



UO'K 541. 64: 678. 745. 547. 235

POLIKOMPLEKSONNING OLINISHI VA FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКОМПЛЕКСОНА

OBTAINING AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYCOMPLEXONE

Qoraboyeva Nasiba Ma'murjon qizi¹ ¹Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti, tayanch doktorantiGafurova Dilfuza Anvarovna² ²Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti, k.f.d., professorOrziqulov Bunyod Toshmirzayevich³ ³Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti, PhDQurbonov Hakimxon G'olibovich⁴ ⁴Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti, PhD**Annotatsiya**

Ushbu maqolada poliakrilonitril asosida yangi poliampolit tabiatli polikompleksonning olinishi va fizik kimyoviy xossalari o'rganilgan. Sintez qilingan polikompleksonning ionogen guruhlarini tahlil qilish maqsadida potentsiometrik titrlash o'tkazilgan va IQ-spektrlari olingan. Olingan polikomplekson bilan Cu^{2+} ionlarining sorbsiyasi o'rganildi va rentgenfluorossent usuli yordamida tahlil qilindi.

Аннотация

В данной статье изучено получение и физико-химические свойства нового полиамфолитного поликомплесона на основе полиакрилонитрила. С целью анализа ионогенных групп синтезированного поликомплесона было проведено потенциометрическое титрование и получены ИК-спектры. Изучали сорбцию ионов Cu^{2+} полученным поликомплесоном и анализировали рентгенофлуоресцентным методом.

Abstract

In this article, the preparation and physicochemical properties of a new polyampholytic polycomplexone based on polyacrylonitrile are studied. In order to analyze the ionogenic groups of the synthesized polyampholytic polycomplexone, potentiometric titration was carried out and IR spectra were obtained. The sorption of Cu^{2+} ions by the obtained polycomplexone was studied and analyzed using the X-ray fluorescence method.

Kalit so'zlar: poliakrilonitril, geksametilendiamin, fosfit kislotasi, polikompleks, statik almashuv sig'imi.**Ключевые слова:** полиакрилонитрил, гексаметилендиамин, фосфитовая кислота, поликомплесон, статическая обменная емкость.**Key words:** polyacrylonitrile, hexamethylenediamine, phosphitic acid, polycomplex, static exchange capacity.**KIRISH**

So'nggi yillarda jahonda va respublikamizda polimer kompozitsion sorbentlar yordamida sanoat korxonasi suvlarini tozalash va tayyorlash borasida juda ko'plab ilmiy tadqiqot ishlari amalga oshirilmoqda. Dunyoda sanoat oqava suvlarini tozalash va chiqindi eritmalarni qayta ishlash uchun turli usullarda neytrallash, og'ir metallar ionlarini zararsizlantirish bo'yicha qator, jumladan, quyidagi ustuvor yo'nalishlarda tadqiqotlar olib borilmoqda: alyuminiy, temir, shuningdek ularning birikmalari asosida yangi qaytaruvchi reagentlar, tozalash va kerakli komponentlarni ajratib olishning yangi usullarini yaratish, turli metall ionlariga to'yingan sanoat oqava suvlari va chiqindi eritmalarini turli pH muhitlarida tozalay oladigan kompozitsion reagent-qaytaruvchilar yaratish, oqava suv va chiqindi eritmalarni qayta ishlash jarayonlarini takomillashtirish, yangi, samarali, ekologik xavfsiz qaytaruvchi reagentlar yaratish. Respublikamizda sanoat oqava suvlari va chiqindi eritmalarni

KIMYO

tozalashda mahalliy xomashyolar asosida turli xildagi kimyoviy reagentlarni yaratish va ularni qo'llash texnologiyalarini ishlab chiqish borasida ma'lum nazariy va amaliy natijalarga erishildi. Bu borada oqava suvlar va chiqindi eritmalarni zararsizlantirish, ular tarkibidagi metall birikmalarni ajratib olish bo'yicha olib borilayotgan ishlarni alohida ta'kidlash kerak.

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

Bugungi kunda ion almashinuvchi materiallar iqtisodiyotning turli sohalarida keng miqyosda qo'llanilmoqda, shuningdek ularga bo'lgan talab tobora ortib bormoqda. Ion almashinuvchi polimer materiallar rangli, siyrak, og'ir va nodir metallarni ajratib olish, kontsentrlashda, shuningdek sanoat suvlarini tayyorlash va tozalashda alohida o'rin tutadi [1]. Ayniqsa, ion almashinuvchi sorbentlar ko'plab ekologik muammolarni hal qilishda muvaffaqiyatli qo'llanilib kelinmoqda [2].

Shu munosabat bilan ion almashinuvchi materiallarni sintez qilish va ularni sorbsion xossalarni o'rganish dolzarb masalalardan bo'lib qolmoqda. Adabiyotlardan ma'lumki, o'zida kompleks xossalarni mujassamlantirgan polimer materiallar asosan turli xil funksional guruh tutgan polimerlarni kimyoviy o'zgartirish usuli bilan olinadi. Bunda polimer materialning dastlabki strukturasi saqlanib qolinadi [3].

Tarkibida azot va fosfor tutgan poliamfolitlarda bir vaqtining o'zida ham ion almashinish, ham xelat hosil bo'lish jarayonlari ham kuzatiladi. Bunday polimer materiallar yuqori sorbsion xossaga ega bo'lib ular yuqori sorbsiya qobiliyati va bir qator og'ir va rangli metallarga nisbatan selektivligi bilan ajralib turadi, bu ham polimer xelatlovchi moddasining polidentat tabiati bilan, ham amino va fosforlik guruhlar ishtirokida kompleks hosil bo'lishidagi xelat ta'siriga bog'liq [4, 5].

Ionitlar yordamida quyidagi amaliy masalalarni samarali hal qilish mumkin:

- texnologik jarayonlarda suvni tuzsizlantirish, suvni yumshatish yoki to'liq deionlashtirishda;

- rangli va nodir metallar gidrometallurgiyasida ionlar va organik moddalarni kontsentrlash;
- sanoat ishlab chiqarish gazlarida mavjud bo'lgan kimyoviy faol aralashmalarni tutib qolish;

- tuproqda ion almashinishini yaxshilash va o'simliklarning o'sishi uchun zarur bo'ladigan mikroelementlar va o'g'itlarni kiritish va boshqalar.

Ionalmashinuv jarayonlarining qo'llanilishi uzluksiz ishlaydigan texnologiyalarda, hamda ularni avtomatlashtirish, ionitlar bilan katalizlash yordamida nozik kinetik tadqiqotlar o'tkazish imkonini beradi. Yadro energetikasi uchun ionitlarga bo'lgan ehtiyoj tobora ortib bormoqda. Atom elektrostantsiyalari ionitlardan yadro reaktori konturlaridagi suvni tozalash hamda ajraluvchan yoqilg'ilarni keng miqyosida ajratib olish imkonini beradi. Bu radiatsion-kimyoviy texnologiyalarda foydalanish uchun yaroqli bo'lgan katta miqdordagi ionitlarni talab qiladi [6-10].

Sanoat korxonalarining kengayishi va rivojlanishi bilan anion almashinuvchi va kompleks hosil qiluvchi sorbentlarga ehtiyoj ortadi. Ushbu sorbentlarni sintez qilish sanoat korxonalarida ishlatiladigan sorbentlarning funksional guruhlarini o'zgartirishda turli kimyoviy reagentlarni modifikatsiya qilish yo'li bilan amalga oshiriladi [11-12]. Shuning uchun granulalangan va mahalliy polivinil xomashyolardan ion almashinuvchi, kompleks hosil qiluvchi materiallarni olish jarayoni va fizik kimyoviy xususiyatlarini o'rganish, fizik kimyo va yuqori molekulyar birikmalar kimyosining dolzarb vazifalaridan biridir.

NATIJA VA MUHOKAMA

Kuchli asos xossali ion almashinuvchi sorbent olish uchun PAN tolasini geksametilendiamin (GMDA) bilan modifikatsiyalash reaksiyasi o'tkazildi va SMA-1 sorbenti sintez qilindi [13].

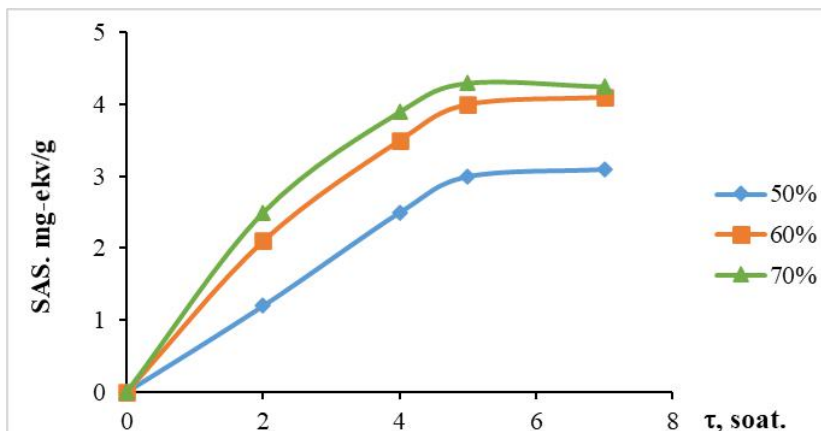
Keyingi bosqichda SMA-1 anionitiga fosfit kislota bilan ishlov berildi va SMAF-1 poliamfolit tabiatli sorbent sintez qilindi. Adabiyotlardan ma'lumki, fosfit kislota (o'z tuzilishidan kelib chiqqan holatda) fosfor atomidagi elektron juft tufayli nukleofil hisoblanadi. Birinchi bosqichda hosil bo'lgan polimerda ikkilamchi aminoguruhlar orqali kimyoviy o'zgarish jarayoni sodir bo'ladi va natijada – PO_3H_2 guruhlar hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan polimer tarkibidagi yangi funksional guruhlarini aniqlash alohida sharoitlarni taqozo etadi va u bir qator qiyinchiliklar tug'diradi, shuning uchun ionalmashinuvchi materiallarni sian guruhini almashinish darajasini tavsiflash uchun statik almashuv sig'imini (SAS) aniqlash usulidan foydalandik. Polimerlarni kimyoviy o'zgartirish jarayonida aylanish darajasi sifatida sintez qilingan sorbentlarning SAS qiymati HCl va NaOH ning 0,1n eritmaları yordamida aniqlandi.

SMA-1 tolasini fosfit kislotasi bilan kimyoviy modifikatsiyasining maqbul haroratini aniqlash uchun modifikatsiyalash jarayonining kinetikasini turli haroratlarda o'rganildi.

1-rasmda modifikatsiyalangan tolaning SASga reaksiya borish vaqtining davomiyligi, harorat va fosfit kislotasi konsentratsiyasi ta'sirini o'rganish natijalari keltirilgan.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki fosfit kislotasi konsentratsiyasi 60% gacha ortganda sorbentning SASi ham ortib bordi, keyinchalik esa o'zgarmay qoldi.



1-rasm. SMAF-1 sorbenti SAS ga reaksiyaning davomiyligiga va H_3PO_3 kislotasining konsentratsiyasiga bog'liqligi

1-rasmdan SASning maksimal qiymati reaksiya 5-7 soat olib borilganida kuzatilganini va fosfit kislotasi konsentratsiyasi oshishi bilan SAS oshishini ko'rish mumkin.

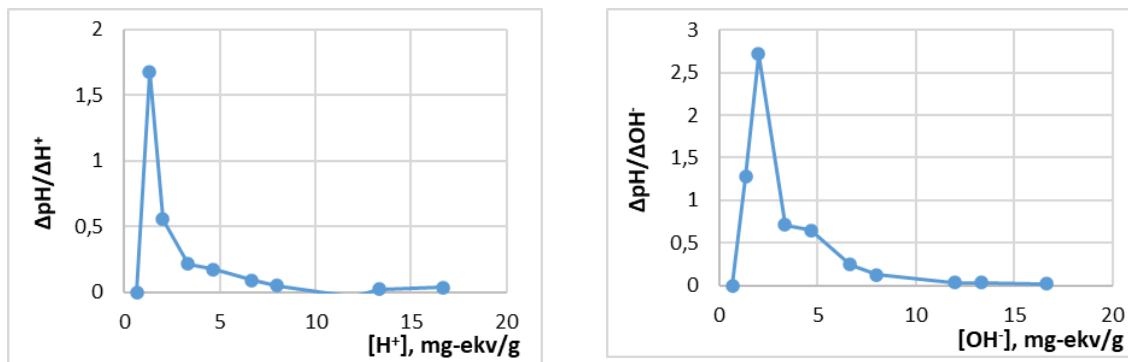
Sintez qilingan poliamfolit PAN ni erituvchilarida, organik erituvchilarda, kuchli kislotasi va asoslarda erimaydi, bu esa polimer modifikatsiyalanish natijasida tikilgan holatga o'tganligidan dalolat beradi. Sintez qilingan polimerning kimyoviy tuzilishini tavsiflash uchun uning IQ-spektri va namunalari potensimetrik titrlash orqali poliamfolit va suvli muhit orasidagi ion muvozanati tekshirildi.

Sintez qilingan polimerning kimyoviy tuzilishini tavsiflash uchun IQ-spektri olindi va potensimetrik titrlash o'tkazildi. PANning IQ spektrlaridan farqli o'laroq, 2242 cm^{-1} dagi yutilish zonasining intensivligi $-C\equiv N$ ning cho'zilish tebranishlari bilan bog'liq. N guruhi kamayadi, $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida $=NH$ va $-NH_2$ guruhlaridagi bog'lanishlarning cho'zilish tebranishlariga mos keladigan yangi yutilish zonasi, $>NH$ guruhlarini egilish tebranishlari bilan bog'liq 1565 cm^{-1} va mos keladigan yutilish zonasi 1658 cm^{-1} paydo bo'ladi. $>C=N-$ bog'larning cho'zilgan tebranishlariga.

SMAF-1 poliamfolitining IQ-spektrida yangi 968 , 1099 va 1170 cm^{-1} da intensive yutilish chiziqlari mavjud bo'lib, bu bo'lsa $-P(O)(OH)_2$ guruhlarini borligiga yorqin dalildir. 1560 cm^{-1} dagi yutilish chizig'i $=N-N$ bog'larining deformatsion tebranishlariga tegishli, $2800-2850\text{ cm}^{-1}$ lardagi yutilishlarni bo'lsa aminometilenfosfonat-guruhlarini borligiga isbotdir. SMAF-1 poliamfolitini potensimetrik titrlash asosida SAS qiymatlari topildi.

SMAF-1 poliamfolitini potensimetrik titrlash asosida SAS qiymatlari topildi. Kimyoviy modifikatsiya qilib olingan poliamfolitning ionogen guruhlarini tavsiflash maqsadida potensimetrik titrlash o'tkazildi. Titrlashni alohida tortimlar usulida statik sharoitda amalga oshirildi va bunda $[H^+]$ va $[OH^-]$ ionlarining konsentratsiyasi poliamfolit tortimlari ustiga har hil miqdordagi $0,1n$ HCl va NaOH larni $0,1n$ NaCl dagi eritmasini qo'yish yo'li bilan o'zgartirildi. Olingan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, anionalmashuv titrlashning egri chizig'i $[H^+]=1,7\text{ mg-ekv/g}$ da keskin sakragan. Ushbu ma'lumotlar anionit tarkibida ikki xil asoslikka ega funksional guruhlarining mavjudligi haqida ma'lumot beradi. Kation almashuv titrlash natijalaridan $[OH^-]=2,7\text{ mg-ekv/g}$ da maksimum kuzatilyapti. Bu sorbent tarkibida kislotali $-P(O)(OH)_2$ guruhlar borligini isbotlaydi.

KIMYO



2-rasm. SMAF-1 poliamfolitini HCl (a) va NaOH (b) eritmasi bilan potensiometrlik titrlash differensial egrisi

SMAF-1 sorbentiga mis (II) ionlarini yutilish jarayonini statik sharoitlarda pH=10 da olib borildi. Sorbiyalanuvchi ion sifatida mis ammiakat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionidan foydalanildi, negaki, ushbu kation suvli eritmada jadal ko'k rangga ega bo'lib va 590 nm to'lqin uzunligida yutilishni boshlaydi. 0,4g sorbent namunasi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ning turli konsentrasiyadagi eritmasiga solindi. Sorbsiyadan oldingi va keyingi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlarining konsentrasiyasi spektrofotometrik usul bilan aniqlandi. Mis (II) ionlari konsentrasiyasi 590 nm to'lqin uzunligida muhit optik zichlikni $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari konsentrasiyasiga bog'liqlik kalibrovka grafigidan topildi. Solishtirma sorbsiya qiymati $\Delta X/m$ quyidagi formuladan hisoblandi:

$$\frac{\Delta X}{m} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{M \cdot m},$$

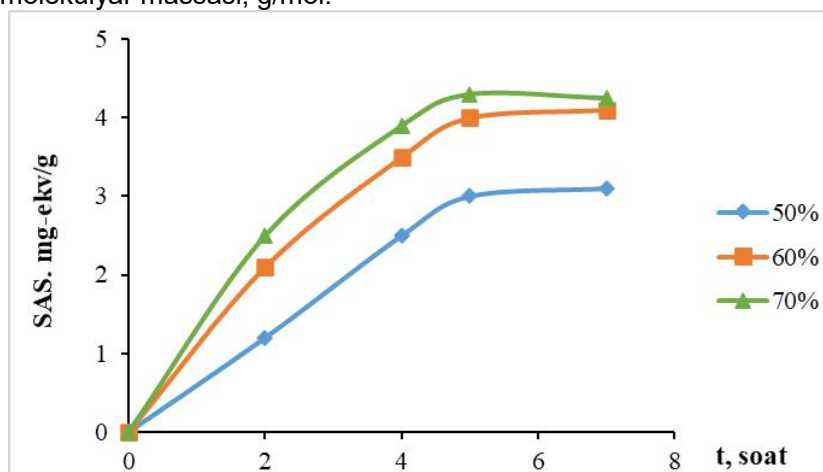
ΔX – yutilgan ionlar miqdori mol.

m - sorbent massasi, g.

S_0 va S_τ - eritmada ionlarning sorbsiyadan oldingi va keyingi konsentrasiyasi, g/l.

V - eritma hajmi, l.

M – ionlarning molekulyar massasi, g/mol.



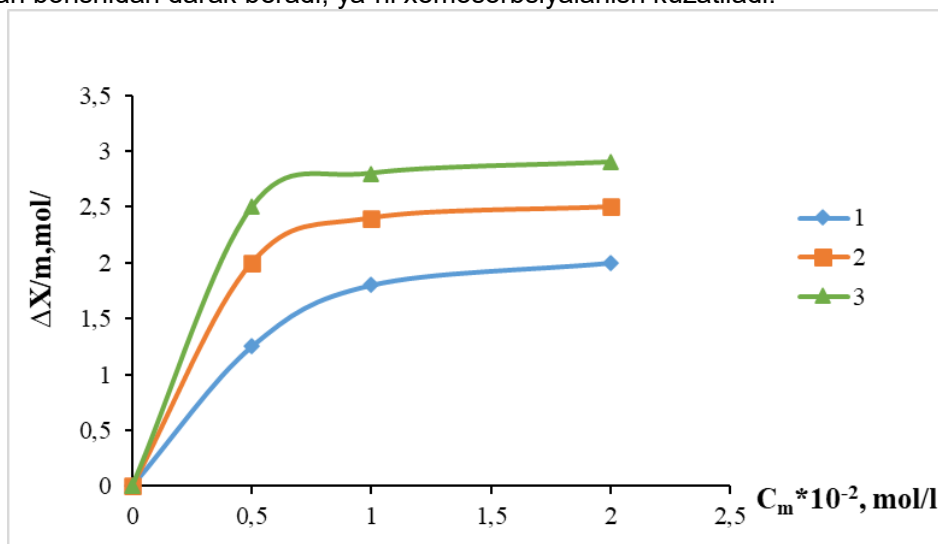
2-rasm. SMAF-1 ionalmashinuvchi sorbentga $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlarining yutilish kinetikasi
 $T=303$ (1), 313 (2), 323 (3)K, $C=1\text{g/l}$.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlarini SMAF-1 sorbentiga yutilish jarayoniga harorat, dastlabki eritmada $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari konsentrasiyasi va sorbsiyalanish vaqti davomiyligi ta'siri o'rganildi. Haroratni va boshlang'ich eritmada $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari konsentrasiyasi ortishi sorbent tomonidan ionlarni yutilishini ortishiga olib keladi. Bu esa sorbsiya jarayoni kimyoviy bog'lanish hisobiga sodir bo'lishi bilan borishidan darak beradi, ya'ni xemosorbsiyalanish kuzatiladi.

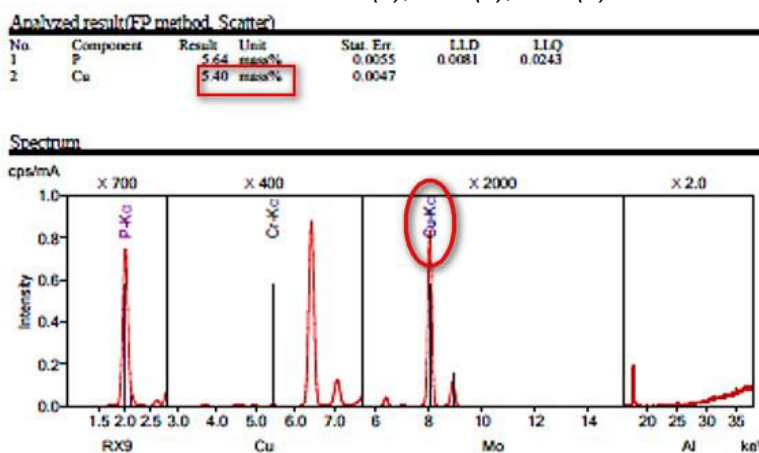
2 - rasmda SMAF-1 sorbentga $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlarining sorbsiyasi kinetik egri keltirilgan. Grafikdan ko'rinadiki, sorbentning boshlang'ich bosqichlarda to'yinishi tez kechadi, keyin jarayon sekinlashadi. Kinetika sorbsiyasi 303, 313, 323 K haroratda o'rganildi.

Keyin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlarini SMAF-1 sorbentiga yutilishi statik sharoitda, sorbiyalanuvchi boshlang'ich eritmadagi ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) ionning konsentratsiyasiga bog'liq holda o'rganildi. Buning uchun 0,4 g SMAF-1 tola namunasi turli konsentratsiyadagi mis sulfatning ammiakdagi eritmasiga solindi. 90 daqiqa davomida eritmadagi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari miqdori aniqlab borildi.

Olingan ma'lumotlar asosida sorbsiya izotermasi tuzildi. 3-rasmda turli haroratlarda SMAF-1 sorbentiga $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari sorbsiyasining izotermasi keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, haroratni va boshlang'ich eritmada $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlari konsentratsiyasi ortishi sorbent tomonidan ionlarni yutilishini ortishiga olib keladi. Bu esa sorbsiya jarayoni kimyoviy bog'lanish hisobiga sodir bo'lishi bilan borishidan darak beradi, ya'ni xemosorbsiyalanish kuzatiladi.

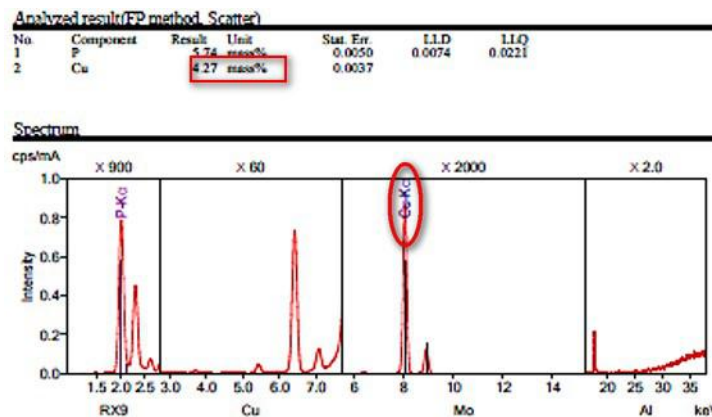


3-rasm. SMAF-1 ionalmashinuvchi tologa turli xaroratlarda $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ionlarining yutilish izotermasi. $T=303$ (1), 313 (2), 323 (3)K



4- rasm. PAN asosida olingan poliamfolitga ishqoriy muhitda mis (II) ini sorbsiyasining rentgenfluorent analizi.

KIMYO



5-rasm. PAN asosida olingan poliamfolitga kislotali muhitda mis (II) ioni sorbsiyasining rentgenfluoresent analizi.

Olingan natijalardan shuni ko'rishimiz mumkinki, PAN asosida olingan poliamfolitga Cu^{2+} ionining almashinish jarayoniga muhit muhim omil hisoblanadi. Bunda kislotali muhitda Cu^{2+} ionining yutilgan ulushi 4,27% ni, ishqoriy muhitda esa 5,40% ni tashkil etgan. Bunga sabab muhit kislotali bo'lganda Cu^{2+} ionining almashinish jarayonida $-\text{PO}_3\text{H}_2$ guruhiga nisbatan bir muncha faol bo'lgan $-\text{NH}$ funksional guruh bilan kordinatsion bog' hosil qilgan holda yutilmoqda. Ishqoriy muhitda esa faol holatdagi $-\text{PO}_3\text{H}_2$ funksional guruh bilan Cu^{2+} ioni o'zaro ion bog', $-\text{NH}$ funksional guruhi bilan kordinatsion bog' yordamida birmuncha barqaror kompleks birikma hosil qilishini kuzatish mumkin.

XULOSA

Poliakrilonitril asosida yangi turdagi poliamfolit tabiatli polikompleks sintez qilindi. Olingan polikompleksning IQ-spektri olinib taxlil qilindi, ionogen guruhlarini tavsiflash uchun potensiometrlik tirlash o'tkazildi. Sintez qilingan poliamfolitlarga sun'iy eritmalaridan mis (II) ionlarini yutilishi kinetikasi va termodinamik funksiyalar o'zgarishini aniqlash natijasida sorbsiya kimyoviy jarayon hisobiga borishi ko'rsatildi. Poliamfolitga mis (II) ionlari bilan sorbsiyasi ishqoriy muhitda ion va kordinatsion bog'lanish, kislotali muhitda esa kordinatsion bog'lar hisobiga borishi bilan izohlandi. SMAF-1 poliamfoliti texnologik eritmalaridan mis (II) ionlarini ajratib olish uchun tavsiya etish mumkin.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Youssef El Ouardi, Sami Virolainen et al. "The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources—A review" *Hydrometallurgy* 218 (2023): 106047.
2. SenGupta, Arup K. *Ion exchange in environmental processes: Fundamentals, applications and sustainable technology*. John Wiley & Sons, 2017.
3. Peponi, Laura, et al. "Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 85 (2014): 1-46.
4. Orzikulov, B., Gafurova, D., Shakhidova, D., Makhkamov, M., & Khudoyberdiyev, I. "Kinetic Models of Sorption of Copper (II) Ions on Ionite Based on Polyacrylonitrile." (2023).
5. Qurbonov H., Rustamov M., Gafurova D., Toshpulatova M., & Temirov N. "Polyacrylonitrile-based ion-exchange material synthesis and combustion properties investigation" *E3S Web of Conferences*. Vol. 458. EDP Sciences, 2023.
6. Inamuddin M.L. *Ion Exchange Technology I. // Theory and Materials*. - New York – London: Springer Dordrecht Heidelberg, 2012. - 560 p.
7. De Araujo, L.G. Reaction of ion exchange resins with fenton's reagent / L.G. De Araujo, J.T. Marumo // *Environments*. – 2018. – Vol.5. – Iss. 11. – No. 123.
8. Wang, J. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry / J. Wang, Z. Wan // *Progress in Nuclear Energy*. – 2015. – Vol. 78. – P. 47-55.
9. Li, J.F. Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: a review / J.F. Li, J.L. Wang // *Journal of Hazardous Material*. –2006. – Vol. 135. – No. 1-3. – P. 443-448.
10. Cheng, T.H. Kinetic study and optimization of electro-Fenton process for dissolution and mineralization of ion exchange resins / T.H. Cheng, C.P. Huang, Y.H. Huang, Y.J. Shih // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 308. – P. 954-962.

11. Гафурова Д. А, Хакиmjонов Б.Ш, Мухамедиев М.Г, Мусаев У.Н. Химическая модификация нитрона гексаметилендианмином // Узбекский химический журнал. 2000, №1, С.54-57.
12. Гафурова, Д. Физико-химические особенности образования и свойств анионитов, поликомплексонв на основе полиакрилонитрилного волокна / Д. Гафурова. – Каталог авторефератов. – 2023. – № 1. – С. 1-70.
13. Rustomov, M.K., Gafurova, D.A., Karimov, M.M. et al. Application of ion-exchange materials with high specific surface area for solving environmental problems. Russ J Gen Chem 84, 2545–2551 (2014).