

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИЭТАНОЛАМИНА****Суюнов Жаббор Рўзиевич**

докторант,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: jabbor.suyunov@bk.ru

Тураев Хайит Худайназарович

д-р хим. наук, проф., декан факультета химии и технологии,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: hhturaev@rambler.ru

Касимов Шерзод Абдузаирович

д-р философии (PhD) по химическим наукам, доцент,
Термезский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: sh_kasimov@rambler.ru

Джалилов Абдулахат Турапович

академик АН РУз, директор
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии»,
Республика Узбекистан, Ташкентская обл., Зангиотинский р-н, п/о Ибрагим.
E-mail: gur_tniixt@mail.ru

SYNTHESIS OF SORBENTS BASED ON DIETHANOLAMINE**Jabbor Suyunov**

Doctoral student,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Hayit Turaev

Doctor of chemical sciences, professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Sherzod Kasimov

Doctor of Philosophy (PhD), Associate Professor,
Termez State University,
Republic of Uzbekistan, Termez

Abdulahat Jalilov

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Director
of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotsinsky District, Ibrahimga

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследуется процесс синтеза сорбента на основе формальдегида, тиомочевины и цинк(II)О,О ди-(2-аминоэтил) комплекса. Определены оптимальные условия синтеза сорбентов и проведены исследования влияния мольных соотношений исходных реагентов на состав и физико-химические свойства сорбента. Исследованы температурно-зависимые свойства, удельные объемы, значения статической обменной емкости синтезированного сорбента и предложен механизм реакции образования сорбента по результатам ТГА, ДТА, ИК-спектроскопии и химического анализа.

ABSTRACT

In this work, we study the synthesis of a sorbent based on formaldehyde, thiourea and zinc (II) O, O di- (2-aminoethyl) complex. The optimal conditions for the synthesis of sorbents have been determined and studies have been carried out on the influence of the molar ratios of the initial reagents on the composition and physicochemical properties of the sorbent. The temperature-dependent properties, specific volumes, values of the static exchange capacity of the synthesized sorbent were investigated, and a mechanism for the reaction of sorbent formation was proposed based on the results of TGA, DTA, IR spectroscopy, and chemical analysis.

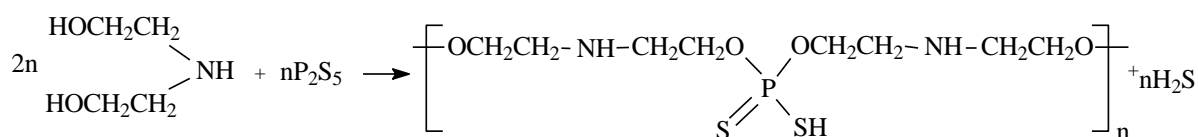
Ключевые слова: формальдегид, тиомочевина, комплекс Zn(II)O, O ди-(2-аминоэтил), диэтаноламин, соли Zn (II), полимеризация, статическая обменная емкость.

Keywords: formaldehyde, thiourea, Zn (II) O complex, O di- (2-aminoethyl), diethanolamine, Zn (II) salts, polymerization, static exchange capacity.

Введение. Дитиофосфаты обладают свойством образовывать комплексные соединения со многими металлами из-за высокого содержания серы и фосфора, которые имеют тенденцию образовывать комплексы [1]. В данной работе группа авторов предложила метод синтеза ионообразующих комплексов, содержащих азот и фосфор [2]. Сополимеры хлорметилстирола и дивинилбензола, обогащенные амином диэтаноламином или диметаноламином, фосфорилировали хлоридом фосфора (V) при 20-25°C в течение 24 часов для синтеза комплексообразующего ионита [3]. В данной статье представлено производство и исследование сорбентов на основе пропитанных тиофосфорных кислот. В этом случае в качестве полимерной матрицы использовались зерна сополимера стирола с дивинилбензолом [4]. Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ионам Cu^{2+} [5]. Установлено, что емкость сорбента, полученного введением тиофосфорных кислот в полимерную матрицу, в 2,5 раза больше, чем у исходного полимера [6]. В статье

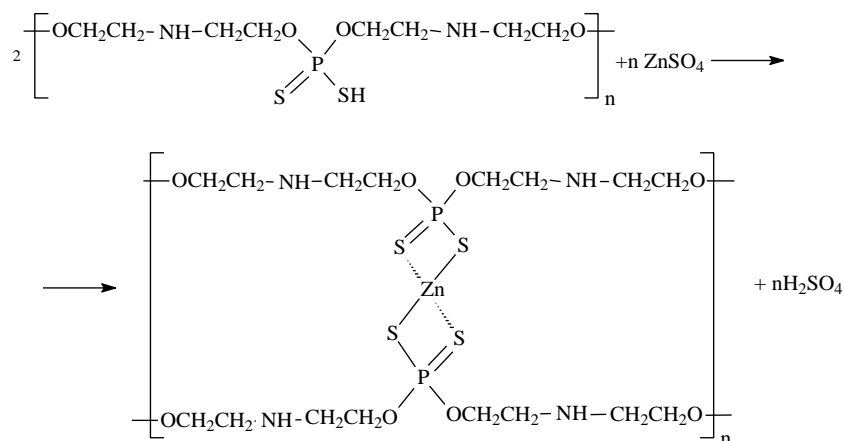
представлен метод обнаружения малых количеств металлов в природных и сточных водах [7]. В данной работе исследуется метод выделения комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с иминодиуксусной кислотой и двухатомными кислотами этилендиамина из водных растворов с использованием хитозана [8].

Экспериментальная часть. Синтез O, O ди-(2-аминоэтил) эфира. 10,5 г (0,05 моль) раствора диэтанолamina налили в плоскодонную колбу, нагревали с помощью электрической плиты, и медленно добавляли 4,44 г (0,02 моль) порошкообразного сульфида фосфора (V). Во время реакции выделяется газообразный сероводород. Смесь нагревали до 40-50°C до завершения выделения газа. Полученный O, O ди-(2-аминоэтил) эфир нейтрализовали 5% -ным раствором серной кислоты. Смесь фильтровали на воронке Бюхнера и сушили в сушильном шкафу при 50-60 °C в течение 12 часов. Масса полученного продукта составила 6,85 грамма. Выход продукта - 86%. Механизм реакции:



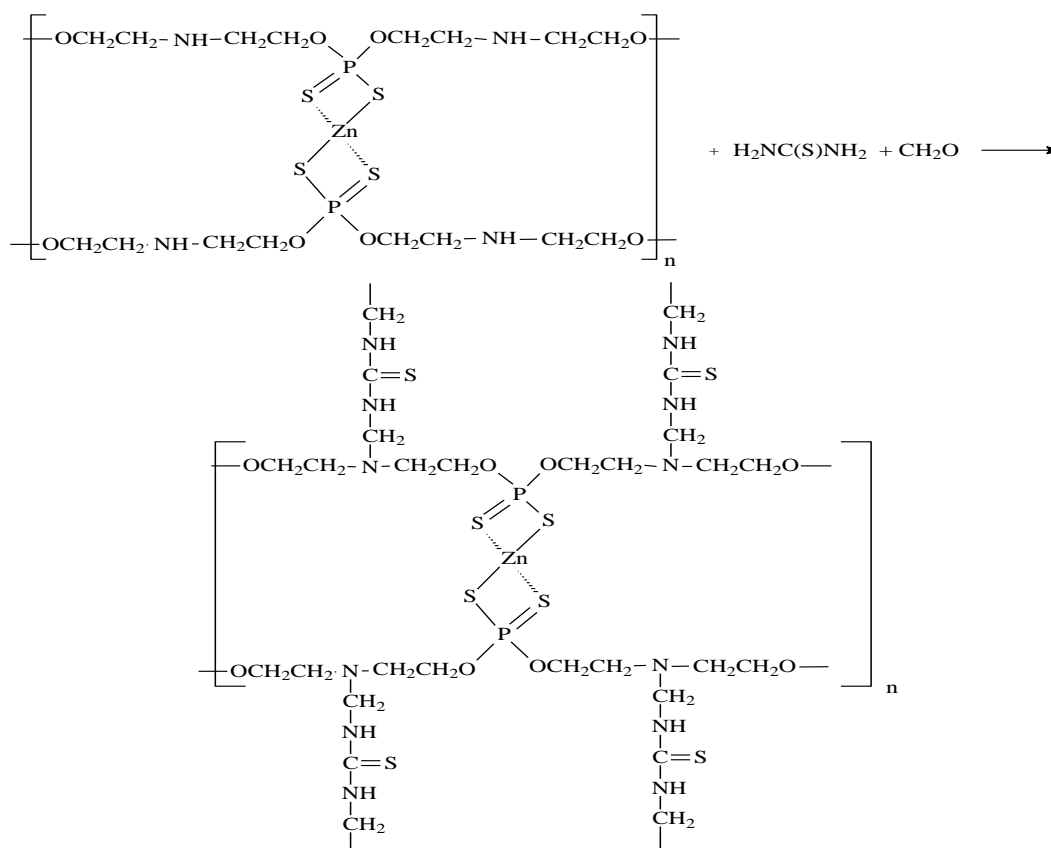
Синтез Zn (II) O, O ди-(2-аминоэтил) комплекса. К 7 г (0,05 моль) полученному O, O ди-(2-аминоэтил) эфиру добавляли 8 г (0,05 моль) раствора соли $ZnSO_4$. В результате получили белое комплексное соединение Zn(II)O, O-ди-(2-аминоэтил) и

нейтрализовали его дистиллированной водой. Полученный осадок отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу при 50-60°C в течение 24 ч. Масса продукта составила 7,1 г, выход реакции 84,0%. Механизм реакции:



Синтез сорбента на основе комплексного соединения Zn(II)O, O-ди-(2-аминоэтил). 7 г комплекса Zn(II)O, O-ди-(2-аминоэтил) поместили в плоскодонную колбу снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром. Затем в нее медленно каплями добавляли 17 г смеси формальдегида и тиомочевины. Смесь непрерывно перемешивали и нагревали при 80–90°C в течение 5–5,5 ч. В конце реакции образуется твердое белое смолянистое вещество. Полученное вещество поместили в

фарфоровую посуду и сушили при температуре 50–60°C в течение 24 часов. Для удаления вторичных продуктов высушенное вещество измельчали и промывали сперва 5% -ным раствором H₂SO₄, затем дистиллированной водой и вновь сушили при комнатной температуре. В результате получили твердый сорбент белого цвета. Масса высушенного сорбента составила 13,1 г, выход реакции - 82%. Уравнение реакции:



В ходе исследований было изучено влияние молярных соотношений исходных материалов на со-

став и физико-химические свойства сорбента, синтезированного на основе реакций, представленных в ходе исследования.

Таблица 1.

Влияние соотношения первичных компонентов на физико-химические свойства синтезированного полимерного сорбента

Молярное соотношение формальдегида, тиомочевины и Zn(II)O, O-ди (2-аминоэтил) комплекса	Выход реакции, %	Статическая обменная емкость в 0,1 н растворе, мг-экв/г		
		CoCl ₂	CuSO ₄	AgNO ₃
1:1:1	78	3,3	3,5	4,1
1:2:2	77	3,2	3,4	3,7
1:2:1	70	3,0	3,3	3,6
2:2:1	66	2,8	3,1	3,3
2:1:1	85	3,5	3,9	4,9
2:1:2	69	2,9	3,2	3,4

Данные **таблицы 1** показывают, что сорбент, синтезированный при соотношении формальдегида, тиомочевины и комплекса Zn(II)O, O-ди-(2-аминоэтил) в соотношении 2:1:1 моль, имеет наибольшую статическую обменную емкость по отношению к ионам металлов.

При синтезе сорбента на основе формальдегида, тиомочевины и комплекса Zn(II)O, O-ди-(2-аминоэтил) процесс поликонденсации проводили при 70, 80, 90 и 100°C. Были определены следующие показатели: время реакции, удельный объем сорбента, статическая обменная емкость. (**Таблица 2**)

Таблица 2.

Влияние температуры на процесс поликонденсации при синтезе сорбентов

№	Температура, t, °C	Время реакции, час.	Удельный объем ионита в H ⁺ форме, растворенного в воде, мл / г	СОЕ в 0,1 н растворе HCl, мг-экв/г
1	70-75	6,5-7	1,8-1,9	3,9-4,1
2	80-85	6-6,5	1,6-1,7	4,2-4,4
3	85-90	5-5,5	1,6-1,65	4,6-4,9
4	90-100	4,5-5	1,4-1,5	4,3-4,6

Данные **табл. 2** показывают, что продолжительность реакции поликонденсации при 70°C составляла 6,5–7 ч, а статическая обменная емкость сорбента – 3,9–4,1 мг-экв/г. Если температуру повысить до 100°C, процесс поликонденсации ускоряется. Видно, что структура сорбента, полученного при данной температуре, намного плотнее, в результате чего подвижность ионных групп в полимерном сорбенте замедляется. Оптимальной температурой процесса поликонденсации выбрана 85–90°C, при продолжительность реакции 5–5,5 часов.

При этой температуре протекание реакции поликонденсации несколько уравнивается, статическая обменная емкость полученного сорбента в растворе 0,1 н. HCl достигает 4,6–4,9 мг-экв / г. т.е. самый высокий показатель из вышеуказанных.

Физико-химический анализ синтезированного полимерного сорбента. Состав и структура полученного полимерного сорбента исследованы на приборе ИК-спектроскопии (IR-Fourier, SHIMADZU, Япония). (**Рисунок 1**).

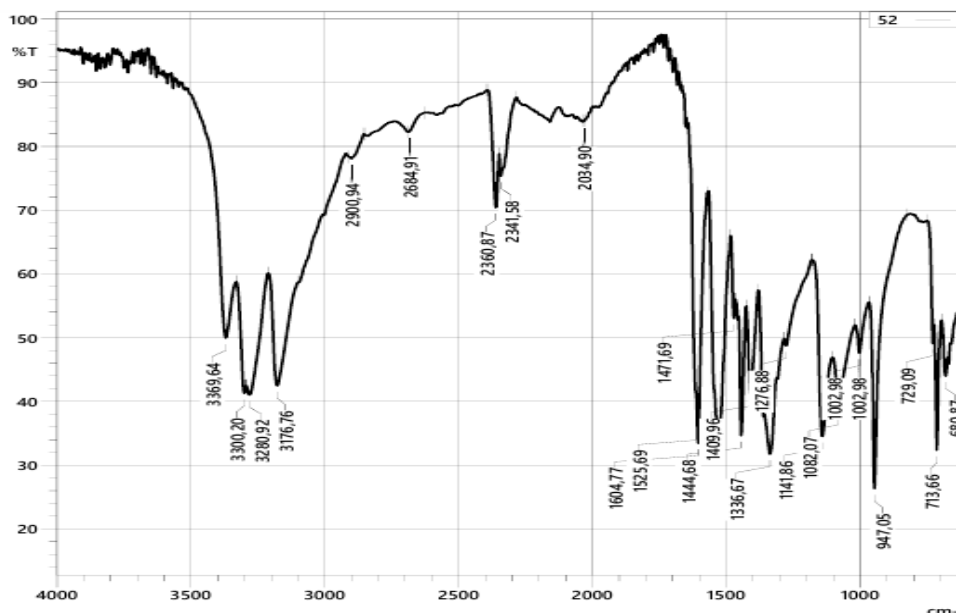


Рисунок 1. ИК-спектр синтезированного полимерного сорбента

На **рис. 1** показаны колебания группы O-H в области 3369 см⁻¹, в области 3300–3280 см⁻¹ находятся колебания группы C-H, колебания группы CH₂ расположены в области 2900 см⁻¹, колебания группы P-O в области 2684 см⁻¹, в области 2341–2360 см⁻¹ находятся колебания группы P-H, колебания группы C-N расположены в области 1525 см⁻¹, колебания группы

P-S расположены в области 1141 см⁻¹, колебания группы C=S находятся в области 1276 см⁻¹, колебания группы P=S расположены в области 713–729 см⁻¹, в области 680 см⁻¹ наблюдались колебания, соответствующие группе Zn-S.

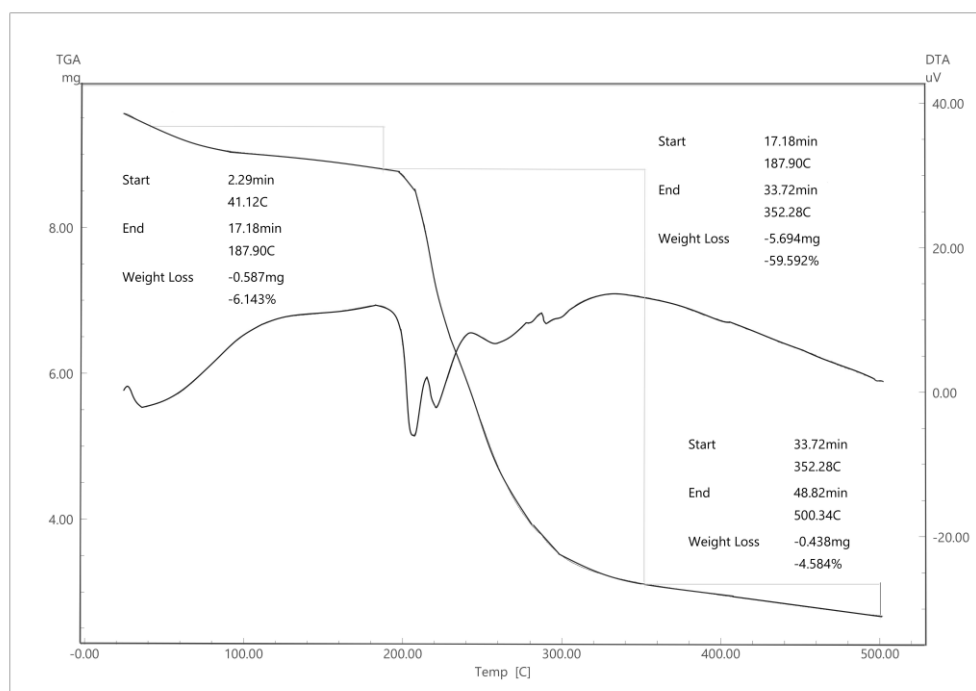


Рисунок 2. Дифференциально-термический анализ сорбента, синтезированного на основе комплекса Zn (II) O,O ди-(2-аминоэтил)

На ДТ анализе синтезированного сорбента наблюдались три эндотермических эффекта при температурах 41, 187, 352°C. Первый эндо-эффект начался при 41°C и длился 2,29 минуты, при этом снижение массы составило 6,1%. Второй эндо-эффект начался при 187°C и длился 17,18 минут, при этом произошло снижение массы на 59,5%. Третий эндо-эффект начинается при 352°C и длится 33,72 минуты, при этом происходит снижение массы на 4,5%.

Заключение. В результате проведенных нами исследований был синтезирован сорбент для сорбции ионов меди, кобальта и серебра. Состав продуктов и функциональных групп синтезированного сорбента определен методами ДТГ, ДТА, ИК-спектроскопии. Описаны влияние температуры на свойства и статическую обменную емкость сорбента и на продолжительность реакции.

Список литературы:

1. Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М., Синтез Zn/Cu сорбентов очистки синтез-газа от сероводорода Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 3 С 61-66
2. Козлов А.П., Зыков И.Ю., Дудинкова Ю.Н., Федорова Н.И., Исмагилов З.Р., Синтез углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля, импрегнированного гидроксидом калия. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 4, С.170-175
3. Пахнурова Е.А., Слизов Ю.Г., Синтез и свойства хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля. Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3 С. 58-61
4. 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.
5. Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А. Синтез сорбента на основе ди-(2-аминоэтила)-дитифосфата калия и эпихлоргидрина // Universum: химия и биология электронный научный журнал, -Россия, -№9 (39), - сентябрь, -2017.
6. 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.
7. Бобылев А.Е. Синтез, структура и функциональные свойства композиционных сорбентов «катионит КУ-2х8 – MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)»: дисс... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2016. – 160 с.
8. Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы: Print-S, 2010. – 164 с.