтальпиянинг камайиб, энтропиянинг ортиши билан ўз-ўзидан сорбцияланади. Лиганд фазасида координацион бирикма ҳосил бўлиши билан система энтропиясининг ортишини лиганд фаол функционал гуруҳларининг сольват булутларининг парчаланиши билан тушунтириш мумкин [159, с.869-872].

3.3.4-§. Сорбция кинетикаси

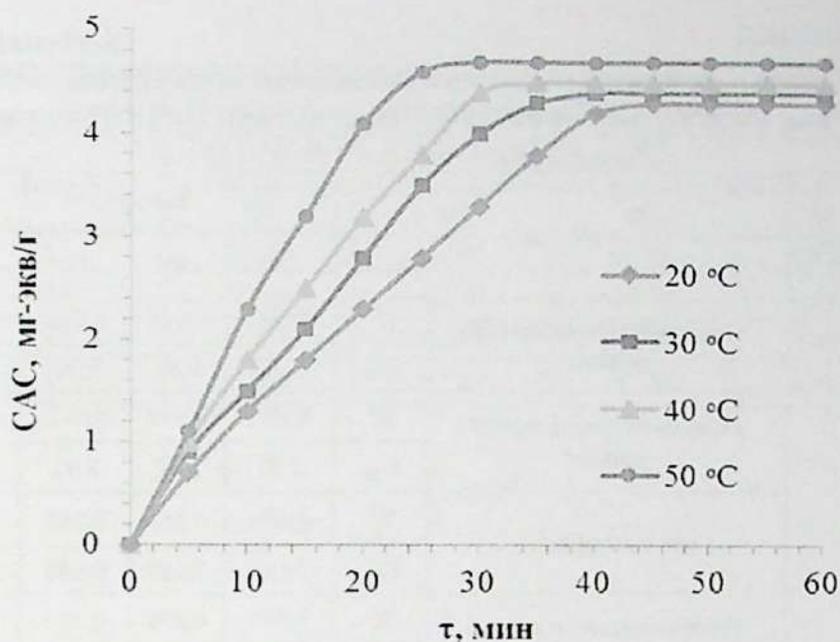
Синтез қилинган лигандларда сорбция кинетикаси Cu (II) иони бўйича ўрганилди ва олинган натижалар 3.63-3.66-расмларда график кўринишида келтирилди.



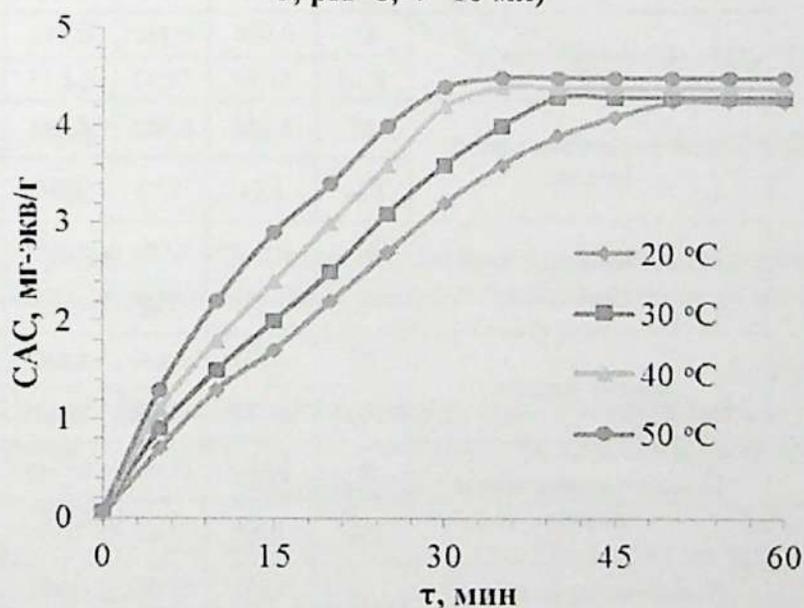
3.63-расм. L^1 да турли ҳароратларда сорбцияланган $\text{Cu}(\text{II})$ ионлари миқдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{\text{Me}}=0,1$ н, $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, $\text{pH}=6$, $V=10$ мл)



3.64-расм. L^2 да турли ҳароратларда сорбцияланган $\text{Cu}(\text{II})$ ионлари миқдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{\text{Me}}=0,1$ н, $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, $\text{pH}=6$, $V=10$ мл)



3.65-расм. L^3 да турли хароратларда сорбцияланган $Cu(II)$ ионлари миқдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, $pH=6$, $V=10$ мл)



3.66-расм. L^4 да турли хароратларда сорбцияланган $Cu(II)$ ионлари миқдорининг вақтга боғлиқлиги ($C_{Me}=0,1$ н, $m_{сорб}=0,1$ г, $pH=6$, $V=10$ мл)

3.39-жадвал

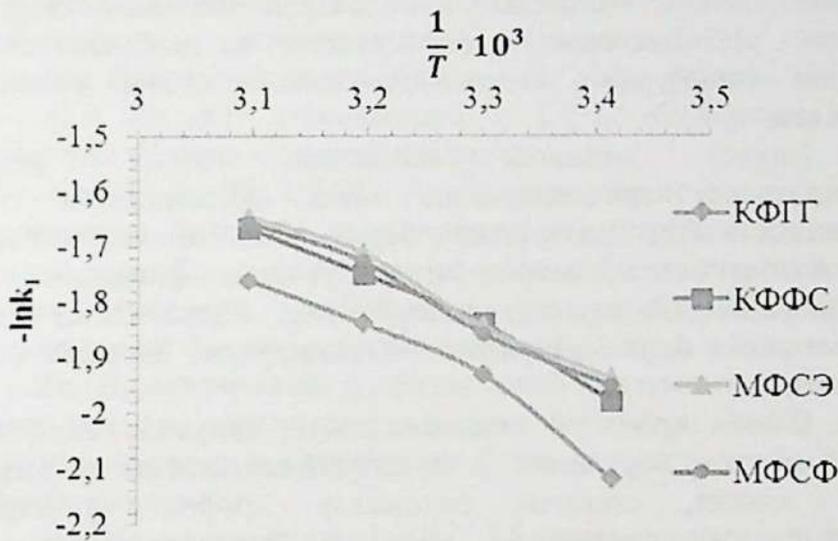
Cu (II) ионларининг ўрганилган лигандларда кинетика модели учун $F_{\text{тж}}$ ва детерминация коэффицентлари (R^2) қийматлари
 ($F_{\text{мезил}}=2,96$; $P=0,95$; $f_1=5$; $f_2=14$)

Лиганд	Модел		Харорат, °C			
			20	30	40	50
L^1	Псевдо-биринчи тартиб модели	R^2	0,990	0,993	0,988	0,991
		$F_{\text{тж}}$	0,71	0,25	0,92	0,45
	Псевдо-иккинчи тартиб модели	R^2	0,984	0,979	0,972	0,958
		$F_{\text{тж}}$	1,82	3,72	3,92	5,65
	Елович модели	R^2	0,876	0,851	0,814	0,787
		$F_{\text{тж}}$	19,18	22,88	28,45	32,10
L^2	Псевдо-биринчи тартиб модели	R^2	0,987	0,993	0,989	0,979
		$F_{\text{тж}}$	0,99	0,04	0,66	1,95
	Псевдо-иккинчи тартиб модели	R^2	0,983	0,990	0,981	0,924
		$F_{\text{тж}}$	3,15	1,45	3,72	11,04
	Елович модели	R^2	0,924	0,862	0,913	0,890
		$F_{\text{тж}}$	11,60	20,57	12,15	15,81
L^3	Псевдо-биринчи тартиб модели	R^2	0,976	0,982	0,991	0,984
		$F_{\text{тж}}$	2,51	1,70	0,45	1,49
	Псевдо-иккинчи тартиб модели	R^2	0,966	0,980	0,970	0,969
		$F_{\text{тж}}$	6,09	3,62	3,69	4,84
	Елович модели	R^2	0,867	0,879	0,862	0,863
		$F_{\text{тж}}$	20,45	17,22	20,82	21,49
L^4	Псевдо-биринчи тартиб модели	R^2	0,992	0,989	0,990	0,986
		$F_{\text{тж}}$	0,24	0,62	0,42	1,03
	Псевдо-иккинчи тартиб модели	R^2	0,987	0,980	0,991	0,982
		$F_{\text{тж}}$	2,85	3,73	1,93	3,35
	Елович модели	R^2	0,939	0,915	0,910	0,904
		$F_{\text{тж}}$	10,57	13,50	14,34	15,56

3.40- жадвал

Псевдо-биринчи тартиб модели бўйича $\text{Cu}(\text{II})$ ионлари сорбция кинетикасининг доимийликлари, $k_1, \text{мин}^{-1}$

Лиганд	Харорат, °C			
	20	30	40	50
L ¹	0,120	0,145	0,159	0,172
L ²	0,138	0,159	0,174	0,189
L ³	0,144	0,158	0,181	0,193
L ⁴	0,142	0,156	0,178	0,191



3.23-расм. $\text{Cu}(\text{II})$ ионининг лигандларда сорбциясининг кинетик доимийликларига ҳароратнинг таъсири ($C_{\text{Me}}=0,1 \text{ н}$, $m_{\text{сорб}}=0,1 \text{ г}$, $\text{pH}=6$, $V=10 \text{ мл}$).

3.41-жадвал

Синтез қилинган лигандларда мис (II) сорбцияси учун Аррениус доимийсининг логарифмик қиймати ва шартли фаолланиш энергияси

Лиганд	$E_{\text{фаол}}, \text{кЖ/моль}$	$\ln A$
L ¹	10,23	2,06
L ²	9,85	1,42
L ³	9,17	1,35
L ⁴	9,36	1,78

III БОБ БЎЙИЧА ХУЛОСА

1. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи лигандларнинг кинемий барқарорлиги турли агрессив муҳитларда синовдан ўтказилди. Тадқиқ этилаётган лигандларнинг турли реагентлар, шунингдек кучли оксидловчилар таъсирига чидамлилиги текширилди.

2. Сорбция жараёнида металллар ионлари билан ўрин алмашинган протонлар сонини (n) аниқлаш эритмада металллар ионлари билан комплекс ҳосил қилишда катнашган фаол функционал гуруҳлар тўғрисида маълумот олиш мақсадида, сорбция жараёнида металллар ионлари билан ўрин алмашинган протонлар сонини аниқлаш учун "металл ионининг ажралиш даражаси - pH " боғлиқлик графиги тузилди ва графикадаги тўғри чизиқнинг оғиш бурчаги тангенсининг қиймати бўйича n катталиқ ҳисобланди.

3. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал лигандларнинг баъзи 3d-металлари билан координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликларини аниқлаш учун потенциалометрик титрлаш усулидан фойдаланилди ва мис (II) ионларининг келтири сорбентлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликлари ҳисобланди.

4. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи лигандларда баъзи d-металлар сорбциясининг муҳим pH катталиғига боғлиқлиги тадқиқ этилди, олинган натижалар график кўринишида тасвирланди ва ўрнинлиги металллар ионларининг тегишли лигандларда сорбциясининг катари тузилди. Лиганд - эритма системасида мувозанат ҳосил бўлиш вақти ўрнинилди.

ХУЛОСА

1. Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал сорбентлар - поли-2-оксо-1,3-ди (гидразинометил)-5-N-гидроксиметиламинокарбонил -1,3,5-триазин (L^1); поли- 2- оксо- 1,3- ди (фосфоноксиметил)- 5-N-метиламинокарбонил-1,3,5-триазин (L^2); поли-(ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфат) кислотанинг калийли тузи (L^3) ва поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузи (L^4) ни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилди ва тўртта янги сорбент синтез қилинди.

2. Квант-кимёвий полуэмпирик усуллар AM-1, PM3, MNDO ёрдамида барча синтез қилинган сорбентларнинг битта мономер звеносининг электрон тузилиши тадқиқ этилди ва полидентат полифункционал лигандлардаги координацион марказлар аниқланди. Бунда потенциал тўққиз – (L^1 , L^4), саккиз – (L^2) ва ўн икки - (L^3) дентатли лигандлардан L^1 , L^3 , L^4 -бидентатли ва L^2 -тридентатли бўлиши кўрсатиб берилди.

3. Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган сорбентларлар билан 16 та координацион бирикмалари олинди, уларнинг таркиби ва тузилиши замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида исботланди ҳамда бу координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийликлари аниқланди:

- Zn (II) ионларининг L^1 билан эритма муҳитининг $pH=6,2-6,5$ қийматида ҳосил қилган координацион бирикмаси Cu (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг координацион бирикмаларига нисбатан ўзига ҳос барқарорликка эга;

- Ag (I) ионларининг L^2 , L^3 , L^4 билан эритма муҳитининг $pH=3-4$ интервалида ҳосил қилган координацион бирикмалари уларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларига нисбатан юқори барқарорликка эга. Бу эса Ag (I) ионларини эритмадаги Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионларидан ажратиш имконини беради. Олинган натижалар Пирсоннинг “Қаттиқ ва юмшоқ кислота ва асослар” принципига зид эмаслиги кўрсатиб берилди.

4. Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари эритма муҳитининг $pH=3,4-3,7$ қийматида L^1 нинг карбонил ва гидразо- гуруҳлари билан координацияланиб, олти аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилади. Ag (I) ионлари эса бу шароитда фақат гидразо- гуруҳлар билан координацияланади. L^2 эритма муҳитининг $pH=4-6$ қийматида таркибидаги фосфогуруҳ протонларини металл ионлари билан алмашиниши, амидо ва карбонил гуруҳлар ҳисобига Cu (II), Zn (II),

Cd (II) ионлари олти аъзоли ва тўрт аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилиб, Ag (I) ионлари эса фосфогуруҳ протони билан алмашилиб, амидогуруҳ орқали олти аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилиб координацияланиши ИҚ спектрал усул ёрдамида исботланди.

5. L^3 ва L^4 сорбентларида Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари дитиогуруҳдаги олтингугурт атоми орқали координацияланади, комплекс ҳосил қилувчининг заряди металл ионларининг эритма муҳитининг $pH=4-6$ қийматида депротонлашган дитиофосфат гуруҳи билан боғ ҳосил қилиши ҳисобига компенсацияланади. Бунда тўрт аъзоли металлхелатлар ҳосил бўлади. Лигандлардаги дитиофосфат гуруҳлари Cu (II), Zn (II), Cd (II) ионлари билан иккита тўрт аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилади ва ушбу металл ионлари халқаларнинг марказида жойлашиши лиганд молекуласининг битта звеносини квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари асосида башорат қилинган. Ag (I) ионлари эса битта металлоцикл ҳосил қилиши кўрсатиб берилди.

6. Маҳаллий хом ашёлар асосида синтез қилиб олинган сорбентларнинг хоссалари комплекс ҳосил қилувчи Purolite S950, Lewatit TP260 Monoplus каби саноат сорбентлари билан солиштирилди ва сорбцион хоссалари жиҳатидан улардан қолишмаслиги исботланди.

7. Ўтказилган тадқиқотлар натижасида, олинган сорбентлар гидрометаллургия корхоналари оқава сувларини оғир металллардан тозалашда ва нодир металлларни рангли металллардан ажратиш учун қўллашга тавсия этилди.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Тураев Х.Х., Ганиев А.Г. Ходжаев О.Ф., Закономерность трансвлияния в комплексных соединений кобальта // Монография. - Т.: Фан, 1998. -С.100.
2. Тураев Х.Х., Ходжаев О.Ф., Ганиев А.Г., Тураев Н.Ю. Экстракция благородных металлов производными дитиофосфорных кислот и их радиоактивационное определение. // Монография. -Т.: Фан, 1998. -С. 169.
3. Давронов М.Д., Сулаймонов К., Тўраев Х.Х., Ходжаев О.Ф., Ахмедов Ю.М. Комплексные соединения металлов с некоторыми органические основаниями. // Монография. -Т.: Фан, 2000, 180 с.
4. Х.Х. Тўраев, Ф.Б. Эшқурбонов, А.Т. Джалилов, Ш.А. Қосимов, Таркибида азот, фосфор ва олтингугурт бўлган комплекс ҳосил қилувчи ионитлар // Монография. -Т.: «Университет», 2019. 144 б.
5. Кузнецов Н.Т. Горизонты координационной химии // XXV международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», -Суздаль, 6-11 июня 2011. -С. 9.
6. Исмаилов И.И., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Химически активные полимеры и олигомеры. – Ташкент: -Фан, -1993. -232 с.
7. Абдудалипова Н.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Мухамедова М.А. Исследование комплексообразующей способности ионитов поликонденсационного типа // VII Всероссийская интерактивная конф.(с международным участием) молодых учёных / Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии, Саратов, -2010. - С.235-236.
8. Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцынкевич Р.В., Исакович О.И. Новый волокнистый селективный сорбент по ионам марганца // Тезисы докладов 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Т. 3., Волгоград, 25-30 сент., 2011, С. 60.
9. Singru R. N., Gurnule W. B., Khati V. A., Zade A. B., Dontulwar J. R. Eco-friendly application of p-cresol – melamine - formaldehyde polymer resin as an ion-exchanger and its electrical and thermal study / Desalination, 2010, Volume 263, № 1, Pages 200-210.
10. Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Баранова Н.В., Пестов А.В., Вшивков А.А. Синтез и физико-химические свойства хелатных

сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот // Известия РАН. Серия хим. 2006. № 5. С. 800-806.

11. Shah Bhavna A.; Shah Ajay V.; Tailor Ritesh V. Characterization of hydroxybenzoic acid chelating resins: equilibrium, kinetics, and isotherm profiles for Cd(II) and Pb(II) uptake // J. Serb. Chem. Soc. 2011. Volume 76, № 6, p. 903-922.

12. Гаджиева С. Р., Джафарова Н. М., Бахманова Ф. Н., Гамидов С. З., Чырагов Ф.М. Сорбционное определение кобальта(II) на хелатообразующим сорбенте на основе полибутадиена // журн. Экол. и пром-сть России, 2012, июль, С. 36-37.

13. Mohamed A Riswan Ahamed, Raja S Azarudeen, Mylswamy Karunakaran, Abdul R Burkanudeen, Synthesis, Characterization, Metal Ion Binding Capacities and Applications of a Terpolymer Resin of Anthranilic acid/Salicylic acid/Formaldehyde // Iranian Polymer Journal, -19 (8), -2010, -p. 635-646.

14. Kalbende P. P., Zade A. B. Sorption studies of terpolymers based on p-nitrophenol, triethylenetetramine, and formaldehyde // Separ. Sci. and Technol. -2015, -V. 50, -№ 7, -p. 965-974.

15. Pestov A.V., Slepukhin P.A., Yatluk Y.G., Charushin V.N., Chupakhin O. N. Synthesis of chelating polymer solvents by using the S[N]{H} // J. Appl. Polym. Sci., -2012, -V.125, -№ 3, -p. 1970-1978.

16. Monier M., Abdel-Latif D. A. Modification and characterization of PET fibers for fast removal of Hg(II), Cu(II) and Co(II) metal ions from aqueous solutions // J. Hazardous Mater. -2013, -V. 250-251, -№ 12, -p. 122-133.

17. Авторское свидетельство № 516701, кл. С 08 F 8/40, 1977, Способ получения комплексообразующего ионита / Балакин В.М., Тэслер А.Г., Пушкарева З.В., Афанасьева Т.М.

18. Патент № RU 2270056С2, кл.В01J 20/26, С02F 1/28, 2006, Комплексообразующий сорбент, способ его получения и использования / Карасавин И.А., Орлова Г.В., Полосин В.М., Высокова Н.Н., Должникова Е.Н., Рябокобылко Ю.С., Евдокимова Н.Н., Беляков Е.А.

19. Патент РФ № 2010804, кл.: С08F212/14, 1994, Способ получения комплексообразующего ионита / Водолазов Л.И., Жукова Н.Г., Полякова О.П.; Щепалина Н.М.; Родионов В.В.; Маурина А.Г.; Шереметьев М.Ф.; Молчанова Т.В.; Величко Н.П.; Додатко В.Ф.; Строганова Е.А.

20. Патент РФ 2011657, С08J5/20, 1994, Способ получения комплексообразующего ионита / Мясоедова Г.В., Лилеева Л.В., Крылова И.Л., Комозин П.Н., Щербинина Н.И.

21. Авторское свидетельство № SU 1086756 А1, кл. С 08 G 8/16, С 08 J 5/20, 1992, Способ получения комплексообразующего ионита / Антокольская И.И., Большакова Л.И., Мясоедова Г.В., Колесов Г.М., Кравцова Р.П., Савин С.Б., Швоева О.П., Щербинина Н.И.

22. Wołowicz A., Hubicki Z. Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL // J. Mater Sci. -2014. -V.49, -p.6191-6202

23. Соттикулов Э.С., Бекназаров Х.С., Эшкурбанов Ф.Б. Синтез и исследование сорбционных свойств модифицированной ортокремниевой кислоты этаноламинами // Композиционные материалы, №1, 2017, с. 79-81.

24. Кулюхин С. А., Горбачева М. П., Красавина Е. П., Мизина Л. В., Румер И. А., Коновалова Н. А. Извлечение ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y и ионов d-элементов из водных растворов с помощью сорбентов, содержащих триэтилендиамин // Радиохимия, -2011, -Т.53, -№ 3, -с. 252-256.

25. Пахнутова Е.А., Слизов Ю.Г. Синтез и исследование структурных и хроматографических характеристик хелатсодержащих сорбентов на основе силикагелей // Ж. прикл. химии, 2013, Т. 86, № 4, с. 567-572.

26. Wang Z., Yin P., Qu R., Xu Q. Heterogeneous synthesis of chelating resin organophosphonic acid-functionalized silica gel and its adsorption property of heavy metal ions from fuel ethanol solutions // J. Appl. Polym. Sci. -2012, -V.126, -№ 2, -p. 544-551.

27. Gao B.; Jiang G.; An F. Preparation of iminodiacetic acid-type composite chelating material IDAA-PGMA/SiO₂ and preliminary studies on adsorption behavior of heavy metal ions and rare earth ions // J. Appl. Polym. Sci. -2012, -V.125, -№ 4, -p. 2529-2538.

28. Зуб Ю.Л. Новые мезопористые сорбенты с комплексообразующим поверхностным слоем // Материалы III международного симпозиума по сорбции и экстракции, Владивосток, 20-24 сентября, 2010, с. 67-84.

29. Авторское свидетельство № SU 1590096 А1, кл. В 01 D 15/08, 1990, Способ получения сорбента для извлечения ионов металлов из растворов / Скопенко В.В., Трофимчук А.Ф., Брускина А.М., Симонова Л.Н., Тряшин А.С.

30. Авторское свидетельство № 90 1437776 А1, кл. G 01 N 30/48, B 01 J 20/10, 1988, Способ для извлечения ионов переходных металлов из растворов и хроматографии / Кюферова И.Б., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Кудряшова Г.В., Лисичкин Г.В.

31. Goswami A., Singh A.K. Enrichment of iron(III), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) by solid-phase extraction with 1,8-dihydroxyanthraquinone anchored to silica gel before their determination by flame atomic absorption spectrometry // Analytical and Bioanalytical Chemistry, -2002, -V. 374, -I. 3, -p. 554-560.

32. Zougagh M., Cano Patton A., Torres G. Chelating sorbents based on silica gel and their application in atomic spectrometry // Anal Bioanal Chem, -2005, -V. 381, -p. 1103-1113.

33. Osman M.M., Kholeif S.A., Al-Maaty N.A., Mahmoud M.E. Metal sorption, solid phase extraction and preconcentration properties of two silica gel phases chemically modified with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde // Microchim Acta. -2003, -№143 -p.25-31.

34. Wu X.Z., Liu P., Pu Q.S., Sun Q.Y., Su Z.X. FAAS Determination of Palladium After FI On-line Micro-column Preconcentration and Separation With Dicyandiamide-formaldehyde Resin Immobilized Silica Gel // At. Spectrosc. -2005, -v.26, - I. 04, - p.162-165

35. Лосев В.Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксиминвалин-5-сульфоновой кислотой, для концентрирования и сублиминально-колонно-эмиссионного определения металлов в природных водах // Аналитика и контроль. - 2009. -Т. 13. № 1. -С.33-39.

36. Lessi P., Dias F., Newton L., Moreira J.C., Campos J.T.S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole // Anal. chim. Acta. -1996. -V.327. - №2. -P.183-190.

37. Kubota I.T. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl - modified silica gel / I.T.Kubota, J.C.Moreira, Y.Gashikem // Analyst. -1999, V.124, №11, P.1587-1588.

38. Tong, A. Preconcentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stereyl-5-pyrazolone loaded on silica gel / A. Tong, Y. Akama, S. Tawaka // Analyst. -1991, -V.115, -№7 -P.947-949.

39. Li K., Liu F., Tang W., Tang S. Preconcentration and separation of metal ions using 1-(2-pyridylthio)-2-naphthol loaded on silica gel // Acta Sci. Nat. Univ. Pekinensis. -1992, V.18, №2, P.202-208.

40. Тихомирова Т.И., Лукьянова М.В., Фадеева В.И., Кудрявцев Г.В., Шпигун О.В. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты // Журнал аналитической химии. –1993. Т.48. №1. –С.73-77.

41. Зейналов Р.З., Ахмедов С.А. Исследование химико-аналитических свойств нового комплексообразующего сорбента на основе силикагеля и аминодифосфоновой кислоты // Вестник МГОУ. Серия: «Естественные науки». Вып. «Химия и химическая экология». –2006. № 3. –С.27-36.

42. Холин Ю.В., Христенко И.В. Кремнезем, химически модифицированный бензоилгидроксиламином, в сорбции и твердофазном спектрофотометрическом определении Fe (III) // Журнал прикладной химии. –1997. Т.70. №6. –С.939-942.

43. Mohamad M. Osman, Sherif A. Kholeif, Nevine A. Abou-Almaaty, and Mohamad E. Mahmoud Synthesis, Characterization of Silica Gel Phases-Chemically Immobilized-4-Aminoantipyrene and Applications in the Solid Phase Extraction, Preconcentration and Potentiometric Studies // ANALYTICAL SCIENCES, -2004, V.20, P.847-852.

44. Abou-El-Sherbini Kh.S., Khalil M.Sh., Fukuda Y., El-Ayaan U. Study on the complex formation between N-propylsalicylidene based on silica as ion exchanger and some transition metal ions // Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran, -2002, V.13, I.3, P.217-223.

45. Коваленко О.В., Баулин В.Е., Усолкин А.Н., Баулин Д.В., Цивадзе А.Ю. Фосфорилподанды – перспективные компоненты экстракционно-хроматографических сорбентов для концентрирования, разделения и выделения радионуклидов // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции “Успехи синтеза и комплексообразования” с международным участием, посвященной Международному году химии, Москва, 18-22 апреля, 2011, с. 351.

46. Шарипов Х.Т., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш. Изучение сорбции меди фосфорсодержащим хелатным сорбентом // Тезисы докладов XXV международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодёжная конференция–школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Суздаль, 6-11 июня, 2011, с.526-527.

47. Wołowicz A., Hubicki Z. The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine

functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions // *Chem Eng J.* 2012, V. 197, P. 493–508.

48. Parodi A., Vincent T., Pilsniak M., Trochimczuk A.W., Guibal E. Palladium and platinum binding on an amidazol containing resin // *Hydrometallurgy*, -2008, -V.92, -P.1–10.

49. Wołowicz A., Hubicki Z. Investigation of macroporous weakly basic anion exchangers applicability in palladium(II) removal from acidic solutions—batch and column studies // *Chem. Eng. J.* -2011, -V.174, -P.510–521.

50. Wołowicz A., Hubicki Z. Applicability of new acrylic, weakly basic anion exchanger Purolite A-830 of very high capacity in removal of palladium(II) chloro-complexes // *Ind. Eng. Chem. Res.*, -2012, -V.51, -P.7223–7230.

51. Kononova O.N., Goryaeva N.G., Dychko O.V. Ion exchange recovery of palladium(II) from nitrate weak acidic solutions// *Nat. Sci.*, -2009, -V. 1, -P.166–175.

52. Sepideh J., Mahmoud A., Hossein A., Ahmad K.D. The effect of kinetics parameters on gold extraction by Lewis cell: comparison between synthetic and leach solutions// *Iran J. Chem. Eng.* -2012, -V.31, -P.59-67.

53. Wawrzekiewicz M. Comparison of gel anion exchangers of various basicity in direct dye removal from aqueous solutions and wastewaters// *Chem Eng J.*, -2011, V.173, P.773-781.

54. Wołowicz A., Hubicki Z. Polyacrylate ion exchangers in sorption of noble and base metal ions from single and tertiary component solutions// *Solv Extr Ion Exch.*, -2014, V.32, P.189-205.

55. Singh D. K., Srivastava M. Synthesis, Characterization, and Analytical Applications of a New Chelating Resin Containing p-Bromophenylhydroxamic Acid // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, -2006, V.29, P.1433-1445.

56. Dyosi Z., McCrindle R.I., Wondimu T., Botha B.M., Ndibewu P.P., The Use of Dowex-M43 Ion-exchange Resin in the Determination of Pt and Pd in Converter Matte by ICP-OES // *S. Afr. J. Chem.*, -2009, V.62, P.5-8.

57. Vorster C., Van der Walt T.N., Coetzee P.P. Ion exchange separation of strontium and rubidium on Dowex 50W-X8, using the complexation properties of EDTA and DCTA // *Anal Bioanal Chem.*, -2008, V.392, P.287-296.

58. Dabrowski A. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // *Chemosphere*. -2004, V.56, P. 91-106.

59. Sazmaci Ş., Kartal Ş., KumSuz S. Chromium Speciation in Environmental Samples by Solid Phase Extraction Using Lewatit Ionac SR-7 Resin and Flame Atomic Absorption Spectrometry // Sazmaci et al.: *Journal of aoac international*, -2014, V.97, №.6, P.1719-1724.

60. Morcali M. H., Zeytuncu B., Akman S., Yucel O. Sorption of Gold from Electronic Waste Solutions by a Commercial Sorbent // *Chem. Eng. Comm.*, -2014, V.201, P.1041-1053.

61. Jachuta J., Kotodynska D., Zbigniew H. Removal of Cd(II) and Pb(II) complexes with glycolic acid from aqueous solutions on different ion exchangers // *Can. J. Chem.* -2010, V.88, P. 540-547.

62. Wołowicz A., Hubicki Z. Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL // *J. Mater Sci.* -2014, V.49, P.6191-6202.

63. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., Карпушина Г.И. Теоретические и практические аспекты применения полимерных хелатообразующих сорбентов с о-окси-карбокси функциональной группой в анализе объектов окружающей среды на содержание Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni, V, Cr, Mn. Монография. Т.2. – Орел: ОГУ, Полиграф. фирма «Картуш», -2006, 145 с.

64. Карпушина Г.И., Дегтярева О.А., Симакова О.Е., Булгакова К.Н., Басаргин Н.Н. Исследование процесса комплексообразования ионов меди (II) полимерными хелатообразующими сорбентами // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной Международному году химии, Москва, 18-22 апреля, 2011, с. 305.

65. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Е.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование хелатообразующих сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола и их комплексов с Ag(I), Cu(II), Ni(II), Fe(III) // *Узб. хим. ж.* 2013, №6, с. 6-9.

66. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Назарбекова С.М., Якубова Ш.М., Сафаров Е.Т., Пардаев О.Т. Комплексообразование никеля (II) при сорбции хелатообразующим сорбентом // 14 Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии - 2012 с элементами научной школы для молодежи", Тула - Ясная Поляна - Куликово Поле, 21-25 мая, 2012, с.293.

67. Анпилогова Г.Р., Ахмадиев Н.С., Хабибуллина Г.Р., Ахметова В.Р. Сорбционные свойства комплексообразующего сорбента бис-1,3,5-дитиазинан-5-ил-этана по отношению к палладию (2+), серебру (1+) и ртути (2+) // Ж. прикл. химии, Т.84, №5, с.756-761.
68. Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Хелатообразующий сорбент для концентрирования палладия (II) // Тезисы докладов 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25-30 сент., -2011, -Т.4., -с. 449.
69. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Orlovskaya L.A. Sorption of bivalent ions by a fibrous chelating ion exchanger and the structure of sorption complexes // React. and Funct. Polym. -2011, -V. 71, -№ 1, -P. 49-61.
70. Лукиша Т.В., Адеева Л.Н., Борбат В.Ф. Исследование кинетики сорбции ионов скандия из солянокислых растворов хелатной смолой Purolite S-957 // Омск. науч. вестн. -2011, -№3, с.312-314.
71. Патент № RU 2417952 C1, кл. C02F 1/62, C02F 1/28, 2011, Способ извлечения кадмия из сточных и природных вод / Бабуев М.А., Арсланбеков Р.Х., Амиров А.М.
72. Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., ХакиMBOLатова К.Х. Изучение селективных свойств нового азотсодержащего анионита по отношению к ионам меди (II) и кобальта (II) // известия ВолГТУ, -2016, -№1, -с. 135-139.
73. Темердашев З.А., Коншина Д.Н., Коншин В.В. Селективное концентрирование Co^{2+} на целлюлозных сорбентах, содержащих иммобилизованную азогидразонную группу // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. Т. 76. № 5. –С. 3-6.
74. Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В. Синтез и сорбционные свойства новых волокнистых азотфосфорсодержащих ионитов // Журн. прикл. химии. – 2011. Т. 84. Вып. 8. С.1270-1275.
75. Неудачина Л.К., Пестов А.В., Баранова Н.В., Старцев В.А. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. – 2011. Т. 15. № 2. С. 238-250.
76. Ергожин, Е. Е. Сорбция ионов тяжелых цветных металлов из растворов сложного состава полифункциональными анионитами / Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, А. И. Никитина, Т. В.

Ковригина, К. Х. Хакимболатова // Цветные металлы. – 2008. – № 3. – С. 35–37.

77. Ергожин, Е. Е. Изучение сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} анионитами на основе эпоксидного производного анилина и полиаминов / Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Е. А. Мельников, К. Х. Хакимболатова, А. И. Никитина // Химический журнал Казахстана. – 2012. – № 2. – С. 93–97.

78. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Набойченко С.С., Мальцев Г.И. Исследование кинетики совместной сорбции ионов индия и железа на полифункциональном катионите // Вестн. Ом. ун-та. - 2015. -№ 3. -С. 55–61.

79. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 286 с.

80. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

81. Борбат В.Ф., Адеева Л.Н., Лукиша Т.В. Изучение сорбции скандия из солянокислых растворов хелатной смолой Purolite S-957 // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 9. – С. 99–101.

82. Байгозин Д. В.; Ситникова Ю. А.; Митилинеос А. Г. Изучение сорбции тяжелых металлов в присутствии конкурирующих ионов на трех ионообменных смолах и волокнистом ионообменном материале в модельных условиях // Вода: химия и экол., -2011, -№ 11, -. 64-70.

83. Sun Ch.; Zhang G.; Wang Ch.; Qu R.; Zhang Y.; Gu Q. A resin with high adsorption selectivity for Au (III): Preparation, characterization and adsorption properties // Chem. Eng. J., -2011, -V. 2-3, -I.172, -P. 713-720.

84. Тимофеев К. Л.; Набойченко С. С.; Лебедь А. Б.; Акулич Л. Ф. Определение оптимального режима сорбции в процессе очистки шахтных вод от цветных металлов // Труды Международного конгресса "Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов", посвященного 80-летию науки Урала (ТЕХНОГЕН - 2012), Екатеринбург, 13-15 июля, -2012, -с. 290-294.

85. Постникова К.Н., Лакиза Н.В., Пестов А.В. Селективные свойства N-(2-пиридил) этилированных полиэтилениминов // Тезисы докладов 22 Российской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.А. Тагер, Екатеринбург, 24-28 апр., -2012, -с. 123.

86. Григорьева А.В. Извлечение хрома и кобальта из воды хелатообразующими углеродными волокнами // *Материалы Международного молодежного научного форума: 20 Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2013"*, Москва, 8-12 апр., -2013, -с. 30.
87. Григорьева А. В.; Низамиева Э. Р. Изучение влияния импрегнирования активированных углеродных волокон хелатообразующими реагентами на сорбцию ионов кобальта из водных растворов // *Материалы 10 Республиканской конференции молодых ученых, -Уфа, -2013, -с. 41.*
88. Jachula Justyna; Kolodýnska Dorota; Hubicki Zbigniew. Sorption of Zn(II) and Pb(II) ions in the presence of the biodegradable complexing agent of a new generation // *Chem. Eng. Res. and Des. -2012, -V. -90, I. 10, -P. 1671-1679.*
89. Pang Siu-kwong; Yung Kam-chuen Chelating resin for removal of nickel impurities from gold electroplating solutions // *Ind. and Eng. Chem. Res. -2013, -V. 52, -I. 6, -P. 2418-2424.*
90. Mendil D.; Kiris T.; Tuzen M.; Soylak M. Separation-preconcentration of Cu, Cd, Pb and Ni in various water and food samples of Sepabeads SP-207, *Int. J. Food Sci. and Technol. -2013, -V. 48, -I. 6, -P. 1201-1207.*
91. Wang Jinnan, Cheng Cheng, Yang Xin, Chen Chen, Li Aimin. A new porous chelating fiber: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) // *Ind. and Eng. Chem. Res. -2013, -V. 52, -I. 11, -P. 4072-4082.*
92. Wang Gang, Chang Qing, Zhang Mingyue, Han Xiaoting. Effect of pH on the removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by modified polyethyleneimine // *React. and Funct. Polym. -2013, -V.73, -I.11, -P.1439-1446.*
93. Kolodýnska Dorota, Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation // *Chem. Eng. J. -2012, -V.179, -I.11, -P. 33-43.*
94. Адеева Л. Н.; Миронов А. В. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 // *Вестн. Омск. ун-та, -2013, -№ 4, -с. 128-131.*
95. Татаева С. Д.; Ойболатова С. И. Концентрирование и определение цинка хелатообразующим модифицированным сорбентом // *Материалы 7 Международной научно-практической конференции для молодых ученых, Астрахань, 23-25 апр., -2013, -с. 80-82.*

96. Патент № US 8440730, B01J 41/14, B01J 49/00, 2013, Method for improved removal of cations by means of chelating resins // Klipper Reinhold, Neumann Stefan, Stoll Jens, Schelhaas Michael, Vanhoorne Pierre, LANXESS Deutschland GmbH.

97. Ahamed Riswan M. A., Subha R., Jeyakumar D., Burkanudeen A. R. Separation of metal ions by the influence of a cation-exchange terpolymer involving 2-amino-6-nitrobenzothiazole-ethylenediamine-formaldehyde // Polym. Int. -2015, -V. 64, -I. 1, -P. 126-137.

98. Кучменко Т. А.; Бондарева Л. П.; Гапеев А. А.; Найдыш А. Ю. Применение ИК-спектроскопии для исследования перегидратации полиамфолитов при концентрировании целевых компонентов // 2 Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, -2015, -с. 246.

99. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. -М.: Мир,- 1971. – 276 с.

100. Шахидова Д.Н., Гафурова Д.А., Мухамедиев М.Г. Очистка природных вод от ионов меди комплексообразующими материалами на основе полиакрилонитрила // Табиий бирикмалардан кишлок хўжалигида фойдаланиш истиқболлари” Республика илмий амалий анжумани. - Гулистон шаҳри. 2013. ГулДУ. 97-98 бет.

101. Рахимова Л.С. Поликонденсацион турдаги термо-кимё-радиацион барқарор ион алмашинувчи полимерлар олишнинг илмий асосларини ишлаб чиқиш // Докторлик диссертацияси автореферати. – Т.: 2016. 18-22 б.

102. Копылова В.Д. Комплексообразование в фазе ионитов. Свойства и применение ионитных комплексов // Теория и практика сорбционных процессов. -Воронеж. -1999. -Вып. 25. -С. 146-159.

103. Ковалева Е.Г. Особенности комплексообразования Си (II) со сшитыми полиакрилатами: взаимосвязь рН внутри зерна ионита со структурой и каталитическими свойствами ионитных комплексов. Автореф.дисс... канд.химич.наук. Екатеринбург, 1998. -18 с.

104. Шепетюк Л.В. Изучение сорбционных свойств винил-пиридинового амфолита АНКБ-2. И. Поглощение редкоземельных элементов / Л.В. Шепетюк, Н.Н. Маторина, Т.И. Бакаева, К.В. Чмутов // Журн. физ. химии. –М.: -1978. -Т. 52. -№ 7. -С. 1739-1743.

105. Копылова В.Д. Координационные свойства сетчатых полиэлектролитов на основе полиэтиленполиаминов / В.Д.

Копылова, К.М. Салдадзе, Г.Д. Асамбадзе // Высокомолекулярные соединения. –М.: -1971. -Т. 13. -№ 7. -С. 1601-1608.

106. Копылова В.Д. Энтальпия и термокинетика протонирования и сорбции ионов меди (II) карбоксильными катионитами / В.Д. Копылова, Н.В. Портных, А.И. Вальдман, Д.И. Вальдман // Теория и практика сорбционных процессов. -Воронеж. -1991. -Вып. 21. -С. 51-57.

107. Валова (Копылова) В.Д. О скорости сорбции катионов некоторыми анионитами винилпиридинового ряда Дисс. доктора химич. наук. -М.: НИИ пластмасс. -1977.

108. Шварц А.Л. Особенности кислотно-основного и координационного взаимодействия в полиамфолитах пиридинкарбонового типа. III. ИК-спектры комплексов с ионами металлов / А.Л.Шварц, В.Б.Каргман, Г.И.Залкинд, В.Д.Копылова, Б.Б.Коновалова, К.М.Салдадзе, Р.Р.Шифрина // Журн. физ. химии. –М.: 1981. Т. 55. № 9. С.2369-2373.

109. Астапов А.В. комплексообразование анионов глицина и глутаминовой кислоты с ионами Cu (II) и Ni (II) на полиамфолите АНКБ-35 // диссертация канд. хим. наук. – Воронеж. 2004. С.44-47.

110. Родионов Б.К. Влияние функционального состава аминокислотных лигандов на характер взаимодействия с ионами меди (II). III. Комплексообразование с сетчатыми полиэлектролитами / Б.К. Родионов, Л.С. Молочников // Журн. физ. химии. –М.: 1993. Т.67. №5. С.1063-1068.

111. Вишневская Г.П. Влияние предварительной обработки на комплексообразующую способность и структуру амфолита АНКБ-50, содержащего ионы Cu^{2+} и Ni^{2+} / Г.П. Вишневская, Р.Ш. Сафин, В.Б. Каргман, В.Д. Копылова, Н.И. Юрченко, Е.Н. Фролова // Журн. физ. химии. –М.: -1991. -Т. 65. -№ 4. -С. 1023-1027.

112. Родионов Б.К. Влияние функционального состава аминокислотных лигандов на характер взаимодействия с ионами меди (II). III. Комплексообразование с сетчатыми полиэлектролитами / Б.К. Родионов, Л.С. Молочников // Журн. физ. химии. –М.: 1993. Т.67. №5. С.1063-1068.

113. Копылова В.Д. Энтальпия и кинетика сорбции ионов меди (II) иминодиуксусными полиамфолитами / В.Д.Копылова, Д.И.Вальдман, В.Б.Каргман, А.И.Вальдман // Журн. физ. химии. – М.: 1988. Т.62. № 11. С.3026-3032.

114. Цизин Г.И. Сравнение сорбционной способности гетероцепных и привитых аминокислотных полимеров / Г.И.Цизин,

Г.И.Малофеева, О.М.Петрухин, Г.А.Ввтикова, Д.И.Соколов, И.Н.Мэров, Ю.А.Золотов // Журн. неорг. химии. –М.: 1988. Т.33. №10. С.2617-2621.

115. Копылова В.Д. Энтальпия и кинетика сорбции ионов меди (II) иминодиуксусными полиамфолитами / В.Д.Копылова, Д.И.Вальдман, В.Б.Каргман, А.И.Вальдман // Журн. физ. химии. – М.: 1988. Т. 62. № 11. С.3026-3032.

116. Копылова В.Д. Энтальпия и термокинетика сорбции ионов 3d-металлов иминодиуксусными полиамфолитами / В.Д. Копылова, В.Б. Каргман, А.И. Вальдман, Д.И. Вальдман // Теория и практика сорбционных процессов. -Воронеж. -1991. –Изд. АН Россия. Вып. 21. -С. 58-64.

117. Салдадзе Г.К. Хелатообразующие сорбенты для селективного извлечения меди из растворов / Г.К.Салдадзе, В.Б.Каргман, С.И.Ануфриева, Ю.Н.Лосев // Журн. физ. химии. –М.: 1999. Т.73. №7. С.1294-1297.

118. Копылова В.Д. Энтальпия и термокинетика сорбции ионов 3d-металлов иминодиуксусными полиамфолитами / В.Д.Копылова, В.Б.Каргман, А.И.Вальдман, Д.И.Вальдман // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. 1991. Вып. 21. С.58-64.

119. Kasimov Sh.A., Turaev Kh. Kh., Djalilov A.T. Synthesis and research of nitrogen and oxygen containing polycondensation sorbent // Proceedings of the III tashkent International innovation forum, 10-12 may, 2017, V. 2. P.133-139.

120. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и исследование азот-, кислород-, фосфорсодержащего сорбента // Научный вестник СамГУ., 2017 г. №1. с. 120-124.

121. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Пардаев О.Т., Гелдиев Ю.А. Дитиофосфат кислоталарнинг ди-(аминоалкил) хосилалари синтези // Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари республика илмий-амалий анжумани мақолалари тўплами, Урганч, 20-21 апрел, 2017, 98-б.

122. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Холбоева А.И. Калий ди-(2-аминоэтокси)-дитиофосфат синтези // академик А.Ф.Фаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, Термиз, 26-28 апрел, 2017, 378-б.

123. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия и эпихлоргидрина // *Universum: химия и биология* электронный научный журнал, Россия, №9 (39), сентябрь, -2017.

124. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. -М.: Наука, 1984. -173 с.

125. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. и др. Органические хелатные сорбенты в неорганическом анализе // *Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов*. -М.: Наука, 1980. - С. 82-116.

126. Салихов В.Д. Физико-химическое исследование комплексообразования Cu (II), Co (II) и Ni (II) полимерными сорбентами и их применение в анализе объектов окружающей среды // дисс. на соиск канд.хим.наук по физической химии, -Курск, 2011. -157 с.

127. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). - М.: Химия, 1980. - 336 с.

128. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Стругач И.Б. и др. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. - М.: Наука, 1986. -200 с.

129. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -М.: Химия, 1964. - 180 с.

130. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. -М.: Мир, 1994. -268 с.

131. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен / Л: Химия, 1990.-152 с.

132. Дей К. Теоретическая неорганическая химия / К.Дей, Д.Селбин. М.: Химия, 1989. 432 с.

133. Xu Wenjie, Zhao Quanlin, Wang Rufan, Jiang Zhenming, Zhang Zhenzhong, Gao Xuewen, Ye Zhengfang. Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology // *Vacuum*. Jul., -2017, -V. 141, -P. 307-315.

134. Shelor C. Phillip, Dasgupta Purnendu K. Automated programmable pressurized carbonic acid eluent ion exclusion chromatography of organic acids // *Journal of Chromatography A*. Nov., -2017, -V.1523, -P.300-308.

135. Tetgure Sandesh R., Choudhary Bharat C., Garole Dipak J., Borse Amulrao U., Sawant Arun D., Prasad Surendra. Novel extractant impregnated resin for preconcentration and determination of uranium

from environmental samples // *Microchemical Journal*. Jan., -2017, -V. 130, -P.442-451.

136. Al-Merey R., Hariri Z., Abu Hilal, Selective separation of gold from iron ore samples using ion exchange resin // *J. Microchemical Journal*. Dec. -2003, -V.75, -I.3, -P.169.

137. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Исследование процесса десорбции меди и цинка из катионита КУ-2х8 // *Вестник ОГУ*, 2004, №1, с. 97-100.

138. Бюрниева У.Г. Концентрирование и определение меди, свинца и кадмия с использованием полимерных сорбентов, модифицированных азосоединениями // дисс. на соиск. к.х.н. по аналитической химии, Махачкала, 2009, 112 с.

139. Salikhov V.D. a.o. Preconcentration of Cerium (III) with Polymer Chelatic Sorbents in the Analysis of Environmental Samples // *Ecological Congress. International Journal*. - 1998. - V. 2, N 3. - P. 5-9.

140. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии // *Журн. аналит. химии*. 1982. Т.37, №3. С.499-519.

141. Пимнева Л.А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2 / Л.А.Пимнева, Е.Л.Нестерова // *Современные наукоемкие технологии. Химические науки*. 2008. №4. С.15-19.

142. Minceva M. Adsorption kinetics of Pb^{2+} onto natural zeolite / J. Taparcevska, L. Markovska, B. Koumanova, V. Meshko // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 43. 2008. P.93-100.

143. Augustine, A.A. Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava (*manihot sculenta cranz*) wastes / A.A. Augustine, B.D. Orike, A.D. Edidiong // *EJEAFChE*, 6 (4). 2007. P.2221-2234.

144. Неудачина Л.К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном / Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, А.С. Засухин, В.А. Осипова, Е.М. Горбунова, Т.Ю. Ларина // *Аналитика и контроль*. 2011. №1. Т.15.

145. Mohamed A. Equilibrium and kinetics of chromium adsorption on cement kiln dust / M. Al-Meshragi H.G., Ibrahim M.M. Aboabboud // *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science -2008*. October 22-24. San Francisco. USA.

146. Рахматуллаева Г.Д. Синтез и разработка технологии новых комплексонов и их применение // Автореф. дисс. канд. техн. наук., Ташкент, -2000. - 19 с.

147. Копылова В.Д., Портных Н.В., Каримова Л.В., Шабанова Л.Н. Исследование термостойкости комплексных форм ионитов. // Журн. прикл. химии. -1979. -№3. -С.533-537.

148. Лейкин Ю.А., Смирнов А.В., Даванков А.Б., Коршак В.В. Использование методов термического анализа для исследования ионитов. // Высокомолек.соед. -1968. -А10. -№1. -С.157-165.

149. Бердиева М.И., Туробжонов С.М., Назирова Р.А. Исследование термической устойчивости синтезированных ионитов // Universum: Химия и биология: электрон.научн.журн. 2016. № 8. URL:<http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3479>

150. Зейналов Р.З. Полимерные комплексообразующие сорбенты на основе анионита и бисазопроизводных хромотроповой кислоты для определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах // дисс. на соиск. уч. степ. к.х.н. –Махачкала, 2015, 138, с.86.

151. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Стругач И.Б. и др. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. –М.: Наука, 1986. 200 с.

152. Басаргин Н.Н., Салихов Д.В., Дорофеев Д.Н. и др. Определение констант ионизации полимерных хелатообразующих сорбентов методом потенциометрического титрования // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2000. Т.43. № 1. С.63-67.

153. Кичигин О.В. Потенциометрическое исследование устойчивости комплексов полимерных хелатных сорбентов с ионами многовалентных металлов // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 1. С.46-48.

154. Audrieth L.F., Ogg V.A. The Chemistry of Hydrazine, New York, 1951, P.150.

155. Рахимова Л.С. Исследование физико-химических свойств полученного фосфорнокислого катионита на основе фурфурола // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2016. № 8 (26). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3373>

156. Алимарин И.П., Родионова Т.В., Иванов В.М. Экстракция тио- и дитиокислотами фосфора // Успехи химии, 1989, Т. 8, Вып.9, с.1500-1527.

157. Мясоедова Г.В., Елисеева О.П., Саввин С.Б. Хелатные сорбенты в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1971. Т.26. № 11. С.2172-2187.

158. Зеленин К.Н. Гидразин // Соросовский образовательный журнал, -№5, -1998, -с. 59-65

159. Третьяков Ю. Д. и др. Водородные соединения азота и их производные. Гидразин. Гидроксиламин // Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов. В 2 книгах. Кн. II / Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе. – М.: Химия, 2001. С.869-872.

160. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Эшкурбонов Ф.Б. Синтез и исследование азот-, кислород-, фосфорсодержащего сорбента // Научный вестник СамГУ, Самарканд. 2017. №1. С.120-124.

161. Turaev Kh.Kh., Kasimov Sh.A., Jalilov A.T. Synthesis and research of nitrogen and oxygencontaining polycondensation sorbent // International innovation forum-2017, 10-12 may, Tashkent. P.133-139.

162. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия и эпихлоргидрина // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -2017. -№9 (39).

163. Turayev X.X., Kasimov Sh.A. Mis (II) ning poliglisidil-N,N-(diaminoetil)- kaliy ditiyofosfat bilan koordinasion birikmasining tadqiqoti // Научный вестник СамГУ, г. Самарканд. -2018. -№ 1 (107) -С. 112-118.

164. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Джалилов А.Т. Исследование процесса комплексообразования ионов некоторых двухвалентных 3d-металлов с хелатообразующим сорбентом // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. -2018. -№3 (45).

165. Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б. Способ получения комплексообразующих ионитов // Патент № IAP 05534, 28.02.2018. Бюл., №2.

166. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Пардаев О.Т., Расулов А.А., Эшкурбонов Ф.Б. Развитие теоретических представлений в области комплексных соединений // ЎзФА академиги Н.А. Парпиевнинг 80 ёшга тўлишига бағишланган «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» илмий-амалий конференциясининг илмий мақолалари тўплами. Тошкент, 13-14 сентябрь, -2011. -С. 71.

167. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Мирзаев И.Ж., Пардаев О.Т., Эшкурбонов Ф.Б. Электронные спектры поглощения дитиофосфонатов переходных металлов // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Конференция приурочена к 80-летию академика Кузнецова Н.Т., г. Суздаль (Россия), 6–11 июня 2011. -С. 334.

168. Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Касимов Ш.А., Эргашева Н.Н., Эшкурбонов Ф.Б. Исследование сорбции некоторых металлов на синтезированных комплексообразующих ионитах // III международная конференция по химии и химической технологии, Ереван (Армения), 16-20 сентября 2013. -С.453-455.

169. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбонов Ф.Б., Холназаров Б.А., Эргашева Н.Н. Принципы структурной организации, изомерия, химические и термические свойства дитиофосфатных и дитиокарбаматных комплексов // “Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишда инновацион технологиялар” Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Тошкент, 2016 йил 30-31 март, 33-34-б.

170. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Джалилов А.Т., Тожиев П.Ж. Исследования фосфорсодержащего сорбента // “Озиқ-овқат ва кимё саноатида чиқиндисиз ва экологик самарадор технологияларни қўллаш” мавзусида Республика миқёсидаги илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, Наманган-муҳандислик педагогика институти, Наманган ш. 14 март 2017 й. 76-77-б.

171. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Холбоева А.И. Калий ди-(2-аминоэтокси)-дитиофосфат синтези // академик А.Ф.Фаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, Термиз, 2017 йил, 26-28 апрел, 378-379 б.

172. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Синтез азот-, кислород-, фосфорсодержащего сорбента // академик А.Ф.Фаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, Термиз, 2017 йил, 26-28 апрел, 388-389-б.

173. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. Синтез азот-, фосфор-, кислородсодержащего полимерного лиганда и его координационных соединений с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) // материалы международного научно-практического конференций “Science Time”. – Казань, 2018. № 2 (50). С.56-59.

МУНДАРИЖА

КИРИШ.....	3
I БОБ. ХЕЛАТ ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ СОРБЕНТЛАР СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ d-МЕТАЛЛАР БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ	7
1.1. Хелат ҳосил қилувчи сорбентларни синтез қилиш усуллари.....	7
1.2. Хелат ҳосил қилувчи сорбентларнинг d-металлар билан координацион бирикмалари.....	14
II БОБ. ТАРКИБИДА АЗОТ, ФОСФОР, КИСЛОРОД БЎЛГАН СОРБЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ИОНЛАРИ БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ.....	29
2.1. Дастлабки моддалар ва тадқиқот усуллари.....	29
2.2. Таркибида азот, фосфор ва кислород бўлган сорбентлар синтези.....	31
2.3. Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионларининг синтез қилинган сорбентлар билан координацион бирикмаларини олиш.....	33
2.4. Сорбентларнинг кислота-асосли ионланиш доимийсини аниқлаш усули.....	34
2.5. Металлар ионларининг сорбентлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг барқарорлик доимийсини аниқлаш усули.....	36
III БОБ. СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН СОРБЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ИОНЛАРИ БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИНИНГ ТАРКИБИ ҲАМДА ТУЗИЛИШИ.....	40
3.1. Сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг таркиби ҳамда тузилиши.....	40
3.1.1. Комплекс ҳосил қилувчи сорбентлар синтез қилишда турли омиллар таъсири ва улар тузилишининг ИҚ спектрал тавсифи.....	40
3.1.2. Олинган сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион	

бирикмаларнинг электрон микроскопик тадқиқоти ва ғовакли тавсифи.....	58
3.1.3. Синтез қилинган сорбентлар реакцион қобилиятларининг квант-кимёвий тавсифи	64
3.1.4. Сорбентларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан координацион бирикмаларининг ИҚ спектрал тадқиқоти.....	70
3.1.5. Сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг термик тавсифи.....	82
3.1.6. Сорбентлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг рентгенфазовий таҳлили.....	93
3.2. Сорбентларнинг кислота-асосли хоссалари ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийси.....	103
3.2.1. Сорбентларнинг кислота-асосли хоссалари.....	103
3.2.2. Сорбция жараёнида металллар ионлари билан ўрин алмашган протонлар сонини аниқлаш.....	109
3.2.3. Олинган координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийликларини аниқлаш натижалари.....	110
3.3. Синтез қилинган сорбентларнинг баъзи d-металлар сорбциясида қўлланилиши.....	114
3.3.1. Металлар сорбциясига муҳит рН катталигининг таъсири.....	114
3.3.2. Сорбент – эритма системасида мувозанат ҳосил бўлиш вақти.....	118
3.3.3. Сорбция изотермаси.....	121
3.3.4. Сорбция кинетикаси.....	129
ХУЛОСА.....	135
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати.....	137

ҚАБУЛ ҚИЛИНГАН ҚИСҚАРТИРИШЛАР РЎЙХАТИ

1. ЭХГ – эпихлоргидрин;
2. Ф – формальдегид;
3. К – карбамид;
4. ИҚ – инфрақизил;
5. САС – статик алмашилиш сиғими;
6. ДАС – динамик алмашилиш сиғими;
7. КД2АЭДТФ – калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат;
8. L¹ – поли- 2- оксо- 1,3-ди(гидразинометил)- 5-N-гидроксиме-тиламинокарбонил-1,3,5-триазин;
9. L² – поли- 2-оксо- 1,3-ди(фосфоноксиметил)- 5-N-метилами-нокарбонил - 1,3,5-триазин;
10. L³ – поли-ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфат кислота-нинг калийли тузи;
11. L⁴ – поли-ди(3-азабутил)-дитиофосфат кислотанинг калийли тузи.

Хайит Худайназарович Тўраев
Шерзод Абдузонирович Қосимов
Абдулахат Турапович Джалилов
Фурқат Бозорович Эшқурбонов

**ГИДРАЗО-, ФОСФО- ВА
ДИТИОФОСФОГУРУҲЛИ
КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ СОРБЕНТЛАР**

Муҳаррир М.А.Хакимов

Босишга рухсат этилди 23.10.2019й. Бичими 60X84 ¹/₁₆.
Босма табағи 10,0. Шартли босма табағи 9,25. Адади 500 нусха.
Баҳоси келишилган нархда.
“Университет” нашриёти. Тошкент, Талабалар шаҳарчаси, ЎзМУ
маъмурий биноси.
МЧЖ “PROFESSIONAL SOLUTION” босмаҳонасида босилди.
Тошкент, Чилонзор тумани, Туроб Тўла кўчаси, 55
Тел.: +99871 245-35-55, +99895 195-11-22

