

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ИОНИТОВ  
С 3D-МЕТАЛЛАМИ****Исмоилова Химолят Матназаровна***докторант 3-курса  
Ургенчского Государственного университета,  
Республика Узбекистан, г. Ургенч***Хасанов Шодлик Бекпулатович***ст. науч. сотр. Хорезмской академии Маъмуна,  
Республика Узбекистан, г. Хива***Бекчанов Давронбек Жумазарович***д-р хим. наук,  
Чирчикский государственный педагогический институт,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Азизжанов Хушнуд Максудович***доц. кафедры "Химия",  
Ургенчский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Ургенч  
E-mail: [himoayat2018@mail.ru](mailto:himoayat2018@mail.ru)***PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE STRUCTURE OF IONITE COMPLEXES  
WITH 3D-METALS****Ximoyat Ismailova***PhD student, Urgench State University,  
Uzbekistan, Urgench***Shodlik Khasanov***Senior Researcher,  
Khorezm Academy of Mamun,  
Uzbekistan, Khiva***Davronbek Bekchanov***Doctor of sciences Chirchik State Pedagogical Institute,  
Uzbekistan, Tashkent***Xushhud Azizjanov***Urgench State University,  
Associate Professor of the Department of Chemistry  
Uzbekistan, Urgench***DOI: 10.32743/UniChem.2021.79.1-1.80-84****АННОТАЦИЯ**

Состав синтезированных комплексных соединений ионитов и полиамфолитов с 3d-металлами доказан методами элементного анализа. Строение и геометрия координационного узла комплексов ионов никеля (II), кобальта (II) и хрома (III) определены методами ИК- и ЭСДО-спектроскопии.

**ABSTRACT**

The composition of the synthesized complex compounds of ion exchangers and polyampholytes with 3d metals has been proved by elemental analysis. The structure and geometry of the coordination site of complexes of nickel (II), cobalt (II) and chromium (III) ions were determined by IR- spectroscopy and electronic spectra of the diffuse reflection.

**Ключевые слова:** анионит, полиамфолит, координационное соединение, синтез, ИК-спектроскопия, элементный анализ, термический анализ.

**Keywords:** anionite, polyampholyte, coordination compound, synthesis, , IR spectroscopy, elemental analysis, thermal analysis.

### Введение

Разделение переходных металлов из растворов комплексообразующими ионитами сорбционными методами, изучение состава, структуры, физико-химических свойств координационных соединений, образующихся при сорбции, является одной из важнейших и основных задач химической промышленности. В то же время, ведутся научные исследования по введению функциональных групп к существующим ионообменникам для получения новых мономеров, по синтезу новых комплексообразующих ионитов и определению состава и структуры продуктов сорбции, по изучению закономерностей этих изменений, по правильной интерпретации комплексообразующие свойства ионитов, по прогнозированию их реакционной способности [1-7].

Целью исследования является синтез комплексов 3d-металлов с анионообменными смолами и полиамфолитами, полученными на основе местного сырья, и подтверждение состава синтезированных комплексных соединений методом элементного анализа,

а также определение структуры комплексов, геометрии координационных узлов методами ИК- и ЭСДО-спектроскопии.

### Материалы и методы

#### Синтез комплексов полимер-металл

Для синтеза координационных соединений ионов металлов с ионообменными материалами было приготовлено 8 различных растворов с концентрацией 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 моль / л. Навеску активированных ионитов 2,000 г вносили в 200 мл раствора в конической колбе объемом 250 мл, отбирали пробы через 2, 4, 6, 8, 10 ч и определяли количество ионов металлов. Синтез проводился при температурах 303, 313, 323 К. Концентрацию реакционных растворов определяли на УФ-спектрометре Perkin Elmer En Spire [8].

Состав синтезированных соединений определяли с помощью элементного анализа (ICP-MS) (таблица 1, 2, 3).

Таблица 1.

Элементный анализ комплексов PPE-1 и PPE-1-P с Cr (III)

Соединение	Me, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	Найдено	вычислено	Найдено	вычислено	Найдено	вычислено	Найдено	вычислено	
Cr-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (303 K)	8,76	8,37	18,54	18,04	61,89	61,84	9,47	9,66	CrC <sub>32</sub> H <sub>60</sub> N <sub>8</sub>
Cr-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (313 K)	10,47	10,79	17,26	17,43	59,90	59,75	9,06	9,34	CrC <sub>24</sub> H <sub>45</sub> N <sub>6</sub>
Cr-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (323 K)	15,43	15,16	16,39	16,33	55,92	55,98	8,46	8,75	CrC <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>
Cr-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> (303 K)	Физическая сорбция								
Cr-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> (313 K)	Физическая сорбция								
Cr-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> (323 K)	Физическая сорбция								

Таблица 2.

Элементный анализ комплексов PPE-1 и PPE-1-P с Ni (II)

Соединение	Me, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	
Ni-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (303 K)	6,58	6,61	18,37	18,81	64,76	64,50	10,67	10,08	NiC <sub>48</sub> H <sub>90</sub> N <sub>12</sub>
Ni-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (313 K)	6,58	6,61	18,37	18,81	64,76	64,50	10,67	10,08	NiC <sub>48</sub> H <sub>90</sub> N <sub>12</sub>
Ni-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (323 K)	6,58	6,61	18,37	18,81	64,76	64,50	10,67	10,08	NiC <sub>48</sub> H <sub>90</sub> N <sub>12</sub>
Ni-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (303 K)	18,69	18,34	17,10	17,41	54,50	54,72	9,79	9,53	Ni <sub>3</sub> C <sub>44</sub> H <sub>92</sub> N <sub>12</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
Ni-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (313 K)	18,69	18,34	17,10	17,41	54,50	54,72	9,79	9,53	Ni <sub>3</sub> C <sub>44</sub> H <sub>92</sub> N <sub>12</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
Ni-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (323 K)	22,10	22,87	16,65	16,28	51,89	51,16	9,10	9,69	NiC <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>

Таблица 3.

## Элементный анализ комплексов PPE-1 и PPE-1-P с Co (II)

Соединение	Me, %		N, %		C, %		H, %		Брутто формула
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
Co-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (303 K)	6,85	6,61	18,37	18,81	64,65	64,50	10,76	10,08	CoC <sub>48</sub> H <sub>90</sub> N <sub>12</sub>
Co-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (313 K)	6,73	6,61	18,43	18,81	64,05	64,50	10,48	10,08	CoC <sub>48</sub> H <sub>90</sub> N <sub>12</sub>
Co-C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (323 K)	6,95	6,61	18,27	18,81	64,18	64,50	10,67	10,08	CoC <sub>48</sub> H <sub>90</sub> N <sub>12</sub>
Co-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (303 K)	16,36	16,50	17,16	17,62	56,05	55,38	10,37	10,49	Co <sub>2</sub> C <sub>33</sub> H <sub>75</sub> N <sub>9</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
Co-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (313 K)	12,42	12,91	18,54	18,38	57,97	57,77	10,87	10,94	CoC <sub>22</sub> H <sub>50</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Co-C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (323 K)	22,91	22,87	16,56	16,28	51,56	51,16	9,28	9,69	CoC <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>

## Результаты и их обсуждение

## ИК-спектроскопический анализ комплексов

ИК-спектроскопический анализ синтезированных соединений проводили в интервале 370-4000 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 400-600 см<sup>-1</sup> показывают наличие связей N-Me и Me-O. Это также можно увидеть в уменьшении области поглощения вторичных

валентных колебаний аминогруппы, проявляющихся в области 3430 см<sup>-1</sup> (комплекс >3350 см<sup>-1</sup>) [10]. Здесь полиненасыщенный комплекс образуется с полиамфолитом в присутствии металла, одна часть которого имеет связь металл-азот, а другая часть - связь металл-кислород (таблица 4).

Таблица 4.

## Сдвиг характеристических частот в ИК спектрах комплексов ионитов с переходными металлами

Функциональная группа	PPE-1	PPE-1-P	Cu (II)	Cr (III)	Zn (II)	Ni (II)	Co (II)
$\nu(\text{Me-N})$	-	-	427	416	419	441	420
$\nu(\text{Me-O})$	-	-	488	470	451	474	455
$\delta(\text{Me-N})$	-	-		554	492	507	473
$\nu(\text{C-Cl})$	600	604	-	-	-	-	-
$\nu(\text{CH}_2)_x$	724	-		743		-	-
$\nu(\text{CH}_2)$	1001	974	975	1003	974	975	975
$\delta(\text{CH}_2)$	1376	1377	1378	-	1379		1377
$\delta(\text{CH}_2)$	1460	1456	1458	-	1456	1455	1455
$\nu(\text{NH})$	1564	1634	1635	1634	1634	1634	1634
$\nu(\text{R-P=O})$	-	2141		2162	2143	2127	2154
$\delta(\text{R-P=O})$	-	-		2361		-	2359
$\nu(\text{OH})$	2852	2859		2858	2874	-	2860
$\delta(\text{OH})$	2925	2959		2928(-31)	2932(-27)	-	2933(-26)
$\nu(\text{NH}_2)$	3436	3337	3305	3397	3354	3304	3338

## ДСК-термический анализ комплексов

На кривой DSK комплекса Co (PPE-1) один эндо-эффект наблюдается при 104,1°C и один экзоэффект при 231,2°C (рис.1). Эндо-эффект можно объяснить отделением кристаллической воды в результате нагревания, что приводит к уменьшению массы образца. Экзоэффект при 231,2°C объясняется разложением полимерной части, горением продуктов термоллиза и образованием карбоната кобальта (II). Образовавшийся карбонат кобальта (II) постепенно разлагается сначала на карбонат кобальта (II) и оксид кобальта, а затем на оксид кобальта, что приводит к увеличению массы, а затем ее резкому снижению.

Два эндоэффекта при 96,5°C и 286°C и два экзоэффекта при 222°C и 270°C наблюдаются на кривой комплексного соединения Co (PPE-1-P) (рис. 2). Первый эндо-эффект с резким уменьшением массы можно объяснить испарением кристаллизационной воды в комплексе, второй эндо-эффект при 286°C соответствует разложению нитрата кобальта, образующегося при термоллизе. Экзоэффект при 222°C объясняется образованием карбоната кобальта продуктами термоллиза и его постепенным разложением с образованием оксида кобальта. Экзоэффект при 270°C соответствует разложению карбоната кобальта и горению продуктов термоллиза [9].

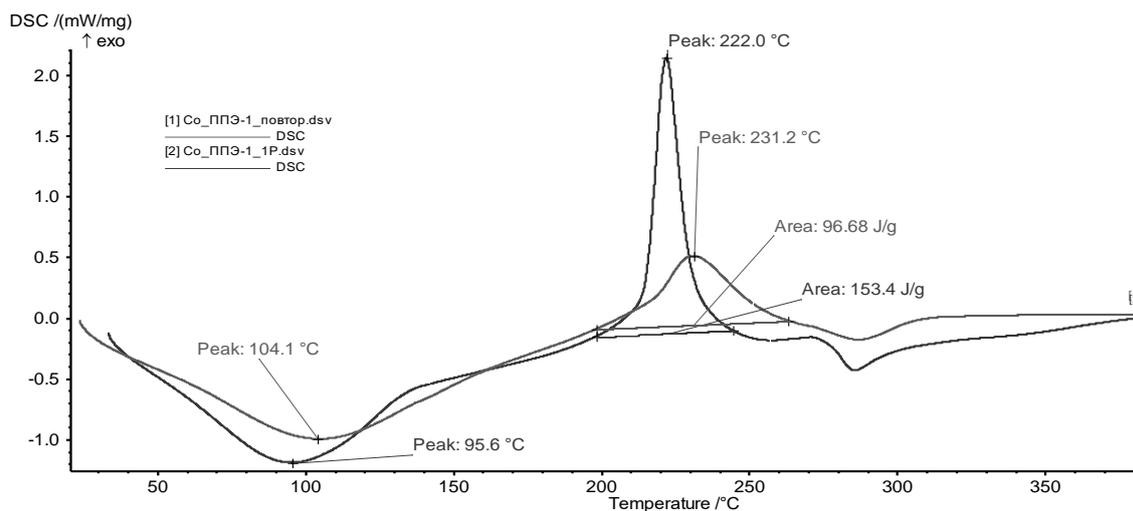


Рисунок 1. Дериватограмма 1) *Co* (PPE-1) и 2) *Co*(PPE-1-P)

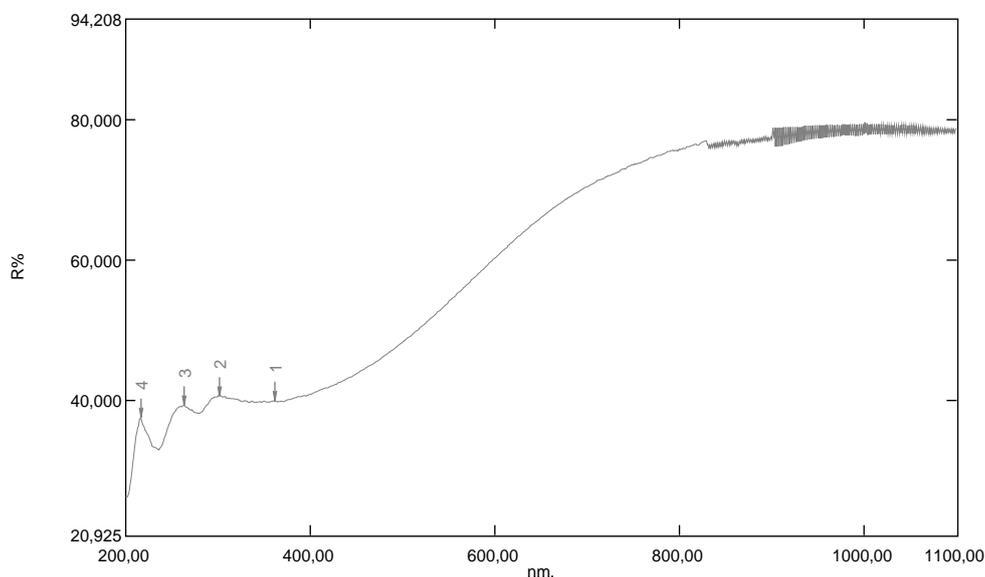
### Электронные спектры диффузного отражения комплексов

Электронные спектры комплексов кобальта (II) во многих случаях могут дать важную структурную информацию. Большинство шести координационных комплексов кобальта (II) имеют высокий спин. Их базовое состояние -  ${}^4T_{1g}$ , и спин-орбитальный эффект значительный. Теоретически в этой группе комплексов существует три перехода:  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$  и  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(R)$ . Двухэлектронный переход в  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$  не

наблюдается. Переход при  $\sim 20\,000\text{ см}^{-1}$  соответствует переходу  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(R)$  в октаэдрических комплексах. Причина отражения заключается в том, что спин-орбитальное взаимодействие при  ${}^4T_{1g}(R)$  нарушает вырождение. Второй пик при  $8350\text{ см}^{-1}$  характерен для перехода  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ .

Пики 27701, 33222, 38022, 46296  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются в электронном спектре соединения  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_6$ .

$\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_2$  имеет 33222, 38022, 46296  $\text{см}^{-1}$  пиков в координационном соединении (рис. 2).



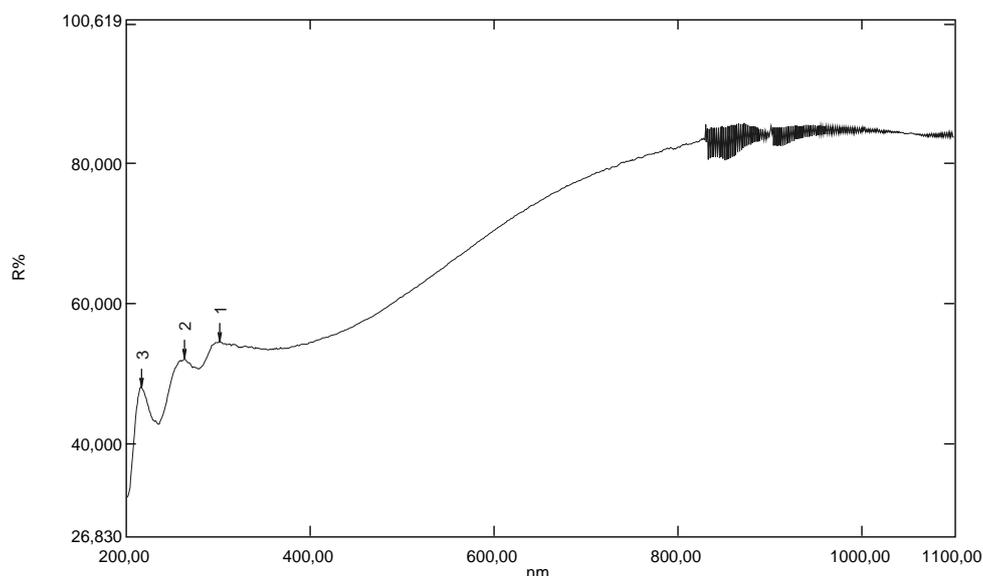


Рисунок 2. ЭСДО спектры  $Co(C_8H_{15}N_2)_6$  и  $Co(C_8H_{15}N_2)_2$

### Выводы

Синтезированы координационные соединения ионитов, содержащих amino- и фосфитные группы, с ионами переходных металлов: Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cr (III), состав синтезированных соединений определен методом элементного анализа. Строение,

координационные центры и геометрия синтезированных координационных соединений подтверждены методами ИК-спектроскопии и электронных спектров диффузного отражения. В результате ДСК сначала было определено выделение молекул воды из комплексов, затем разложение органической части комплекса около 250-300°C и образование оксида металла в качестве конечного продукта.

### Список литературы:

1. Синтез и исследование комплексных соединений сульфатов переходных металлов с 2-аминобензимидазолом // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* Гапурова Л.Н. [и др.]. 2020. № 3 (69).
2. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Зияев А.А. Синтез и исследование комплексов 3d-металлов с производным оксадиазолина методами спектроскопии // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 5 (59).
3. Oehlers L., Mazzitelli C.L., Brodbelt J.S., Rodriguez M., Kerwin S. Evaluation of complexes of DNA duplexes and novel benzoxazoles or benzimidazoles by electrospray ionization mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* - New York, 2004.-№ 11(15).-P.1593-1603.
4. Bhaskar G., Prabhakar S., Raju N. P., Ramanjaneyulu G.S. Matrix-assisted laser desorption ionization studies on transition metal complexes of benzimidazole thiosemicarbazones // *Eur. J. Mass Spectrom.* - Chichester, 2007.-№ 2(13).-P.135-145.
5. Dorian A.H. Hanaor, MalihehGhadiri, WojciechChrzanowski, and YixiangGan Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. // *American Chemical Society.* – 2014. – vol. 30. – P. 15143–15152.
6. Котова Д.Л., Фам Тхи Гам, Крысанова Т.А., Васильева С.Ю., Тимченко Ю.А., Бекетов Б.Н. Описание изотермы сорбции гидрохлорида пиридоксина на клиноптилолитовом туфе // *Сорбционные и хроматографические процессы.*- 2014.- Т. 14. Вып. 4/ - С. 572-577.
7. Серпокрылов Н.С., Халил А.С. Математическое описание сорбции на модифицированной рисовой соломе // *Молодой исследователь Дона.*-2017.- №6(9). – С.89-95.
8. Тихомирова К.В., Лопанов А.Н.Адсорбция диметилполисилоксана на графите, антраците, активированном угле из растворов в гексане // *Сорбционные и хроматографические процессы.*- 2020. -Т. 20. № 4. - С. 485-492.
9. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. - Москва: 2011. -72 с.
10. Хасанов Ш.Б. Разнолигандные координационные соединения стеаратов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) // *Дис.... канд.хим наук(?)* – Ташкент: НУУз, 2011.-124 с.