

## ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРНИНГ СИНТЕЗИ ВА АҲАМИЯТИ

*Исмоилова Ҳ.М.*

*Урганч давлат университети доцент, Урганч ш.*

*Юлдошева З.Х.*

*Урганч давлат университети магистрант, Урганч ш.*

*Атажанова З.Ж.*

*Урганч давлат университети талаба, Урганч ш.*

*Каримова Р.Б.*

*Урганч давлат университети ўқитувчи, Урганч ш.*

**Аннотация.** Поливинилхлорид асосида синтез қилинган таркибида амин ва амоно фосфон гуруҳлари тутувчи сорбентларнинг сорбцион хоссалари ўрганилди. Ионит ва поликомплексонларнинг никель (II), кобальт (II) ва мис (II) ионлари билан комплекслари тузилиши ва координацион тугун геометрияси ИҚ- ва ДҚЭС -спектроскопия ёрдамида аниқланган. Синтез қилинган бирикмаларнинг ИҚ-спектроскопия ва электрон диффуз қайтарилиш спектрлари кобальт, никель ва миснинг координацион сони 6 эканлигини кўрсатди.

**Abstract.** The sorption properties of sorbents containing amine and monophosphonic groups synthesized on the basis of polyvinyl chloride were studied. The structure and coordination node geometry of complexes of ionite and polycomplexones with nickel (II), cobalt (II) and copper (II) ions were determined using IR- and DQES-spectroscopy. IR-spectroscopy and electron diffuse reflection spectra of the synthesized compounds showed that the coordination number of cobalt, nickel and copper is 6.

**Калит сўзлар:** поливинилхлорид, адсорбция, полимер, металл, поликомплексон, спектроскопия, комплекс, сорбент

**Кириш.** Бугунги кунда жаҳонда полимер-металл комплексларнинг янги турлари синтез қилинмоқда ва улар халқ хўжалигининг турли соҳаларида, жумладан органик синтезда, гидрометаллургияда, полимерларни чоклашда, оқова сувларини тозалашда қўлланилади. Айниқса хелат ҳосил қилувчи полидентант амина, краун-эфирлари, карбоксил фосфат гуруҳларини сақловчи полимерлар асосида бир қатор полимер-металл комплекслар кенг миқёсда қўлланилиб келинмоқда. Полимер-металл комплексларини олиш бўйича тадқиқотларни амалга оширишда таркибида олтингугурт, азот, кислород ва фосфор донор атомларини сақлаган технологик эритмалардан турли металл ионларини ажратувчи ва оқова сувларини зарарли моддалардан тозаловчи полимер комплексонларни - синтез қилиш ҳам муҳим аҳамиятга эга.

Ҳозирги кунгача дунёда полимер-металл комплексларидан саноатнинг турли тармоқларида турли мақсадларда фойдаланиб келинмоқда. Бундай полимер-металл комплексларини олиш бўйича жаҳоннинг етакчи давлатлари олимлари томонидан бир қатор қизиқарли тадқиқот ишлар бажарилган[1]. Полимер-металл комплекслар асосан, синтетик полимерларни металллар билан таъсирлашиши орқали, поликомплексонларга металл ионларини сорбциялаш орқали, таркибида металл атомларини сақлаган мономерларни полимерлаш орқали синтез қилиш мумкин[2]. Синтез қилиб олинган полимер-металл комплекслар саноатнинг турли соҳаларида, жумладан, органик синтезда юқори эффектив катализатор сифатида, оқова сувларини зарарли моддалардан тозалашда, сенсорлар ва бошқа мақсадларда кенг миқёсда қўлланилиб келинмоқда.

Республикамизда маҳаллий хомашёлар асосида ишлаб чиқариладиган синтетик полимерларнинг ишлатилиш соҳаларини кенгайтириш, полимер-металл комплексларини олинишининг мақбул шароитларини аниқлаш ва уларни саноат тармоқларида жорий этишга катта эътибор қаратилган.

Ўзбекистон Миллий Университети Полимерлар кимёси кафедраси олимлари томонидан поливинилхлорид асосида синтез қилинган донатор поликомплексонларнинг оралик металл ионлари билан комплекс ҳоссалари ўрганилган [3-6.]. Тадқиқотда PPE-1 ва PPE-1-P поликомплексонларига сунъий эритмалардан бир хил шароитларда оралик Cu(II), Co(II), Ni(II) металл ионларини ютилиш ва комплекс ҳосил қилиш қонуниятлари ўрганилди. Cu(II), Co(II), Ni(II) ионлари PPE-1 ва PPE-1-P поликомплексонлари билан фақат ион боғлар орқали эмас, балки координацион боғлар орқали ҳам боғланганлигини асослашга қаратилган. Шунингдек, ҳосил бўлган полимер-металл координацион бирикмаларнинг барқарорлиги, тузилиши, таркиби ва ҳоссалари замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида ўрганилган.

Тадқиқот материаллари ва методлари. Ионитларни ишчи ҳолатга келтириш (фаоллаштириш). Олинган ионитлар ишчи ҳолатга келтириш учун тайёрланди. Дастлаб маълум бир массадаги анионит ва полиамфолит колонкаларга солиниб, улар орқали 4% ли NaOH нинг сувли эритмаси ўтказилди. Ишқорни ўтказиш унинг концентрацияси дастлабки ва охириги ҳолатда бир хил бўлгунча ўтказилади ва колонкадаги ионитдан чиқаётган сув нейтрал ҳолатгача дистилланган сувда ювилади, кейинчалик эса 4% ли HCl нинг сувли эритмаси билан фаолланади. Бу босқичда ҳам ионитдан чиқаётган кислотанинг концентрацияси дастлабки концентрация билан бир хил бўлгунча кислота эритмаси колонкадан ўтказилади. Ионитларга металл ионларининг сорбциясини яхшилаш учун ионит  $\text{Na}^+$  ли шаклга ўтказилади. Бунинг учун ионитли колонкадан 0,1 Н ли NaOH эритмасидан фойдаланилади. Таркибида Cu(II), Co(II), Ni(II) ионларини сақловчи 0,001, 0,0025, 0,005, 0,0075, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075 моль/л концентрацияли эритмаси тайёрлаб олинди. 8 та 100 млли стаканга 0,5 г дан ишчи ҳолатдаги ионитлар

аналитик тарозидида ўлчаб солинди ва уларга тайёрланган металл тузли эритмалардан 100 млдан қуйилди ва 50<sup>0</sup>С да бир сутка мобайнида қолдирилди. Сорбциядан кейинги эритмалардан намуна олиниб эритмадаги металл ионларининг концентрациясини спектрофотометрияда Perkin Elmer En Spire УБ (АҚШ) аниқланди. Сутка давомида сунъий эритмаларда қолдирилган сорбентларни филтраб олинди ва таркибини аниқлаш мақсадида даслаб ИҚ-спектроскопия анализи олинди.

Поликомплексонлар билан оралиқ металл ионлари комплексларининг ИҚ-спектроскопик таҳлили

PPE-1 полимернинг ИҚ-спектрлари 600 см<sup>-1</sup> дан 3436 см<sup>-1</sup> оралиғида қайд қилинган. Бунда 600 см<sup>-1</sup> дан 700 см<sup>-1</sup> оралиғидаги тебранишлар C-Cl боғланишга мос келади. 720 см<sup>-1</sup> дан 740 см<sup>-1</sup> оралиғида (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> гуруҳи тебранишлари қайд қилинади. 1000-1070 см<sup>-1</sup>да қайд қилинадиган тебранишларни анионит таркибида CH<sub>2</sub> гуруҳлар цикл ҳосил қилиши мумкинлигини кўрсатади. 1370-1460 см<sup>-1</sup> оралиқда CH<sub>2</sub> гуруҳлари қайд қилинган. 1580-1640 см<sup>-1</sup> оралиғида иккиламчи аминлар учун хос деформацион ясси тебраниш кузатилиши -NH- гуруҳ борлигини кўрсатади. 3300-3500 см<sup>-1</sup> даги валент тебранишлар ҳам бирламчи аминларга хос бўлиб, бу ҳам анионитда NH гуруҳ мавжудлигини кўрсатади.

*1-жадвал*

*PPE-1 ва сорбция натижасида ҳосил бўлган комплексларнинг ИҚ-спектрлари*

Бирикма	$\nu$ (NH)	$\delta$ (NH)	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	Me-N	Me-O
PPE-1	3360	1635	1070	1456	-	-
[CoL <sup>1</sup> <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	3350	1634	1072	1456	422	457
[NiL <sup>1</sup> <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	3348	1634	1070	1454	409	482
[CuL <sup>1</sup> <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	3340	1634	1072	1454	422	476

Синтез қилинган комплекс бирикмаларда Cu-N боғи 422 см<sup>-1</sup>, Ni-N 409 см<sup>-1</sup> ва Co-N 422 см<sup>-1</sup> да ютилиш соҳалари қайд қилинади. Буни шунингдек 3360 см<sup>-1</sup> соҳада намоён бўлаётган иккиламчи амина-гуруҳ валент тебранишларини ютилиш соҳасини пасайишида ҳам кўриш мумкин. Бунда мисли комплексларда амина гуруҳни ютилиш соҳаси 3340 см<sup>-1</sup>, хромлида 3281 см<sup>-1</sup>, рухли комплексда 3357 см<sup>-1</sup>, никелли комплексда 3348 см<sup>-1</sup> ва кобальтлида 3350 см<sup>-1</sup> да кузатилиб, боғнинг ютилиш соҳасини 3-81 см<sup>-1</sup> оралиғида пасайиши қайд қилинди. Металл сульфатлари сорбцияси амалга оширилган комплексларда 457-482 см<sup>-1</sup> оралиғида Me-O боғига хос бўлган ютилиш соҳалари кузатилди (1-жадвал, 1-расм)

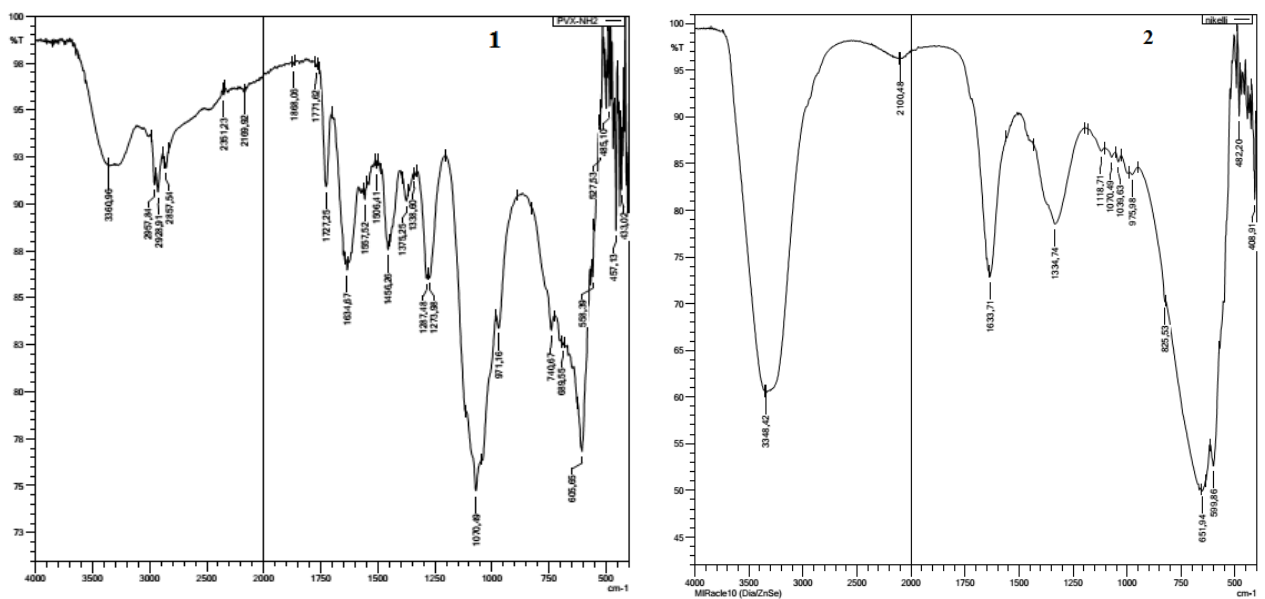
PPE-1-P полиамфолитининг ИҚ-спектрини таҳлил қилиш унда янги 1298 см<sup>-1</sup> (P=O боғ) ва 2120 см<sup>-1</sup> (P-(OH) нинг -OH боғи) ютилиш спектрлари пайдо бўлишини кўрсатди. Координациядан кейин P=O боғнинг ютилиш частотаси мос равишда 8-26 см<sup>-1</sup> га пасайганлиги, -OH ва иккиламчи амина гуруҳларнинг валент тебранишлари эса мос равишда 7-42 см<sup>-1</sup> ва 23-115 см<sup>-1</sup>

ортганлиги қайд этилди. Бундан координация P=O боғнинг кислород атоми орқали борганини айтишимиз мумкин (2-жадвал, 1-расм) [7.].

2-жадвал

*PPE-1-P* ва сорбция натижасида ҳосил бўлган комплексларнинг ИҚ-спектрлари

Бирикма	$\nu$ (P=O)	$\nu$ (NH)	$\nu$ (OH)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	Me-O
PPE-1-P	1298	3281	2120	1457	1072	-
[CoL <sup>2+</sup> <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	1288	3338	2153	1455	1072	473
[NiL <sup>2+</sup> <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	1291	3304	2127	1455	1077	474
[CuL <sup>2+</sup> <sub>4</sub> ]SO <sub>4</sub>	1274	3305	2142	1458	1085	488



1-расм. 1-PPE-1 ва 2-[NiL<sup>1</sup><sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> ИҚ-спектрлари.

Ионит ва полиамфолитнинг мис, никел, кобальт металллар билан комплексларининг диффуз қайтарилишни электрон спектрлари

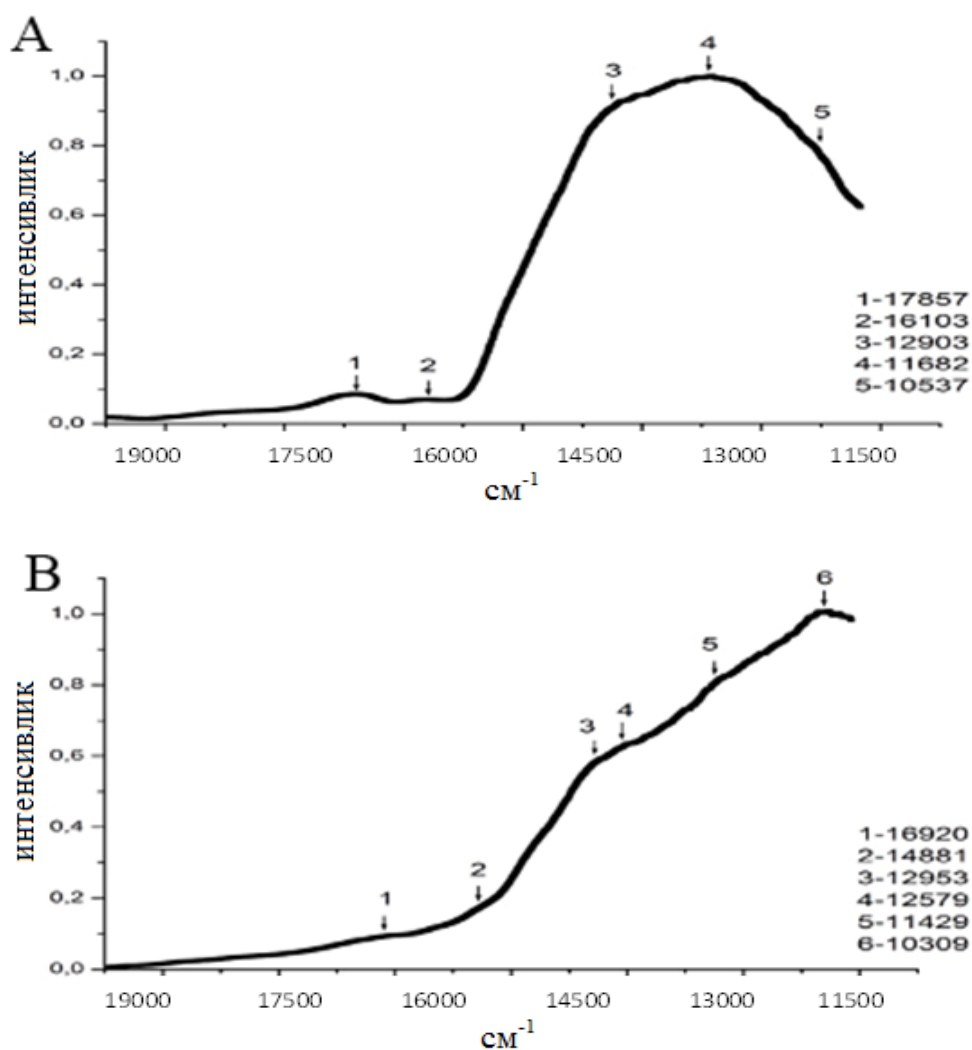
Диффуз қайтарилишнинг электрон спектрлари координацион бирикманинг координация тугуни геометриясини, марказий атомнинг координацион сонини аниқлаш учун қўлланилади. Адабиётлар маълумотларига кўра d-қават тўлмаган металл ионларида қўзғалиш ва электронларни кўчиш жараёни содир бўлади. Бу эса ҳар бир ион учун ўзига хос бўлиб, координацион бирикмаларни идентификациялашда қўлланилади [8-10.].

Кобальт (II) комплекслари электрон спектрлари кўпгина холларда структура бўйича муҳим ахборот бериши мумкин. Кўпчилик олти координацияланган кобальт (II) комплекслари юқори спинли бўлади. Уларнинг асосий ҳолати <sup>4</sup>T<sub>1g</sub> ва спин-орбитал таъсир сезиларли. Ушбу гуруҳ комплексларида назарий жиҳатдан учта ўтиш кузатилади: <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F)→<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>,

${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$  ва  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ .  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$  даги икки электронли ўтиш кузатилмайди.  $\sim 20\ 000\ \text{см}^{-1}$  даги ўтиш октаэдрик комплексларда  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  ўтишга мос келади. Қайтариш пайдо бўлишига сабаб,  ${}^4T_{1g}(P)$  даги спин-орбитал таъсирлашув айнийликни йўқотади.  $8350\ \text{см}^{-1}$  даги иккинчи чўкки  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$  ўтишга хос бўлади [11.].

$[\text{CoL}^1_4]\text{SO}_4$  бирикманинг электрон спектрида 17857, 16103, 12903, 11682 ва  $10537\ \text{см}^{-1}$  чўкқилар кузатилади.

$[\text{CoL}^2_4]\text{SO}_4$  координацион бирикмасида 16920, 14881, 12953, 12579, 11429 ва  $10309\ \text{см}^{-1}$  чўкқилар мавжуд.

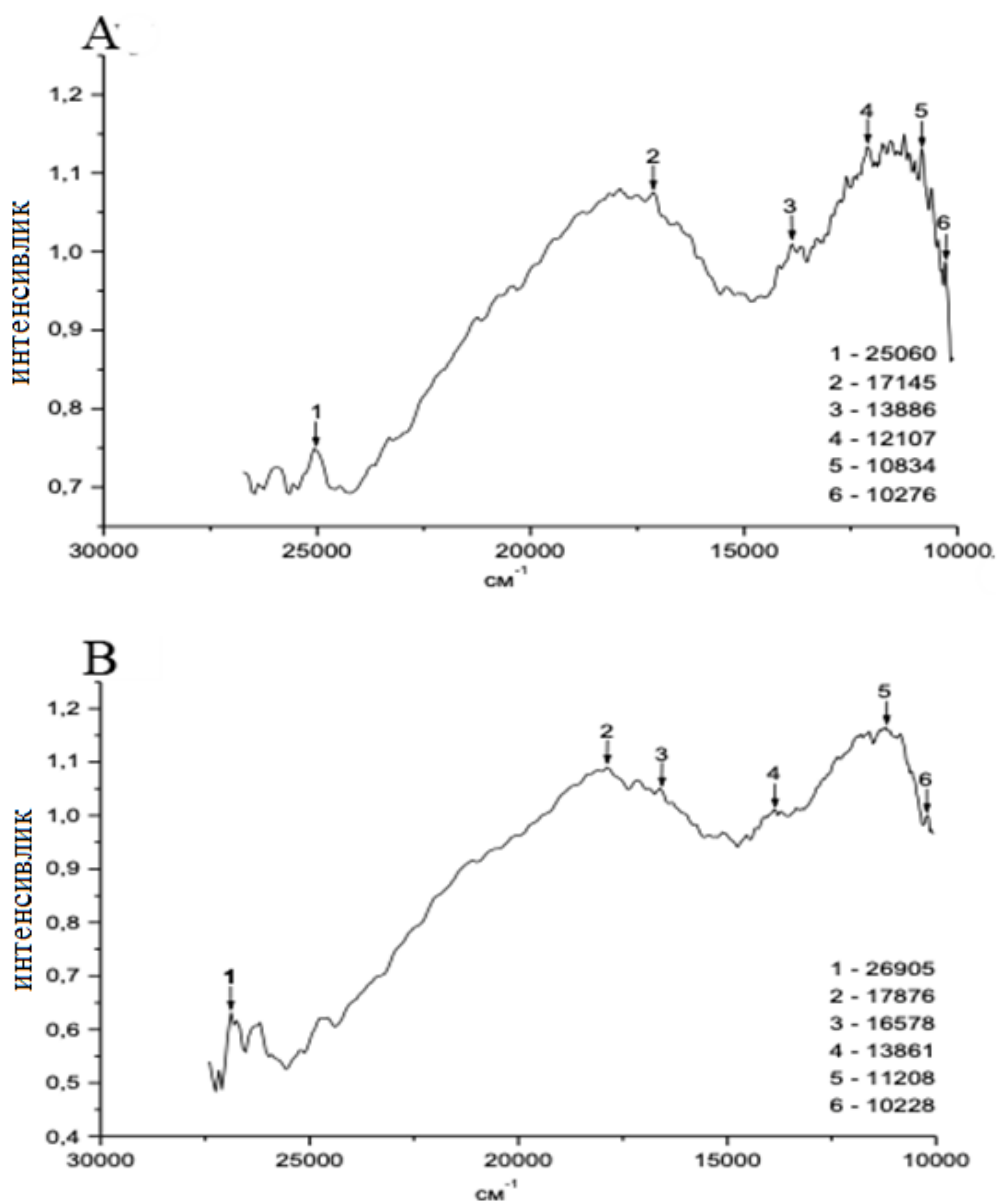


2-расм А- $[\text{CoL}^1_4]\text{SO}_4$  ва В- $[\text{CoL}^2_4]\text{SO}_4$  комплексларнинг ДҚЭС анализи

Никель (II) нинг октаэдрик комплекслари одатда  $7000\text{-}13000$ ,  $15000\text{-}19000$  ва  $25000\text{-}29000\ \text{см}^{-1}$  атрофида қайтарилиш спектрларини намоён қилади. Электрон спектрлар  $[\text{NiL}^1_4]\text{SO}_4$  ва  $[\text{NiL}^2_4]\text{SO}_4$  бирикмалари учун аниқланган.

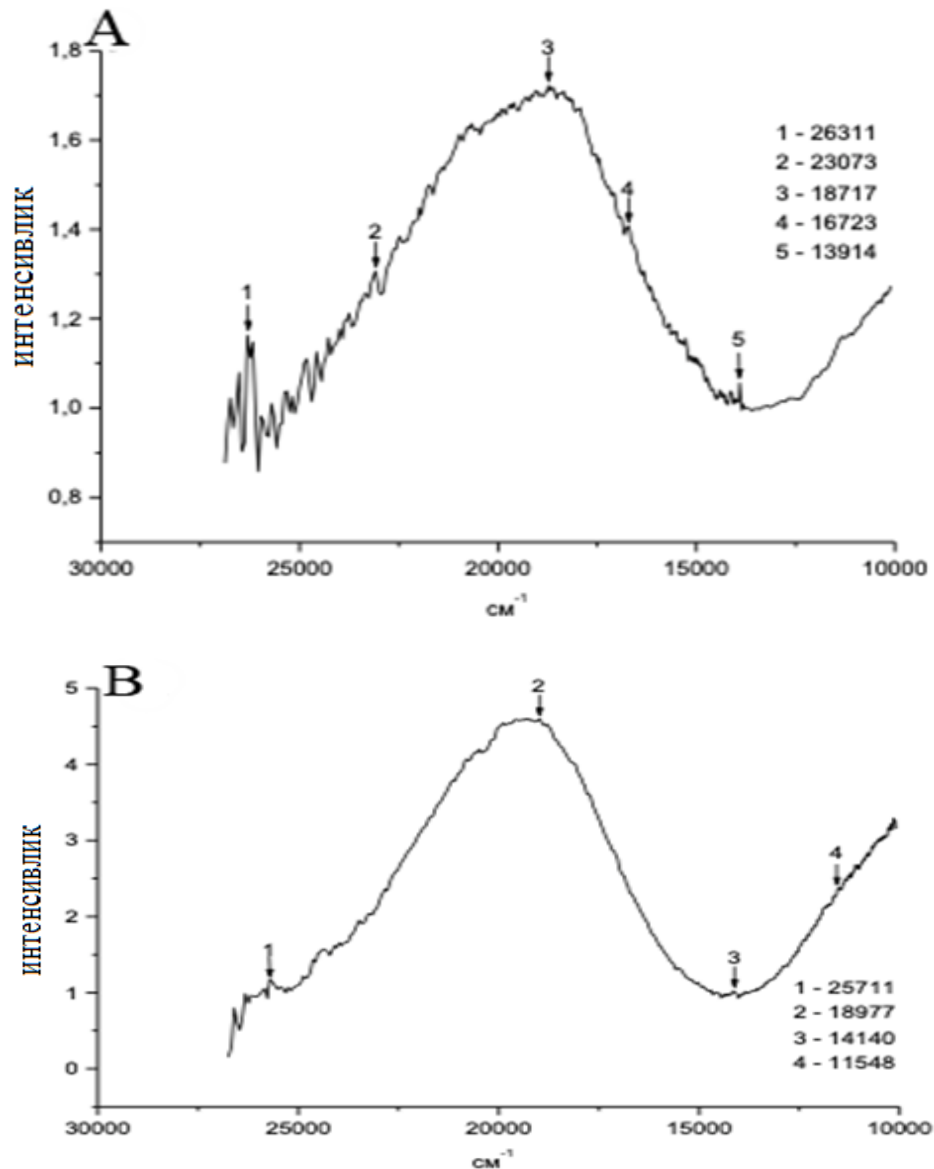
3-расмда келтирилган спектрлардан кўриниб турибдики, никелнинг координацион бирикмаларида қуйидаги чўкқилар кузатилади:  $25060$ ,  $17145$ ,

10834 va 26905, 17876, 11208  $\text{cm}^{-1}$ , булар рухсат этилган  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$  дан  ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ ,  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  ва  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  ўтишлар билан боғлиқ бўлади.



3-расм. А- $[\text{NiL}^4]\text{SO}_4$  ва В- $[\text{NiL}^2_4]\text{SO}_4$  комплексларнинг ДҚЭС анализи

Мис (II) нинг октаэдрик комплекслари учун диффуз қайтарилиш спектрларида  $15000 \pm 5000 \text{ cm}^{-1}$  оралиғида аниқланади. Синтез қилинган координацион бирикмаларда 13914 ва  $11548 \text{ cm}^{-1}$  да максимум ва 18717 ҳамда  $18977 \text{ cm}^{-1}$  эгилиш кузатилади.



4-расм. А-  $[CuL^1_4]SO_4$  ва В-  $[CuL^2_4]SO_4$  комплексларнинг ДҚЭС анализи

Шундай қилиб, барча металл ионлари учун ҳосил бўлган комплексларнинг Диффуз қайтарилишни электрон спектрлари қийматлари октаэдрик тузилишга эга эканлигини кўрсатади.

Хуласа. Олинган натижалардан кўриниб турибдики, сорбция жараёни асосан кислотали муҳитда кучли боради. Бундан кўриниб турибдики, сорбцияланиш жараёни содир бўлишига асосий омил металл ионларининг сорбент билан комплекс ҳосил қилишидир. Полимер-металл комплекс ҳосил бўлганлигини аниқлаш учун Cu (II), Ni(II), Co(II) ионларининг PPE-1 ва PPE-1-P ионитлари билан ҳосил қилган комплексларини ИҚ- спектроскоп таҳлил натижалари ўрганилди. Синтез қилинган бирикмаларнинг электрон диффуз қайтарилиш спектрлари кобальт, никель ва миснинг координацион сони 6 эканлигини кўрсатди. ИҚ-спектроскопия ва диффуз қайтарилишни электрон спектрлари ёрдамида сорбция маҳсулотлари бўлган полимер-металл

комплексларини тадқиқ қилиш уларнинг тузилиши, координацион марказлар ва геометриясини аниқлаш имконини берди.

#### Фойдаланилган адабиётлар

1. Amanda Alonso, Julio Bastos-Arrieta, Gemma.L. Davies, Yurii.K. Gun'ko, Núria Vigués, Xavier Muñoz-Berbel, Jorge Macanás, Jordi Mas, Maria Muñoz and Dmitri N. Muraviev. Chapter 8. Ecologically Friendly Polymer-Metal and PolymerMetal Oxide Nanocomposites for Complex Water Treatment// Physical Sciences, Engineering and Technology. 2012. -pp. 187-210.
2. Eishun Tsuchida and Hiroyuki Nishide. Polymer-Metal Complexes and Their Catalytic Activity// Monography. Japan. 2009. -pp. 2-75.
3. Mukhamediev M.G., Bekchanov D.J. New Anion Exchanger Based on Polyvinyl Chloride and Its Application in Industrial Water Treatment// Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. –vol. 11. -pp. 1499-1505.
4. Rustamov M.K., Gafurova D.A., Karimov M.M., Bekchanov D.J., Rustamova N.M., Mukhamediev M.G. Application of Ion-Exchange Materials with High Specific Surface Area for Solving Environmental Problems// Russian Journal of General Chemistry. 2014. –vol. 84. -pp. 2545-2551.
5. Bekchanov D.J, Sagdiev N.J, Mukhamediev M.G. Study Sorption of Heavy Metals Nitrogen – And - Phosphorus Containing Polyampholytes// American Journal of Polymer Science. 2016. –vol. 6, N 2. -pp. 46-49.
6. Бекчанов Д.Ж. Получение и физико-химические свойства азот и фосфорсодержащих ионитов на основе поливинилхлорида// Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Ташкент: УзМУ. 2016. -132-145 с.
7. Исмоилова Ҳ.М., Ҳасанов Ш.Б., Бекчанов Д.Ж., Азизжанов Х.М. Физико-химическое исследование строения комплексов ионитов с 3d-металлами// Universum: Химия и биология журнала. 2021. -№ 1(79). - С.80-85.
8. Нечипоренко А.П., Орехова С.М., Плотникова Л.В., Глазачева Е.Н., Волкова К.В., Успенская М.В. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа// Теория и практика Часть II Учебное пособие. 2016. -С. 23-38.
9. Плотникова Л.В., Нечипоренко А.П., Гарифуллин А.Д., Кувшинов А.Ю., Волошин С.В. Электронная спектроскопия диффузного отражения в исследовании сыворотки крови с множественной миеломой// Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. -Т. 20. -№ 2. -С. 185–192.
10. Степанова Л.Н. Исследование процесса формирования платиновых центров на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов// Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2014. 92-95 с.