

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ТЕХНИКА ФАКУЛЬТЕТИ

КИМЁ КАФЕДРАСИ

«ПОЛИГЛИЦИДИЛ-N,N-ДИЭТИЛДИТИОФОСФАТ
СИНТЕЗИ ВА УНИНГ МИС (II) БИЛАН КООРДИНАЦИОН
БИРИКМАСИ»

мавзусидаги

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

Бажарди: кимё таълим йўналиши
битирувчиси Эшонқулов Сирожиддин
Садриддин ўғли

Илмий раҳбар:

ўқ. Қосимов Ш.А

Битирув малакавий иши кафедрадан дастлабки ҳимоядан ўтди.

_____сонли баённома «_____» _____2018 йил.

Кафедра мудири _____ доц. Алиқулов Р.В.

Термиз-2018

М у н д а р и ж а

	Кириш.....	3
I.	Адабиётлар таҳлили.....	8
I.1.	Мис (II) нинг координацион бирикмалари ва уларнинг хоссалари	8 11
I.2.	Диалкилтиофосфат кислота хосилалари синтези.	19
I.3.	Металларнинг дитиофосфат кислота билан комплексларининг	24
I.4.	спектроскопик тавсифи	24
II.	Тажрибавий қисм.....	33
II.1.	Тадқиқот объекти ва усуллари.....	33
II.2.	Полиглицидил-N,N-диэтилдитиофосфат синтези.....	35
II.3.	Олинган сорбентнинг термик, кимёвий барарорлиги ва сорбцион хоссаларини ўрганиш	36
III.	Тажриба натижалари таҳлили.....	39
III.1.	Ионит синтез қилишда турли омиллар таъсирини ўрганиш.....	39
III.2.	Олинган ионитнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижалари.....	24 46
III.3.	Ионит тузилишининг ИҚ – ютилиш спектроскопик анализи.....	50
IV.	Хулоса.....	51
V.	Адабиётлар.....	52

КИРИШ

Битирув малакавий иши мавзусининг долзарблиги ва зарурати.

Дунё миқёсида 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. Полимер лигандлар, яъни хелат ҳосил қилувчи сорбентлар синтези, улар ёрдамида оралиқ 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 оралиқ металлларнинг комплекс бирикмалари координацион бирикмалар кимёсидаги нафақат фундаментал, балки, амалий тадқиқотларнинг ҳам асосий предмети ҳисобланади. Оралиқ металлларнинг катта миқдордаги реакцион фаол органик лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларини саноатнинг турли тармоқларида қўллаш натижасида эса замонавий чиқиндисиз технологиялар асосидаги муҳим ишлаб чиқариш жараёнларининг кенг истиқболлари очилади. Бундай реакцион фаол органик лигандлар сифатида таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандларни олиш мақсадга мувофиқдир. Ушбу лигандларни эритмалардан комплекс ҳосил қилиш жараёни орқали металлларни ажратиб олишда қўллаш металлларни комплекс бирикмалар кўринишида танловчан ажратиш имконини беради. Шу сабабли металлларнинг полимер лигандлар 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 ажратиб олиш учун ҳамда оқава 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 қилиш», «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 иқтисодиётнинг етакчи тармоқларини, жумладан, кимё саноатини ривожлантиришда, йўналтирилган органик синтез асосида танловчан сорбентлар – полимер лигандлар олиш ва улар ёрдамида d-металлар сорбциясида ҳосил бўладиган комплекс бирикмаларни тадқиқ этиш долзарб вазифалардан бўлиб, муҳим аҳамият касб этади.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Республикамизда комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар 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.

Сорбцияланиш маҳсулотларининг таркиби ва тузилишини аниқлаш, бу ўзгаришларнинг қонуниятларини ўрганиш, полимер лигандларнинг 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 полимер лигандларнинг оралиқ металллар ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмалари ва уларнинг тузилиши етарли даражада ўрганилмаган.

Битирув малакавий иши Термиз давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ИТД-12 «Комплекс ҳосил қилувчи полифункциональ ионитлар синтези ва улар ёрдамида баъзи d-металларни ажратишнинг назарий асослари» (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лиганд синтез қилиш ва унинг мис (II) билан комплекс бирикмасини олиш, олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ҳамда хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

таркибида азот, фосфор, кислород бўлган комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лиганд синтез қилиш;

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

Cu(II) ионининг синтез қилинган полимер лиганд билан комплекс бирикмасини сорбция усули ёрдамида олиш;

синтез қилинган полимер лиганд ва унинг Cu(II) иони билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг таркиби ва тузилишини физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида исботлаш;

олинган комплекснинг барқарорлик доимийликлари ва термик турғунликларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат, эпихлоргидрин асосида синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи полифункциональ полимер лиганд ва Cu(II) ионининг синтез қилинган лиганд билан координацион бирикмаси танланган.

Тадқиқотнинг предмети эритмаларда лиганд-металл иони системасида комплекс ҳосил бўлиш жараёнлари кимёси, олинган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.

Тадқиқотнинг усуллари: ИҚ-спектроскопия, дифференциал термик

анализ, дифференциал сканировочная калориметрия, кукунли рентген дифрактометрияси, потенциометрия, фотоколориметрия, комплексонометрия, квант-химёвий ҳисоблаш.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, комплекс ҳосил қилувчи янги полифункционал полидентат полимер лигандни синтез қилиш усули ва Cu(II) ионининг синтез қилинган лиганд билан координацион бирикмалар ҳосил қилишининг мақбул шароитлари аниқланди. Полуэмпирик квант-химёвий 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 лигандлар республикаимиз гидрометаллургия корхоналари чиқинди эритмалари таркибидаги жуда кам миқдордаги нодир ва рангли металлларни ажратиб олиш ҳамда саноат оқава сувларини тозалашга тавсия этилди.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Битирув малакавий иш мавзуси бўйича бажарилган илмий-тадқиқот натижалари Термиз давлат университети талабаларининг 2017 йилги илмий-тадқиқотлари яқунларига бағишланган илмий-назарий конференцияда маъруза қилинган.

Ишнинг тузилиши ва ҳажми. Битирув малакавий иш таркиби кириш, учта боб, хулоса, 35 та библиографик номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 59 бетни ташкил этган.

I. Адабиётлар таҳлили

I.1. Мис (II) нинг координацион бирикмалари ва уларнинг хоссалари

Мис - Cu (“Cuprum” лотинча Кипр оролининг исмидан олинган), даврий системанинг I гуруҳ кимёвий элементи, Cu (лот. Cuprum), тартиб рақами 29, атом массаси 63,546, зичлиги $8,920 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{суюқ}} = 1083^\circ\text{C}$; $t_{\text{қайн}} = 2573^\circ\text{C}$; қизил рангли кубик кристаллик металл, иссиқлик ва электр ўтказувчанлиги катта; ҳавода оксидланиб қораяди, нам ҳавода гидроксикарбонат ҳосил бўлгани учун кўкаради; кислоталарда ва аммиакда эриб, тузлар ҳосил қилади. Мисдан кимёвий аппаратуралар (иссиқлик алмашгичлар, музлаткичлар, плазматрон деталлари ва бошқалар) тайёрланади. 30% дан ортиқ мис саноатда мис қотишмалари сифатида ишлатилади.

Минераллари. Асосий минераллари халкозин – Cu_2S , халкопирит – CuFeS_2 , куприт – Cu_2O ва малахит – $\text{Cu}_2[\text{CO}_3]_2[\text{OH}]_2$ лардир. Табиатда соф металл ҳолида ва олтингугурт (сулфидлар) ҳамда кислород билан бирикма ҳолида учрайди. 250 дан ортиқ минераллари мавжуд.

Халкозин - **Cu_2S** . Минералнинг номи грекча “xalkos” –мис сўзидан олинган. Унинг синоними: мис ялтироғи. Халкозиннинг кимёвий таркибида Cu 79,9 %, S 20,1 %. Кўпинча кумушда баъзан Fe, Co, Ni, As, Ауаралашмалари бўлади. Халкозиннинг ранги кўрғошиндек кулрангдир. Унинг чизиғи тўқ кулранг. У металл каби ялтирайди. Қаттиқлиги 2-3. Халкозин қисман эгилувчандир. Уланиш текислиги бўйича мукаммал эмас. Солиштирма оғирлиги 5,5-5,8. У электр токини яхши ўтказди.

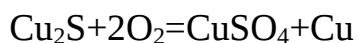
Диагностик белгилари. Халкозин кўрғошиндек кулранглилиги, кичик қаттиқлиги, эгилувчанлиги билан характерлидир (пичоқ учи билан чизганда ялтироқ чизиқ қолади, бу билан ўзига жуда ўхшаб кетадиган айнама рудалардан фарқ қилади). HNO_3 даги эритмаси яшил рангга киради. Халкозиннинг мис минераллари кўпинча борнит билан бир ассоциацияда топилиши ҳам характерлидир.

У даҳандам алангасида эрийди, алангани хаворанг тусга киритади. Кўмир устида сода билан қиздириб, соф мис шарчаси олинади. Халкозин кислоталарда, айниқса,

HNO_3 да осон эрийди ва олнингугурт ажралиб чиқади.

Мисли эритмалардан таркибида органик қолдиқлари бўлган жинслар орасида органик қолдиқнинг асосан ёғочларнинг ҳамма тузилиш деталларини сақлагани ҳолда псевдоморфоз шаклида ҳосил бўлган халкозин ҳам маълум. Халкозин кислородли нураш зонасида турғун эмас, парчаланиб куприт (Cu_2O) малахит, азурит каби миснинг бошқа кислородли бирик-маларига айланади.

Тўлиқ оксидланиш содир бўлмаган ҳолларда қуйидаги реакция бўйича халкозин ҳисобига соф туғма мис пайдо бўлади:



Амалий аҳамияти. Халкозин мисга энг бой сулфид бўлиб, мис саноати учун халкозин рудаси сулфид конларининг ҳар қандай рудаларидан кўра кўпроқ аҳамиятга эга. Ҳозирги вақтда бутун дунёда қазиб олинаётган миснинг кўп қисми мана шу халкозин рудаларига тўғри келади.

Халкопирит– **CuFeS_2** . Грекча “*xalkos*” –мис, “*piros*” –ўт (олов) демакдир. Синоними: мис колчедани. Кимёвий таркиби: Cu 34,57%, Fe 30,54%, S 34,9%. Халкопиритни кимёвий анализ қилганда ҳам шунга яқин натижалар олинади. Баъзан жуда оз миқдорда Ag, Au ва бошқалар аралашмаси бўлади. Халкопиритнинг ранги жез – сариқ, тўқ сариқ ёки ола-була бўлиб товланади. Чизиғи яшилроқ-қора. У шаффоф эмас. Металл каби кучли ялтирайди. Қаттиқлиги 3-4. Халкопирит анча мўрт. Уланиш текислиги {101} бўйича мукаммал эмас. Солиштирма оғирлиги 4,1-4,3. Мис асосан Олмалиқ шаҳридаги Қолмоқир конида халкопирит ва халкозин минераллари таркибида учрайди.

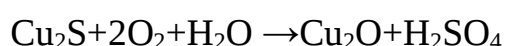
Диагностик белгилари. Пиритдан бутунлай бошқача ранги, қаттиқлиги каби ўзига хос белгиларига қараб осон аниқланади. Пиритнинг синган жойлари ҳам халкопирит рангига ўхшаб товланади. Халкопирит

дахандам алангасида чарсиллаб, ёрилиб-ёрилиб кетади ва эриб магнит тортадиган шарчага айланади. Сода билан қўшиб кўмир устида киздирилганда ундан соф мис шарчаси ажралади. Ёпиқ найчада олтингугурт учиб чиқади. HNO_3 да аста-секин парчаланиб олтингугурт ажралад

Куприт- Cu_2O . Минералнинг номи латинча “супрум” – мис сўзидан келиб чиққан. Синоними: қизил мис рудаси. Гиштсимон мис рудаси (таркибида темир гидроксидлари аралашмаси бор) ва катронсимон мис рудаси (таркибида кремнезём ва темир гидроксидлари аралашмаси бор) ҳақиқатда калоидал минерал аралашмалардан иборат. Кимёвий таркиби Cu 88,8%. Кўпинча механик аралашмалар сифатида соф туғма мис борлиги, яширин кристалланган хиллари таркибида эса Fe_2O_3 ва H_2O борлиги аниқланган.

Купритнинг ранги қизил, қўрғошин - кулранглари майин. Чизиғи жигарранг - қизил ёки қўнғир - қизил. Кристаллари синган жойларида олмосга ёки ярим металлга ўхшаб ялтирайди. Купритнинг юпқа бўлаклари ярим шаффоф бўлади. Қаттиқлиги 3,5-4. Уланиш текислиги {111} бўйича аниқ. Солиштирма оғрлиги 5,85-6,15.

Диагностик белгилари. Характерли хусусиятлари қуйидагилардир: олмосдек ялтирайди. Қизил чизик беради, айниқса, соф туғма мис, баъзан миснинг иккиламчи минераллари – малахит, азурит ва бошқалар билан бир парагенезисда топилади. Куприт деярли фақат мис конларининг иккиламчи сульфидли бойиш зонасида (грунт сувлари сатҳидан пастда) кенг тарқалган халкозин, гоҳо борнит рудаларининг оксидланиши натижасида экзоген жараёнларда пайдо бўлади. У асосан, маълум сабабларга кўра (жумладан, эрозия базисининг пасайиши натижасида) грунт сувлари сатҳи пасайиб, аввал пайдо бўлган халкозинга бой зона оксидланиш доирасига тушиб қолган пайтлардагина куприт кўп тарқалади. Халкозиннинг оксидланиш жараёни ажралиб чиққан сульфат кислотанинг сувда эриши натижасида қуйидаги реакция бўйича рўй беради:



Бу реакция учун кислород етишмаган ҳолда Cu_2O ўрнида ёки у билан бирга соф туғма мис юзага келиши мумкин.

Малахит– $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ ёки $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Грекча “malaxe ”- гулхайри демакдир. Шу ўсимлик рангига ўхшаганлиги учун шундай ном берилган. Кимёвий таркиби CuO 71,9% (Cu 57,4%), CO_2 19,9%, H_2O 8,2%. Жуда кам миқдорда CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 ва бошқалар борлиги ҳам аниқланади. Малахитнинг ранги яшил. Чизиғи оч яшил. Ялтираши шишадек, олмосдек, толасимон хилларида ипакдек. Қаттиқлиги 3,5-4. Мўрт минерал. Уланиш текислиги {201} бўйича мукаммал, {010} бўйича ўртача. Солиштира оғрлиги 3,9-4,0.

Диагностик белгилари. Ўзига хос яшил рангига, кўпинча, оқик шаклда бўлишига ва толаларнинг радиак шуъла каби тузилишига қараб осон билинади. Ўзига бирмунча ўхшаб кетадиган хризоколла (мис гидросиликати) дан фосфоркалситдан (мис фосфати) ва бошқа миснинг яшил рангли минералларидан хлорид кислотада ўзгаришига қараб ажратилади.

Малахит фақат мис сулфиди конларининг оксидланиш зонасида пайдо бўлади; айниқса, агар улар оҳактошлар орасида ётган бўлса ёки бирламчи рудалар таркибида карбонатлар кўп бўлса, унинг пайдо бўлиши учун қулай шароит вужудга келади. Оксидланган мис рудаларида энг кўп тарқалган минерал ҳисобланади.

Амалий аҳамияти. Малахитнинг, баъзан, катта массалар ҳолида топиладиган оқиш шаклдаги хиллари ҳар хил безак ишларида қўлланилади ва ҳашамдор буюмлар – гулдонлар, кутичалар, столлар ишланади. Малахитнинг майда кукунлари бўёқ тайёрлаш учун ишлатилади.

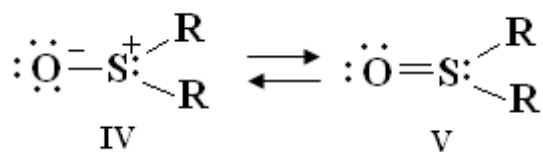
Мис (II) нинг координацион бирикмалари. Мочевина комплексларининг ИҚ - спектрларини биринчи бўлиб Пенленд ва унинг ҳамкасблари ўргандилар. Бунда координация кислород ёки азот атомлари орқали бўлинишини кўрсатиб ўтдилар [6].

Агар координация азот атомлари орқали содир бўлса, II ва III тузилишлар кичраяди. Бу **CO** гуруҳнинг валент тебранишлар частотасининг

ортиши ва **CN** боғи валент тебранишлар частотасининг камайишига боғлиқ. Агар координация кислород орқали содир бўлса, I тузилиш камаяди. Бунда **CO** боғи валент тебранишлар частотаси камаяди, лекин **NH** боғида сезиларли ўзгариш кузатилмайди. **Fe(III)**, **Zn(II)**, **Cu(II)** ионларида координация кислород атомлари орқали боради.

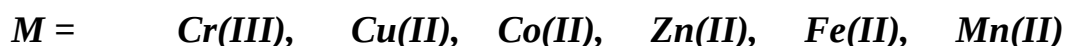
Ямачути ва ҳамкасблари ИҚ-спектроскопия усули ёрдамида тиомочевина комплексларида **[(NH₂)₂CS]** нинг металллар билан (*Rt, Pd, Zn ва Cu*) **M-S** боғи ҳосил бўлишини ўргандилар, бунда **CN-** боғи валент тебранишлар частотаси ортиб, **CS-** боғи валент тебранишлар частотаси камайиши, **NH-** боғи валент тебранишлар частотаси ўзгармаслигини кўрсатиб бердилар. **M-S** боғи валент тебранишлар чизиғи 300-200 см⁻¹ интервалида бўлиши узун тўлқинли ИҚ - спектрокопияда аниқланди [7].

Коттон ва ҳамкасблари сульфоксидли комплексларнинг ИҚ - спектрларини ўрганиб, координация кислород ва олтингугурт атомлари содир бўлишини аниқлади. Сульфоксидларнинг электрон тузилишини куйидаги резонанс гибрид тузилиш билан кўрсатиш мумкин.



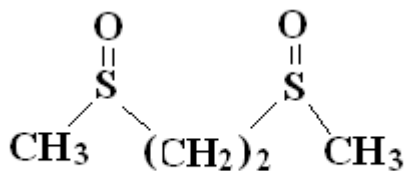
Агар координация кислород атоми орқали содир бўлса (**S=O**) боғи частотаси камайиши ҳисобига V тузилиш кичиклашади. Шунга кўра **Mn(II)**, **Fe(II, III)**, **Zn(II)**, **Cu(II)**, **Cd (II)** металлари комплексларида координация кислород атоми орқали содир бўлади [8].

Агар координация кислород атоми орқали содир бўлса $\nu(\text{S=O})$ частота камайиши ҳисобига V тузилиши кичиклашади. Шунга кўра **Mn (II)**, **Fe (II, III)**, **Ni(II)**, **Cu(II)**, **Zn(II)** металлари комплексларда координация кислород атоми орқали содир бўлиб, **DMCO** даги $\nu(\text{S=O})$ боғи частотаси 960-910 см⁻¹ соҳасида кузатилади. Берни ва Уэбер **[M(DMCO)₆]ⁿ⁺** ионидаги $\nu(\text{MO})$ частотасининг ўзгариш қаторини куйидагича кўрсатиб бердилар:



$$\nu(MO), \text{ см}^{-1} \quad 529 > 444 > 436 > 431 > 438 > 418$$

$[M(\text{ДТГО}_2)_3]^{2+}$ да ($M=\text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}$) ва бошқа металллар кислород атоми орқали координацияланади, шунга кўра $\nu(\text{S}=\text{O})$ чизиғи 40-22 см^{-1} да кузатилади. Эркин лиганд частотаси 1055 – 1015 см^{-1} да кузатилади [9].



2,5 - дитиогексан - 2,5 - диоксид (ДТГО₂)

Цианокомплексларнинг спектрларини ўрганиш бўйича ишлар қатори ва бу тадқиқотлар натижаларини Шарп, Гриффит, Риго ва Турго, Джонс ва Свенсон ишлари умулштиради. $\nu(\text{CN})$ тебранишлар частотаси металнинг

- 1) электроманфийлиги,
- 2) оксидланиш даражаси ва
- 3) координацион сонига боғлиқ.

$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, KCN ва KF дан иборат эритмани УБ - ва ИК-спектрларини ўрганиш шуни кўрсатадики, эритмада $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{+2}$ ва $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3+}$ ионлари мувозанатда бўлади [10].

Шунингдек қуйида металлларнинг баъзи кислота амидлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари ҳам келтирилди. Жумладан, аллофанамид амфотер бирикмалар қаторига кириб, кўпгина комплекслар ҳосил қилиш қобилиятига эга. У кучли кислоталарнинг иккиламчи тузлари билан кучсиз асосли хоссасини намоён қилади. Сувли эритмада барқарор. Шунга доир ишларни кўрадиган бўлсак биринчи бўлиб Шифф препаратив усулда молекуляр бирикма олди [11]. Унинг умумий формуласи қуйидагича:

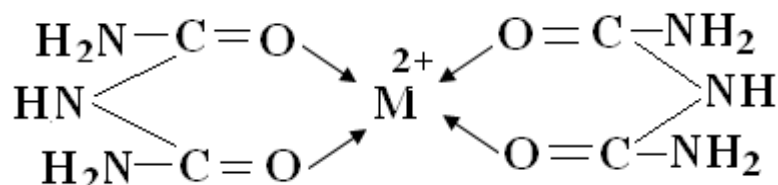


бу ерда $\text{Me}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X эса } \text{Cl}_2, \text{SO}_4^{2-}$

Крюзер монографиясида 1956 йилгача бўлган ўтувчи металллар тузларининг аллофанамиднинг турли компонентлари билан таъсирлашиши бўйича бажарилган ишлар умумлаштирилган. Охирги йиллардаги ишларни

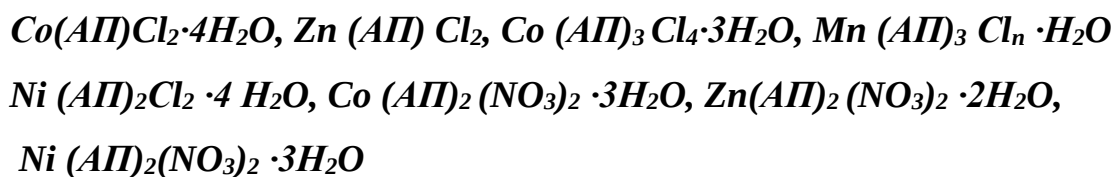
умумлаштириб, шундай хулосага келиш мумкинки, аниқса кўп сонли ишлар аллофанамидининг мис, мис ва кобальтнинг галогенидлари билан таъсирлашишига бағишланган [12].

Муаллифлар сувли эритмада секин буғлатиш йўли билан бивалентли металл тузларининг қйидаги комплексларини олдилар. **$CdCl_2 \cdot 2AD$** (**AD**-аллофанамид) **$NiCl \cdot 2AD$** , **$SnSO_4 \cdot 2AD$** , **$NiSO_4 \cdot 2AD$** . Олинган бу бирикмаларнинг кристаллографик маълумотлари рентгенструктур тадқиқотлар ёрдамида олинган. Муаллифлар синтез қилган комплексларда металл атоми бидентатли амид молекуласи билан кислород атоми орқали координацияланади [14].

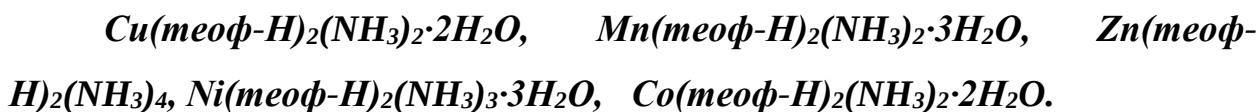


Селенокарбамид тиокарбамидга ўхшаб металллар тузлари билан мустаҳкам комплекслар ҳосил қилади. Биринчи бўлиб селенокарбамиднинг металллар тузлари билан комплекс ҳосил қилишини 1886 йил Вернаил аниқлади. У **$HgCl \cdot 2CSeN_2H_4$** ва **$AgCl \cdot 2CSeN_2H_4$** таркибли комплексларни препаратив синтез қилди [15].

Э.В.Хлистунов ва бошқалар индивидуал ҳолатдаги **$Ca(NO_3)_2 \cdot 4CSeN_2H_4$** , **$Ni(NO_3)_2 \cdot 4CSeN_2H_4$** бирикмаларини ажратдилар. Эркин селенокарбамид ва олинган **$Co(II)$** ва **$Cu(II)$** бирикмаларининг ИК - спектрлари таққосланганда координация селенокарбамиддаги селен атоми орқали содир бўлишини кўрсатди. Ацетонли муҳитда амидопирин (**API**) **$Co(II)$** , **$Zn(II)$** , **$Mn(II)$** ва **$Cu(II)$** хлорид ва нитратлари билан қуйидаги таркибли маҳсулотлар ҳосил қилади [16].

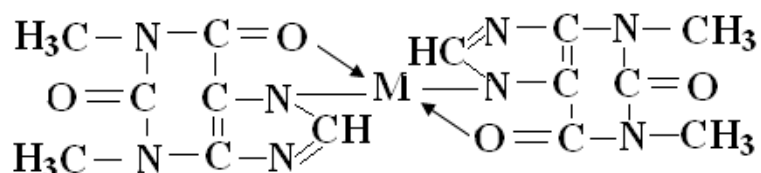


Теофиллиннинг натрийли тузи билан мис (II), марганец (II), рух (II) ва кобальт (II) хлоридлари чўкмасини аммиакнинг сувли эритмасида ювгандан сўнг куйидаги таркибли бирикмалар ҳосил қилади:



$\text{M}(\text{теоф-Н})$ таркибли комплекс бирикмаларнинг ИҚ - спектрлари ўраганилганда (M_r Cu (II) Mn(II) Co(II) Ni (II) Zn (II)) уларнинг тузилиши ўхшаш эканлиги аниқланди. Комплекслардаги $\nu(\text{C=O})$ нинг паст частотали ИҚ - спектр чизиклари, эркин теофиллиндагидан фарқ қилади. Бу металлларнинг карбонилдаги кислород орқали координацияланиши билан боғлиқ. Эркин теофиллиннинг спектри 3130 см^{-1} интенсив чизикда кузатилади. **N-H** боғининг валент тебраниши комплекс бирикма спектридан йўқолади.

Бундай ўзгариш **N-H** боғидаги водород ҳаракатчан бўлиб, металл билан алмашилиш натижасида мустаҳкам 5 аъзоли халқа ҳосил бўлиши билан боғлиқ [17].

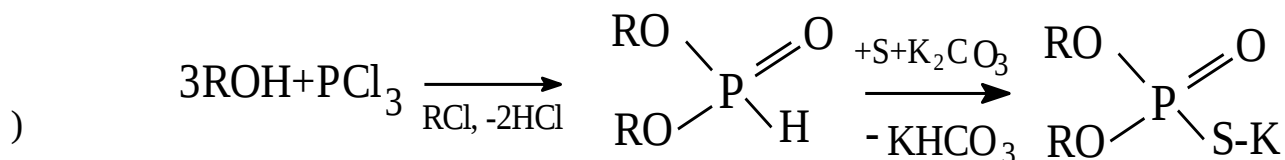


Икки валентли металлларнинг хлорид ва нитратлари билан амидопириннинг ҳосил қилган комплекс бирикмалари ИҚ - спектрлари ўхшашдир. Эркин амидопириндаги карбонил гуруҳнинг валент тебранишлар чизиғи 1670 см^{-1} соҳада жойлашган комплекс бирикмалардаги бу чизик кам частотали соҳада ўзгаради. Бу эса координация карбоксил гуруҳдаги кислород орқали содир бўлишини кўрсатади. Амидопириннинг спектри 2785 см^{-1} соҳада интенсив чизик беради. Бу **N-H** гуруҳига боғлиқ ҳолда юзага келади. Комплекс ҳосил бўлиш интенсивлиги чизиғи юқори частотали соҳада камаёди. Бундан кўриниб турибдики халқадаги учламчи азот лигандда

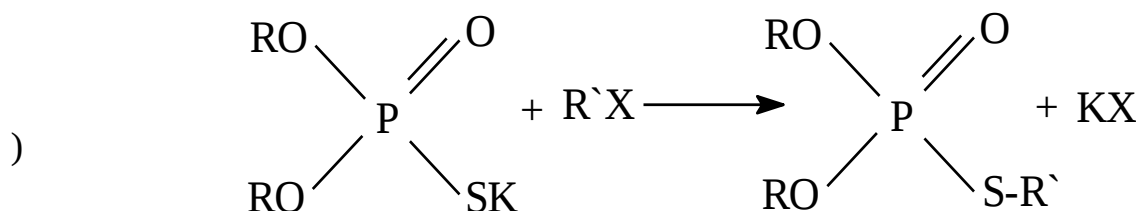
металнинг координацияланишини таъминлайди, бунда беш аъзоли металл халқаси ҳосил бўлади.

I.2. Диалкилтиофосфат кислота хосилалари синтези.

$(i-C_3H_7O)_2POSH$ таркибли экстрагент синтези қуйидагича амалга оширилди: изопропил спирт $i-C_3H_7OH$ фосфор (III) хлорид PCl_3 билан таъсирлашиши натижасида олинган маҳсулотга олтингугурт киритиш мақсадида, унга, поташ иштирокида олтингугурт таъсир эттирилди. Реакция юмалоқ тубли колбада бир соат давом этди. Экстрагентнинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидаги схема бўйича боради:



бу ерда $R = C_2H_5-, C_3H_7-, C_4H_9-, i-C_5H_{11-}, C_6H_{13-}$



бу ерда $R = C_2H_5-, C_3H_7-, C_4H_9-, i-C_4H_9-, C_5H_{11-}, i-C_5H_{11-}, C_6H_{13-}$

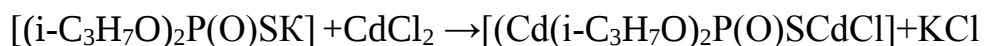


Реакция натижасида ҳосил бўлган экстрагент хлороформда ювилиб қайта кристалланди. Экстрагент метанолда яхши эримайдиган кукунсимон модда.

Диэтилдитиофосфат кислотаси хосилалари кадмий ва марганец металланинг ионлари учун экстрагент сифатида синаб кўрилган.

Олинган экстрагент углерод (IV) хлорида эритилиб, 0,1М реагент эритмасига эквивалент миқдорда 0,1М кадмий хлорид эритмасидан

томчилатиб қўшилиб, интенсив аралаштирилди. Ҳосил бўлган сузмасимон оқ чўкма филтирланиб хлороформда ювилди.



Олинган комплекс майда кристалли оқ кукун бўлиб, органик эритувчиларда ёмон эрийди.

Кадмий ва марганец металлари олинган экстрагентлар ёрдамида хлорид кислотанинг 0,1-1,0 М эритмаларидан яхши экстракцияланади. HCl нинг концентрацияси янада ортиши билан бу металлларнинг тақсимланиш коэффициенти камаяди, яъни ион алмашилиш реакцияларидагидек, муҳитнинг кислоталилиги ортиши *B* нинг камайишига олиб келади (5-жадвал). Барча О,О-диалкилтиофосфат кислотаси асосида олинган экстрагентлар марганец (II) учун самарадор экстрагент сифатида қайд этилди. Муҳитнинг кислоталилиги ортиши билан металнинг ажралиб чиқиш даражаси ортади.

Дипропил– ва диизопропилдитиофосфатлар ёрдамида кислотанинг 0,1-0,5 М концентрацияларида металл ионини деярли тўлиқ (98-99 %) ажратиб олиш мумкин. Бу бирикмалар билан кадмий (II) иони экстракция қилинганда, кислоталилик ортиши билан самарадорлик камаяди. Алкил радикалидаги тармоқланиш кадмий (II) иони тақсимланиш коэффициенти оширади ($C_{HCl}=0.1-0,5$ М, $R=i-C_4H_9$, $D=160-120$). Марганец (II) миқдор жиҳатдан диизопропилдитиофосфат билан кислота концентрациясининг кенг интервалида (0,1~8,0М) экстракцияланади.

Олинган натижалар О,О-диалкилтиофосфор кислоталарини кадмий ва марганец металлларининг ионлари учун хлорид кислота эритмаси муҳитида гуруҳ реагенти сифатида ($C_{HCl}=0.1-8,0$ М, $E\%=98-99$) фойдаланиш мумкинлигини кўрсатади.

Синтез қилинган янги моддаларнинг физик-кимёвий доимийликлари 9-жадвалда келтирилган.

**9-жадвал. О-алкил, О-этилтиофосфатларнинг физик-кимёвий
доимийликлари, (RO)(C₂H₅O)P(O)SH.**

R	n _d ^{18,} 5	d ₄ ²⁰	T _{кай} °C мм сим.уст.	MR _D		У нум, %
				наз.	амал.	
C ₃	1,42	0,8492	88/10	49,47	49,11	6
H ₇	1	0,8503	90/10	5 54,095	54,083	5
C ₄	1,42	0,8531	110/20	54,095	53,74	74
H ₉	83 1,4268	0,8592	96-	58,76	58,23	70
i-	1,4322	0,8601	99/2	63,365	62,83	70
C ₄ H ₉	1,4322	0,8641	120-	68,06	67,59	69
C ₅ H	1.4422		122/10 130/8			62

Комплекс ҳосил қилиш реакциялари кимёсини ўрганиш учун экстракцион-спектрофотометрик усул қўлланилди. Кадмий ва марганец металлариининг О,О-диалкилдитиофосфор кислоталари билан комплекс ҳосил қилиши спектрофотометрик реакциясининг оптимал шароитини аниқлаш учун Ме-К_{реагент} комплексининг дастлабки ютилиш спектри ўрганилди ва реакциянинг сезгирлиги Сендел усули бўйича аниқланди. Оптик зичлиги ўлчанадиган экстрактни тайёрлаш учун қуйидаги туз ва кислота эритмаларидан фойдаланилди:



О,О-дипропил- ва О,О-диамилдитиофосфор кислотасининг ЭХГ билан ҳосиласи кадмий ва марганец металлариининг ионлари учун экстрагент сифатида қўлланилди. Экстракцияни оғзи тиқин билан ёпиладиган ажратгич воронкада олиб борилди. Cd-R комплексида аралаштириш реагентнинг C₃H₇- радикалли ҳосиласи билан 40 минут, C₅H₁₁- радикалли ҳосиласи билан 30 минут давом эттирилди, Mn-R комплексида эса марганецнинг ҳар иккала реагент билан ҳосил қилган комплекси

эритмаларида чайқатиш 3 минут давом эттирилганда оптик зичликнинг энг юқори қийматига эришилган.

Экстракция қилиш учун реагент (R) ва кадмий (II) тузи эритмаларидан эквивалент миқдорда олинди, марганец (II) учун эса реагентдан икки марта ортиқча олинди. Текширилаётган эритмаларда металлларнинг миқдори $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ни ташкил қилди. Металлларни экстрагент эритмаси билан хлороформ ва изобутил спирти аралашмасида HCl ли эритмаларидан экстракция қилинган.

Фазалар каватларга ажралгач, органик фазадаги металнинг миқдорини реагентнинг таққослаш эритмасига нисбатан экстракцион-спектрофотометрик (СФ - 46) усул билан аниқланган.

I.3. Металлларнинг дитиофосфат кислота билан комплексларининг спектроскопик тавсифи

Дитиофосфат кислота ва унинг ишқорий тузларининг сувдаги ва органик эритувчилардаги эритмалари рангсиз бўлиб узоқ УБ соҳада адсорбилайди. Органик молекулаларнинг УБ соҳадаги ютилиш чизиги $N \rightarrow \pi$ ва $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишдан келиб чиқади. Дитиофосфат кислота спектрида 230нм соҳада яширин максимум намоён бўлади. Холати интенсивлигига кўра бу чизик $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишида кузатилиши мумкин. Дитиофосфат кислота металллар билан комплекслари спектрларида ютилиш $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишига мос келиб 230-250 нм интервалда кузатилади.

15-жадвал Дитиофосфат кислотанинг ишқорий металллар билан ҳосил қилган тузларининг спектрда ютилиш чизикларининг тавсифи

Бирикмалар	$\lambda_{\max, \text{нм}} (\lg \epsilon)$	
	Сув	Метанол
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$	228(3,7)	227(3,75)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{PS}_2\text{NH}_4$	230(3,75)	230(3,74)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Na}$	233(3,86)	233(3,84)

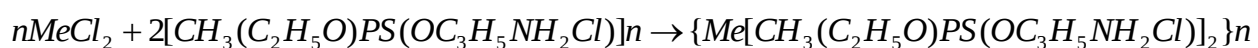
$(C_6H_5)_2PS_2Na$	255(3,85)	255(3,81)
--------------------	-----------	-----------

жадвалдан кўриниб турибдики дитиофосфат кислотдаги алкоксигуруҳнинг алкил гуруҳ билан алмашиниш натижасида узун тўлқинли соҳада ютилиш максимуми бироз силжийди. Хлороформ гуруҳ -R нинг бензол халқанинг(амил гуруҳи фенил гуруҳи билан алмашинган) π -электрон билан туташади кучли батохром силжиш кузатилади. Дитиофосфат кислотанинг кутбсиз ва кам кутбли эритувчилардаги эритмалари характерли максимумга эга эмас. Тўлқин узунлигининг интенсивлиги ортганда ютилиш камайд.

Дитиофосфат кислотанинг металллар билан комплекс бирикмаларининг ютилиш спектрларида ички лиганд ўтиш билан боғлиқ чизикдан ташқари яқин УБ соҳада интенсив чизик кузатилиб бу заряд узатилишига мос келади.Оралиқ металллар комплексларида кўринувчи соҳа d-d типдаги ўтиш қайд қилинган.

Комплекс бирикмалар синтезида металлларнинг сувда эрийдиган хлоридлари лиганд сифатида О-этил метилдитиофосфонат ва О,О-диизопропилдитиофосфонатлардан фойдаланилди.

Комплекс ҳосил бўлиши қуйидаги реакция бўйича боради.



$CuCl_2 \cdot L_2$ билан сувда ва органик эритувчиларда эрмайдиган бирикма ҳосил қилади. Ҳар бир бирикма учун синтез усули индивидуал бўлиб, дастлабки ва охири маҳсулотларнинг эрувчанлигига боғлиқ. ЭХГ+ДАДТФК мис (II) ва кумуш (I) билан аналог комплекслар ҳосил қилади. ЭХГ+ДАДТФК металл атомлари билан турлича таъсирлашади. Шунга кўра мис ва кумуш 1:2 ва 1:1 нисбатда бирикади. ЭХГ+ДАДТФК нинг сувдаги ва этанолдаги электрон спектрлари $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишдан келиб чиқадиган 227-230 нм соҳада ютилиш чизиғи кузатилади. Cu (II) ва Ag(I) ЭХГ+ДАДТФК нинг

ютилиш спектрида дихлорметанда $2100-23600$ ва $3000-35000$ см^{-1} соҳасида иккита чизик ҳосил бўлиб, $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ ўтиш ва заряд узатилишига мос келади.

Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили О-алкилгуруҳ алкилга алмашганда $\nu(\text{PS})$ ютилиш чизигининг силжиш йўналиши ва табиатини ўрганишга имкон бермайди. Шунинг учун бир хил шароитда металлнинг О,О-диизопропилдитиофосфат+ЭХГ, О,О-дипетилдитиофосфат ва диэтилдитиофосфит кислоталар билан комплексларининг ИҚ-спектрлари қайд қилинди. $\nu(\text{PS})$ ютилиш чизиги ҳолати О-алкил гуруҳнинг алкил билан босқичли алмашиниши ёрдамида аниқланди. Р-S узунлиги ортганда тебраниш частотаси кичрайиши диққатга сазовордир. Тадқиқ этилаётган бирикмаларнинг ИҚ-спектрларида $700-3600\text{см}^{-1}$ соҳада радикаллар (CH_3 -, C_2H_5 -) ва фосфор-кислород боғи тебранишига мос келувчи характерли чизиклар кузатилади. Фосфор-олтингугурт боғи тебраниши $455-465$ см^{-1} соҳада кузатилди.

Келтирилган комплексларнинг ИҚ-спектрида ν_1 ва ν_2 ютилиш чизиклари ажралди, улар P(S)S гуруҳининг симметрик ва антисимметрик тебранишига мос келади. Ўтказилган ИҚ-спектр анализига асосланиб ν_1 ва ν_2 частоталар интервали ўрнатилди: $520-570$ см^{-1} ва $643-695$ см^{-1} диизопропилдитиофосфат+ЭХГ; $480-527$ см^{-1} ва $582-650$ см^{-1} О,О-дипентилдитиофосфонатлар учун $455-510\text{см}^{-1}$ ва $574-605$ см^{-1} диэтилдитиофасфонатлар $\nu(\text{PS})$ чизиклари тез ёйилади ва мураккаб контурга эга бўлади. Биз олган спектрлар фрагментида металл ва ўринбосар табиати $\nu(\text{PS})$ чизик структураси ва ҳолатига таъсир этишидан гувоҳлик беради.

Фосфор-олтингугурт соҳасидаги тебранишларининг умумий кўриниши сезиларлича ўхшаш бўлиб, XYPSS (бу ерда Х,У-О ёки С) тетраэдрик тузилишга яқин деб таҳмин қилиш мумкин бир вақтнинг ўзида спектрлар ўзаро фарқ қилиб алкоксигуруҳнинг алкил гуруҳ билан алмашингандаги фосфор-олтингугурт боғи электрон ҳолатининг ўзгаришига боғлиқ.

Ҳозирда ҳамма металлларнинг координацион бирикмалари маълум. Бу эса у ёки бу элемент билан боғлиқ бўлган хохлаган технологик муаммони ҳал этиш учун координацион бирикмаларни қўллаш имконини беради. Масалан, элементларни тоза ҳолда олиш, уларни фан, техника ва тиббиётнинг турли соҳаларида қўллаш. Металлларнинг комплекс ҳосил қилиш селективлигини ўрганиш муҳим амалий аҳамиятга эгадир.

Берилган металл айна шароитда қайси лиганд билан, қандай таркибли комплекс ҳосил қилади?

Яхши маълумки баъзи металлларнинг ҳосил қилган комплекслари кимёвий жараёнларда катализатор сифатида таъсир кўрсатади, ёки биолигандлар билан таъсирлашиб, уни захарли хусусиятга эга қилиб қўяди.

Комплекс ҳосил бўлиши ва унинг хоссалари кўп омилларга боғлиқ: металл типи, лигандлар, эритувчи, физик-кимёвий шароит.

Маълум ҳолларда комплексларнинг физик-кимёвий хоссаларининг (масалан, унинг барқарорлиги) марказий атом зарядига, эритувчи табиатига, лигандларнинг кислота-асосли хоссалари ва бошқаларга эмпирик боғлиқлиги ўрганилган.

Қайси омиллар комплекс хоссаларига марказий атом электрон тузилишида кўра кўпроқ таъсир этади?

А.Вернер давридан буён комплекс хоссаларига танланган металл табиатидан кўра кўпроқ таъсир кўрсатадиган омиллардан бири оксидланиш даражаси ва элементнинг Д.И.Менделеев жадвалидаги ўрни бўлиб келган. Кейинчалик атом ва ионларнинг “ион радиуси”, “ионланиш потенциали” каби тушунчалардан фойдаланилиб, комплекснинг хоссаси ва тузилишини тушунтирувчи кўпгина моделлар ишлаб чиқилди. Ионли моделга мувофиқ, металл комплекслари барқарорлиги бир хил зарядли металл ионларидан ион радиуси ортиши ёки ионланиш потенциали камайиши билан камайиб бориб, ион радиуси ион заряди билан тенг муносабатда бўлади. Бу ишқорий металллар комплекслари барқарорлиги кичик эканлигини тушунтириб беради,

лекин, масалан, кадмийнинг хлоридли комплекслари фторидларидан турғунроқ эканлигини тушунтириб бера олмади.

Координацион бирикмалар тузулишининг ионли модели ишқорий ва ишқорий-ер металлари учун бирмунча муваффақиятли. Улар комплекслари барқарорлиги Д.И.Менделеев даврий системасида юқоридан пастга томон камайиб боради. Юқоридаги жадвалдан кўриниб турибдики, икки зарядли катионлар рух, кадмий, қурғошин учун ион радиуси ва комплекс барқарорлиги ўртасида бир хилда боғлиқлик кузатилмайди.

Ацетатлар барқарорлиги рухдан кадмийга ортади, уларнинг ион радиуси ҳам шу тартибда ортади. Оралиқ металллар бирикмалари учун комплекс барқарорлигининг ионланиш потенциалига боғлиқлиги қоида бўйича амал қилмайди.

Ион ўлчами комплекснинг барқарорлигига қандай таъсир кўрсатса, унинг таркибига ҳам шундай таъсир этади. Металл ион радиуси ортиб бориши билан юқори координацион сонли комплекслар стабиллиги ҳам ортади. Лантаноидлар қаторининг дастлабки аъзолари катта радиусга эга бўлиб, сувли эритмаларда К.С. 9 бўлган комплекслар ҳосил қилади, бунда қаторнинг охириги аъзолари комплексларида К.С. 8 га тенг бўлади. Бундан келиб чиқадики, металл иони радиуси ва комплекс барқарорлиги ўртасида боғлиқлик йўқлигини билдирмайди. Бу эса бошқа омиллар ҳам комплекс барқарорлигига таъсир этишидан гувоҳлик беради. Масалан, рух ва кадмий комплекслари барқарорлиги таққосланганда, уларнинг нафақат ионланиш потенциалига нисбатан, шунингдек, элемент атом тартиб рақами ортиши билан унинг лигандлар билан ҳосил қилган кимёвий боғ табиати ўзгариши ҳам эътиборга олинади.

Оғир металллар бирикмаларида - 4 ва 7 даврдаги металллар кимёвий хоссаларига айнан релавистик эффект таъсир кўрсатади. Бу Д.И.Менделеев даврий системасида бир гуруҳда жойлашган металллар-аналоглари комплекслари хоссалари ўзгариши қонунияти бузилиши билан боғлиқ.

Пирсоннинг қаттиқ ва юмшоқ кислота ва асослар (ҚЮКА) концепцияси эритмада комплекслар стабиллиги бўйича катта эксперимент маълумотларини умумлаштиради. Льюис бўйича кислоталар акцептор, асослар эса электрон донорлар бўлиб, Пирсон кислота ва асосларни уч гуруҳга ажратади:

Қаттиқ кислоталар	Юмшоқ кислоталар	Оралик кислоталар
E(I): H, Li, Na, K.	Cu, Ag, Au, Te, Hg	
E(II): Be, Mg, Ca, Sr, Mn	Pd, Cd, Pt, Hg	Fe, Co, U, Cu, Zn, Pb,
E(III): Al, Sc, Zn, La, Cr, Fe	Te	Sb, Bi, Rh, Ir
E(IV): Ti, Zr, Th, U, Ce(III),	Pt	

Лигандларни бу принцип бўйича синфлаш қийин. Чунки кўпчилик лигандлар- кўп атомли молекулалардир. Бунда комплекс барқарорлиги лиганд донор атоми бўйича аниқланади. Иккинчи давр элементлари азот, кислород, фтор юқори электроманфийликка эга бўлиб, бу қаторда ортиб боради ва улар қийин ўлчами туфайли бошқа электроманфийлиги кичикроқ атомларни қутблаш қобилиятига эга. Шунинг учун улар қаттиқ асослар ҳисобланади.

Қ.Ю.К.А принципига мувофиқ қаттиқлиги ёки юмшоқлиги яқин бўлган кислота ва асослар бирмунча барқарор комплекслар ҳосил қилади. Шунинг учун комплексларнинг барқарорлиги жихатидан кислота ва асослар қуйидаги қаторга бирлаштирилади:

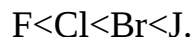
Қаттиқ кислота ва асослар

$N \gg P > As > Sb;$

$O \gg S > Se \approx Te;$



Юмшоқ кислота ва асослар:



Бундан келиб чиқиб комплекслар хоссалари металл табиатидан келиб чиқиб, қуйдаги омилларга боғлиқ:

-d,f-орбиталарнинг валент электронлар билан тўлиб бориши лантаноид ва актиноидларда П-комплекслар ва марказий атом турли оксидланиш даражасига эга бўлган комплекслар ҳосил қилиш қобилиятини бериб уларнинг спектрал, магнит, термодинамик, стереокимёвий хоссаларига таъсир кўрсатади; металлнинг у ёки бу лигандлар билан комплекс ҳосил қилиш хоссаси алоҳидалиги қисман КЮКА принципи бўйича тавсифланади: ишқорий ва ишқорий-ер металлари шунингдек. А-гурухча енгил металлари (алюмний, галлий) сувли эритмада мустаҳкам гидрат ионлар ҳосил қилади. Координацион ион сферада сув билан рақобатлашадиган ионлар О-лигандлар бўлиб, улар сувга нисбатан катта диполь моментиға эга бўлади ёки анион бўлади.

Металларнинг атом массаси ортиб бориши билан улар кўпроқ юмшоқ кислота бўлиб, уларнинг О-лигандли комплекслари барқарорлиги камаяди ва N-ва S- лигандлар билан комплекс ҳосил қилиш хусусияти ортиб боради:

-комплексларнинг ҳосил бўлиши иссиқлиги ўтувчи металллардаги d- электронлар сонига боғлиқ бўлади;

II. Тадқиқот объекти ва усуллари

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.

Полимер лигандлар ва уларнинг металллар билан координацион бирикмаларининг термик турғунлиги 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-типдаги 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°C, қиздириш тезлиги 5K/мин. Намуна миқдори 5-10 мг. Ўлчов системаси KNO₃, In, Bi, Sn, Zn стандарт тўпламлари билан калибровкаланди.

Бирикмаларнинг миқдорий ва сифат рентгенографик таҳлил усули геологик ётқизикларнинг кристаллик хусусиятларини аниқлаш қукунли дифрактометр XRD-6100 (Shimadzu, Japan) ускунасида амалга оширилди. CuK_α нурланиш (β-филтр, Ni, λ=1.54178Å, рентген трубкасидаги ток кучи ва кучланиш 30 mA, 30 kV) таъсирида бажарилди. Бунда детекторнинг доимий айланиш тезлиги 4 град/мин, 0,02° кадамда (ω/2θ-боғланиш) бўлиб, сканирлаш бурчаги 4° дан 80° га қадар олиб борилди. Намуналар айланиш тезлиги 30 айл/мин.га тенг бўлган айланали камерада таҳлил қилинди.

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

Cu элементининг 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.

Cu элементини 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 CH₃COOH-NH₄OH [156] буфер эритмалари ёрдамида ўрнатилди. Эритмаларнинг pH қиймати ЭВ-74 универсаль иономери ва ОР-211/1 pH-метри ёрдамида ±0,05 pH бирлигида назорат қилинди. Эритмалар ММ-5 типигади магнитли аралаштиргичларда аралаштириб турилди.

Элементларнинг анализ қилинаётган эритмалардаги концентрациялари оптик анализ усуллари ёрдамида СФ-46 спектрофотометри ва КФК-2МП

фотометрида аниқланди. Лиганднинг металл ионлари бўйича алмашилиш сиғимини аниқлашда мис сульфат (0,05 н, $pH=3,5-3,8$) эритмасидан фойдаланилди. Барча ўлчашлар статик шароитда ўтказилди. Дастлабки ва мувозанат эритмалар таркибидаги металл катионларининг миқдори трилонометрик титрлаш, фотоколориметрия (Cu^{2+}) ва атом-абсорбцион спектрометрия (Ag^{+}) усуллари ёрдамида аниқланди. Эритмаларнинг полимер лигандлар билан ўзаро контакт вақтининг давомийлиги 1 сутка бўлиб, эритмалар pH қиймати потенциометрик усулда аниқланди.

2.2-§. Полиглицидил-N,N-диэтилдитиофосфат 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 қийин суюқланувчан шишадан тайёрланган пробиркага жойлаштирилиб, қуруқ углерод (IV) оксиднинг кучсиз оқимида қиздирилди. Ҳарорат бир жинсли суюқлик 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 юмалоқ тубли қолбага 6,1 г (0,1 моль) 2-аминоэтил спирт солиб, унга 5,38 г (0,024 моль) фосфор (V) сульфид оз-оз миқдордан секинлик билан қўшилди. Бунда шиддат билан экзотермик реакция содир бўлиши натижасида водород сульфид ажралди. Водород сульфиднинг ажралиш иненсивлиги пасайгандан сўнг аралашма сув ҳаммомида водород сульфид ажралмай қолгунча қиздирилди. Реакция тугагандан сўнг аралашма 1:1 ҳажмий нисбатда бензолда эритилди ва ҳосил бўлган дитиофосфат кислота калий карбонат билан нейтралланди. Аралашма Бюхнер воронкасида филтрланиб, қолдиқ бензол билан ювилди. Бензолли эритма вакуум ёрдамида ҳайдалиб, олинган калийли туз 50 °C ҳароратда қуритилди. Олинган маҳсулотни калий

карбонатдан тозалаш учун оз миқдордаги ацетонда эритилиб, бензол қўшиб чўктирилди. Маҳсулот 8 г, реакция унуми 78 %. $t_{\text{суюқ}} = 118-119^{\circ}\text{C}$ [117; 98-б., 118; 378-б.]. Олинган калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат оқ рангли майда кристалл модда бўлиб, сувда, этил спиртда яхши эрийди, бензол, хлороформда эримади.

Калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат ва эпихлоргидрин асосида лиганд 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 5,8 г (0,063 моль) эпихлоргидрин томчилатиб қўшилди. Сўнгга ҳарорат $85-90^{\circ}\text{C}$ 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 $85-90^{\circ}\text{C}$ ҳароратда 24 соат давомида қурилди. Қурилган 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 қурилди. Олинган сорбент гелсимон сариқ-жигар рангли майда доначалардан иборат. Ҳавода қурилган сорбент массаси 14,02 г, намлиги 16 %, реакция унуми 87%. Синтез қилинган комплекс ҳосил қилувчи сорбент сувда қисман бўкади, органик эритувчиларда эримади ва бўкмайди [119; 7-б.].

2.4-§. Полимер лигандларнинг кислота-асосли ионланиш доимийсини аниқлаш усули

Хелат ҳосил қилувчи полимер лигандларнинг кислота-асосли хоссалари уларнинг хелат ҳосил қилиш жараёнида $\text{pH}_{\text{опт}}$ кўрсаткичини ва сорбентларнинг селективлигини маълум даражада аниқлашга имкон берадиган муҳим тавсифи ҳисобланади [120; 87-б., 121; 82-б, 122; 123-б.].

Полимер лигандларнинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш учун потенциометрик титрлаш усули кенг қўлланилади. $pK_{\text{ион}}$ катталигини аниқлаш учун [75; 93-б, 123; 167-б.] адабиётларда тавсия этилган Гендерсон-Гассельбах усулидан фойдаланилди. Бу усул полимер лигандларнинг натрий иони бўйича статик сиғимини (CAC_{Na^+}) потенциометрик усулда аниқлашдан сўнг шартли кислота-асосли ионланиш константасини топишга имкон беради [124; 86-б.].

Полимер лигандларнинг натрий иони бўйича статик сиғимини аниқлаш. CAC_{Na^+} ни аниқлаш учун 35 мл ҳажмли 3та бюксга 0,1 г дан лиганд солиб, уларга 20 мл дан 0,1 М NaOH эритмаси қуйилди ва аралашма азот оқимида аралаштирилди. Сўнггра бюкслар қопқоқ билан беркитилиб, азот тўлдирилган эксикаторга жойлаштирилди ва 15-20 соат давомида протонларнинг натрий катионига алмашилиш реакциясида мувозанат ҳосил бўлгунча тиндириб қўйилди. Сўнггра полимер лигандлар 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 [125; 69-б.].

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

$$CAC_{Na^+} = \frac{\left(20k - \frac{20}{10}ak_1\right)0,0040 - 1000}{40g} = \frac{20k - 2ak_1}{10g} = 2(10k - 2ak_1)$$

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

k - 0,1 М NaOH эритмаси нормаллигини тўғрилаш коэффициенти;

k_1 - 0,1 М HCl эритмаси нормаллигини тўғрилаш коэффициенти;

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.

Полимер лигандларни 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.

Полимер лигандларни потенциометрик титрлаш алоҳида тортиmlар 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 1M NaCl эритмасидан қуйилди ва 1 соат қолдирилди. Сўнггра бюксларга таркибида турли миқдорда 0,02 M NaOH эритмаси қўшилган 1M NaCl эритмасидан 10 мл дан қўшилди. Бунда Q катталиқ (сорбент кислотали гуруҳларининг тўлиқ нейтралланиш даражаси) 0 дан CAC_{Na+} гача ўзгариши ҳисобга олинди. Q катталиқ қўшилган ишқор ммоль сонининг олинган сорбент миқдоридаги кислотали гуруҳлар ммоль сонига нисбати бўйича топилди. Эритмалар азот оқимида аралаштирилди ва азот билан тўлдирилган эксикаторда хона ҳароратида ион алмашиниш мувозанати ҳосил бўлгунча 24 соат қолдирилди. Шундан сўнг эритмаларнинг pH қиймати ўлчанди. Олинган маълумотлар асосида Q (титрант миқдори, ммоль/г) – pH 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 полимер лигандлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг барқарорлик доимийликларини аниқлаш усули

Полимер лигандларнинг 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. Полимер лигандларнинг комплекс ҳосил қилиш қобилиятини баҳолаш учун металллар ионларининг комплекс ҳосил қилувчи полимер лиганд ва кислоталар ёки мономер реагентлар ўртасида тақсимланишини ўрганишга асосланган билвосита усуллар ҳам қўлланилади.

Металллар ионларининг полимер лигандлар билан комплекс бирикмаларининг нисбий барқарорлиги тўғрисидаги билимлар асосан элюирлаш бўйича маълумотларга таянади [127; 86-б., 128; 235-б.]. Адабиётларда [129; 307-315-б, 130; 300-308-б., 131; 442-451-б, 132; 169-б.] элюент сифатида комплексонлар ёки кислоталар эритмаларидан фойдаланилган.

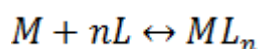
Полимер лигандлардан металлларни десорбциялашда элюирловчи кислота эритмаси маълум кислоталикка (декомплексланиш рН кўрсаткичи) эга бўлади. Полимер лигандлар ҳосил қилган комплекс бирикманинг барқарорлиги ($Ig_{барқ}$) қанча катта бўлса, декомплексланиш рН кўрсаткичи шунча кичик бўлади. Полимер лигандларнинг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

$Ig_{барқ}$ қиймати ўзаро яқин бўлган металллар ионлари учун гуруҳли концентрлаш усулини ишлаб чиқиш имконияти мавжуд. Бу доимийликни ҳисоблаш учун комплекс ҳосил қилувчи полимер лиганд билан контактда бўлган эритмадаги металллар ионлари концентрацияларининг ўзгаришини ўлчашга асосланган турли усуллар қўлланилади [127; 95-б., 135; 5-9-б., 136; 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 [126; 112-б.] ишда келтирилган потенциометрик усулдан фойдаланилди. Бунинг учун 35 мл хажмли 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 1М 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) pH 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:

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

Полимер лиганд 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:

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

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

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

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

III БОБ. ПОЛИГЛИЦИДИЛ-N,N-ДИЭТИЛДИТИОФОСФАТ СИНТЕЗИ ВА УНИНГ МИС (II) БИЛАН КООРДИНАЦИОН БИРИКМАСИНИНГ ТАРКИБИ ҲАМДА ТУЗИЛИШИ

3.1-§. Комплекс ҳосил қилувчи полимер лигандлар синтез қилишда турли омиллар таъсири ва улар тузилишининг ИҚ-спектрал тавсифи

Ҳозирги вақтда олимлар ва ишлаб чиқарувчиларнинг эътибори иккиламчи хом-ашёлардан рационал фойдаланиш, яъни кам чиқиндили ёки чиқиндисиз технологияларини яратиш ҳамда табиий бойликлардан комплекс фойдаланишнинг тежамкор, шунингдек, экологик жihatдан 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 полимер лигандлар аминоксилфосфат кислоталарнинг ҳосилалари учун хос бўлган юқори комплекс ҳосил қилиш қобилияти ҳамда хелат эффекти ҳисобига сорбция жараёнидаги ўзига хос танловчанликка эга бўлади. Бундай полимер лигандларни олишнинг асосий усули таркибида бирламчи ва иккиламчи аминокислоталар бўлган полимер матрицаларни турли фосфорилловчи агентлар билан полимераналогик ўзгартиришдир.

Юқоридагилардан келиб чиқиб, 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 полимер лиганд хоссаларини назорат қилиш ва унинг кўрсаткичларини яхшилаш мақсадида, полимераналогик ўзгаришлар натижасида поликонденсацион типдаги полимер лиганд (ионалмашинувчи комплексит) олинди.

Эпихлоргидриннинг калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат билан ўз-ўзидан полимерланиши асосидаги комплекс ҳосил қилувчи полимер лиганд синтез қилишда оптимал шароитни аниқлаш учун полимерланиш жараёнига дастлабки компонентлар нисбати, ҳарорат ва реакция давомийлиги каби омиллар таъсири ўрганилди.

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

3.6-жадвал

Полимер лиганднинг сорбцион хоссаларига ҳароратнинг таъсири

№	Реакция харорати, t, °C	Реакция давомийлиги, τ,соат	Сувда бўккан Н ⁺ - шаклдаги ионитнинг солиштира ҳажми, мл/г	0,1 N NaOH эритмаси бўйича САС, мг-экв/г
1	70	2,7	2,65	3,52
4	80	1,8	2,7	4,71
7	90	0,9	2,76	3,8
10	100	0,6	2,8	3,6

Олинган полимер лиганд хоссаларига синтез шароити ҳароратининг таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган 3.6-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, 70 °C ҳароратда полимерланиш реакциясининг давомийлиги 3 соатни, лиганднинг алмашилиш сиғими эса 3,52 мг-экв/г ни ташкил этади. Бу эса таъсирлашувчи моддалар фаоллигининг келтирилган ҳароратда камроқ эканидан далолат беради. Реакция ҳароратини 100 °C 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 қийинлашади.

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

3.7-жадвалда келтирилган натижалардан кўриниб турибдики, металллар 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.

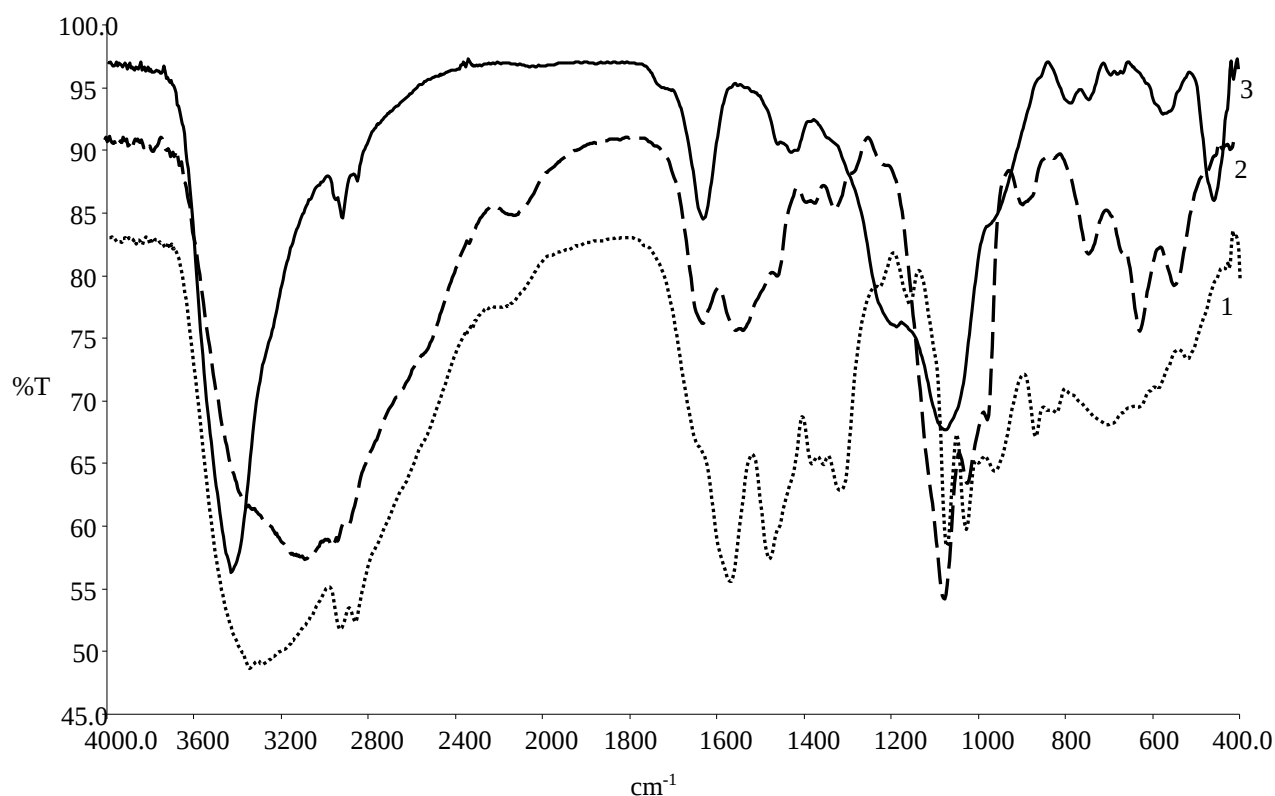
3.7-жадвал

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

КД2АЭДФ: ЭХГ моль нисбатлари	Реакция унуми, %	Сочма оғирлик, г/мл	Солиштир- ма ҳажм, мл/г	Статик алмашилиш сиғими, 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

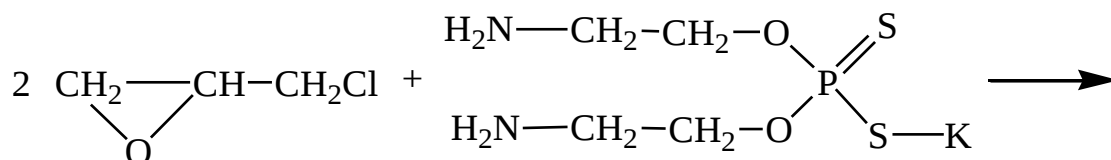
*Сувда эрийдиган полимер металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиши ҳисобига эритмадан чўкади, **0,1 н. AgNO₃ эритмасида қисман парчаланади, ЭХГ – эпихлоргидрин, КД2АЭДФ - калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат.



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

Олинган лиганднинг тузилишини аниқлаш мақсадида ИҚ-спектроскопия усулидан фойдаланилди (3.3-расм). Эпихлоргидриннинг калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат билан полимерланиш жараёни кимёвий ва ИҚ-спектрал анализ натижалари, шунингдек, [2, 110-б.] адабиётдаги маълумотлар асосида тўрт босқичли механизм бўйича қуйидаги кўринишда таклиф этилди.

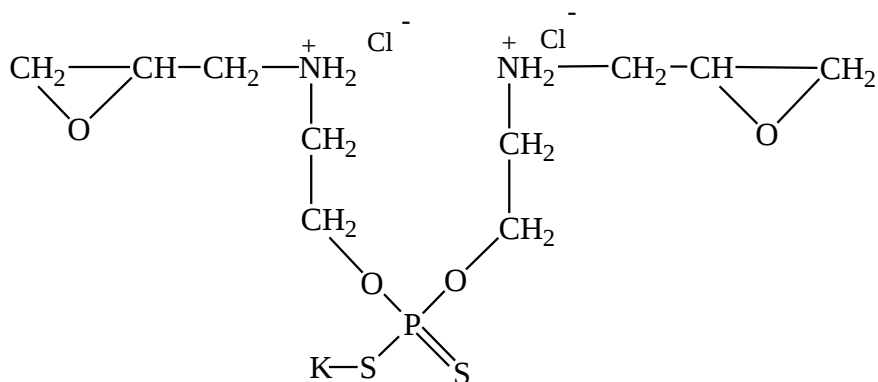
1. Туз ҳосил бўлиши:



Бу босқичнинг тезлигини таъсирлашувчи моддаларнинг моляр концентрациялари орқали қуйидагича ифодалаш мумкин:

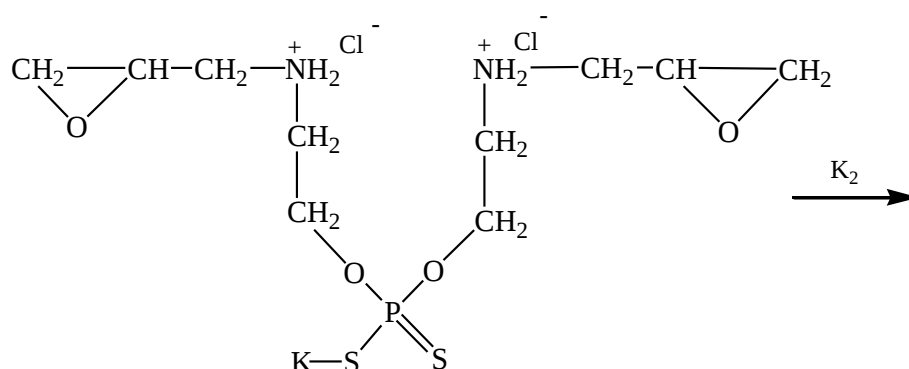
$$W_1 = K_1 [\text{ЭХГ}]^2 \cdot [\text{КД2АЭДФ}] \quad (1)$$

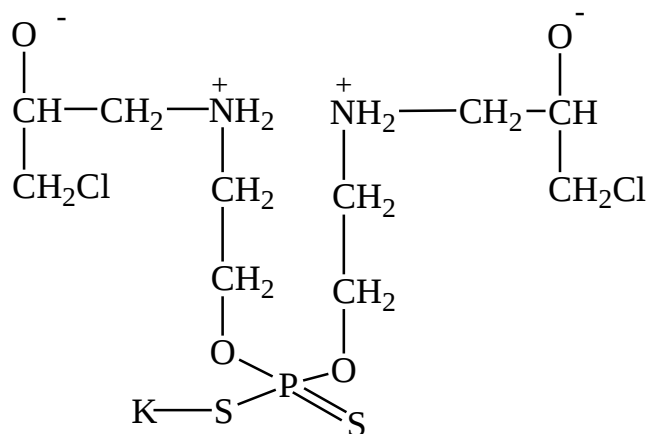
Бу ерда K_1 - туз ҳосил бўлиш реакциясининг тезлик доимийси; $[\text{ЭХГ}]$ - эпихлоргидриннинг моляр концентрацияси, моль/л; $[\text{КД2АЭДФ}]$ - калий О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфатнинг моляр концентрацияси., моль/л.



Туз ҳосил бўлиш реакциясидан сўнг эпокси гуруҳлар халқасининг очилиши ҳисобида фаол марказ бўлган цвиттер-ион ҳосил бўлади.

2. Иницирланиш:





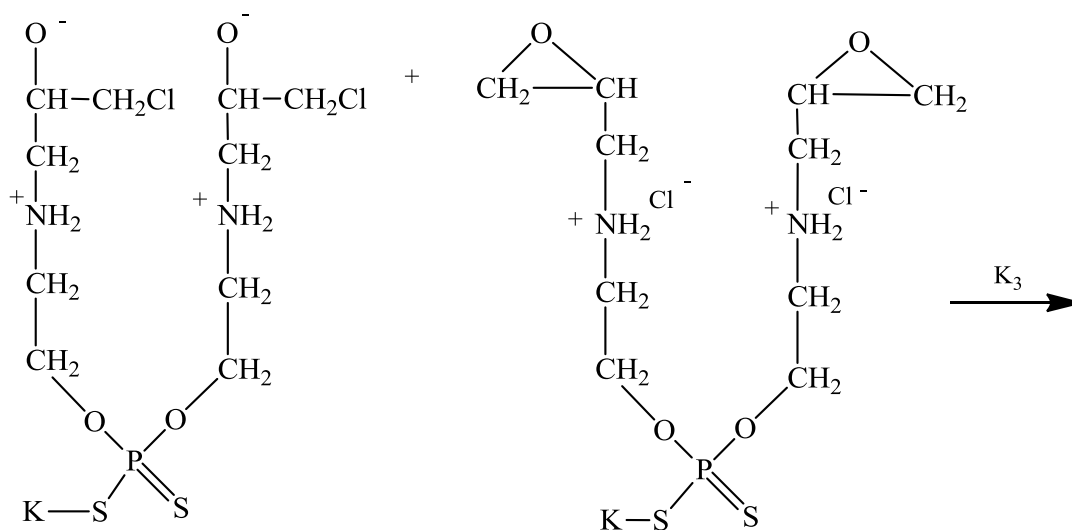
Иницирланиш босқичининг тезлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

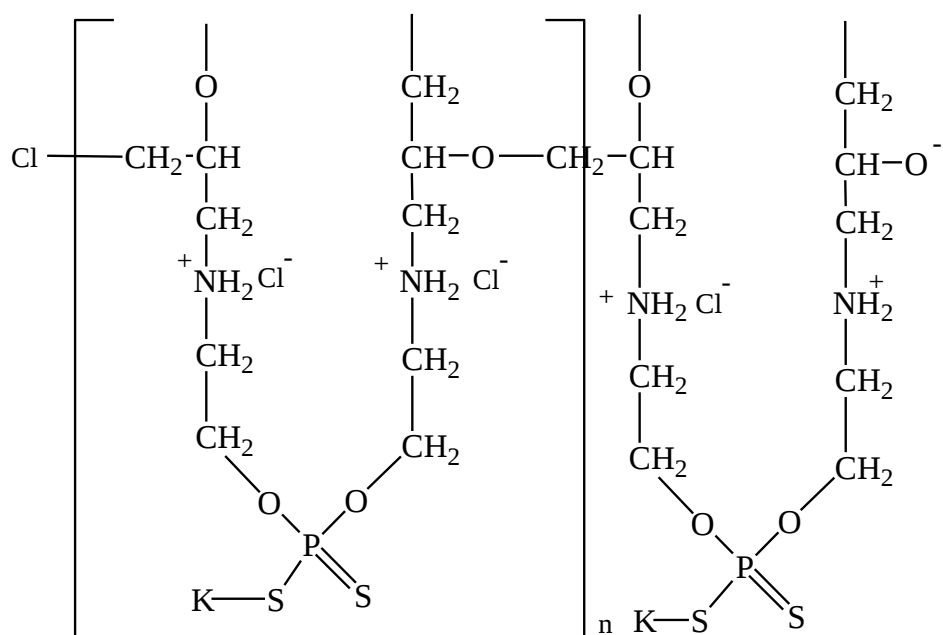
$$W_2 = K_2[M] \quad (2)$$

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:





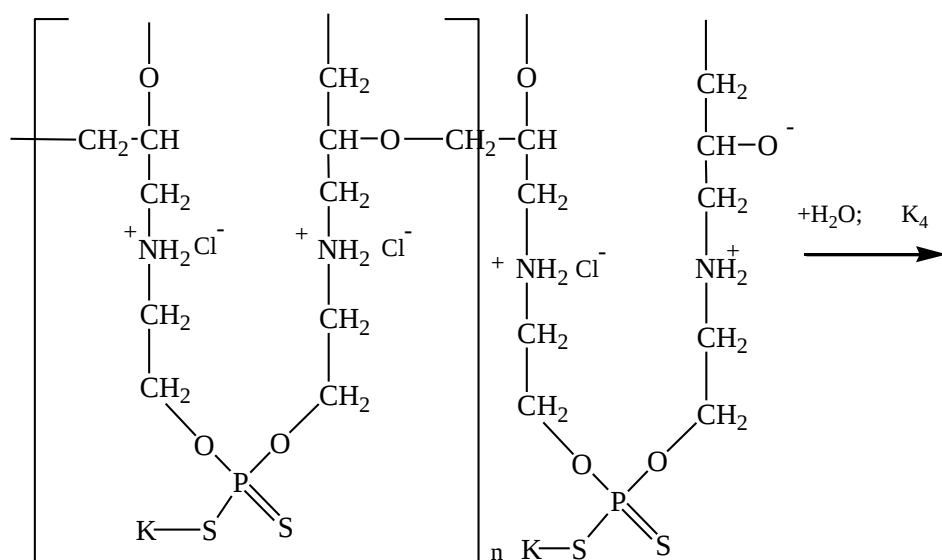
Занжирнинг ўсиш тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

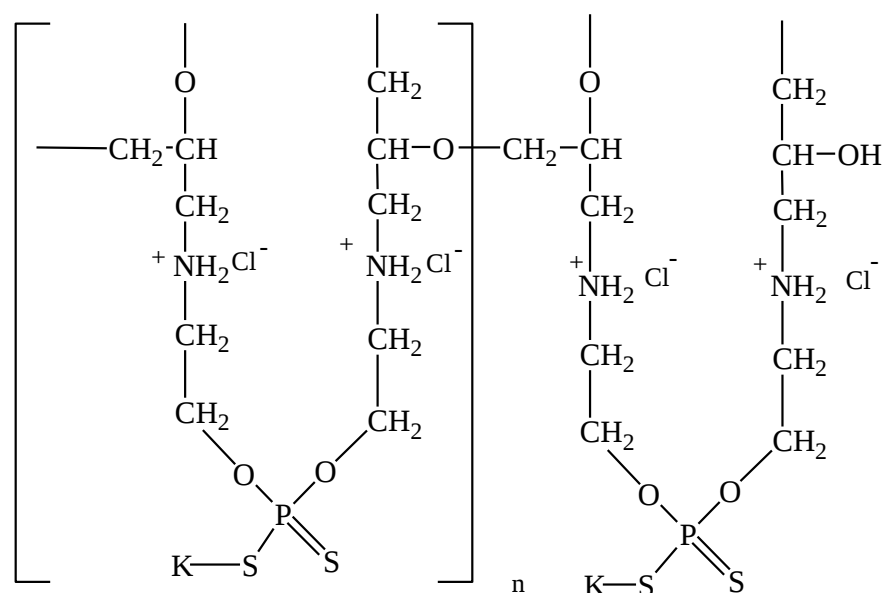
$$W_3 = K_3[A] \cdot [M] \quad (3)$$

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 қутблилиги ортганда полимерланиш тезлиги ҳам ортади. Бу эса қутбли муҳитда мономер қутбли гуруҳларининг диссоциацияланиши ва занжирнинг ўсиши натижасида ўз-ўзидан полимерланишнинг тезлашиши билан тушунтирилади.

3.1.2-§. Синтез қилинган полимер лигандлар 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 бирикмаларни синтез қилишга имкон беради. Комплекс бирикмаларни ҳосил бўлишини 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 учрай оладиган марказларни олдиндан башорат қила олиш имкони яратилди.

Квант кимёвий усулларнинг қўлланилиши натижаси сифатида электрон ҳолатларнинг зичликлари, реакцияларнинг потенциал сирти ва қайтагурухланиш 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 кўпчиликнинг фойдаланиш имкони мавжуд. Бундай дастурларнинг энг таниқлиси **HyperChem** программасидир.

Оралиқ металлларнинг комплекс бирикмаларини олишда қўлланилган 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 қобилятга эга донор марказни аниқлаш керак.

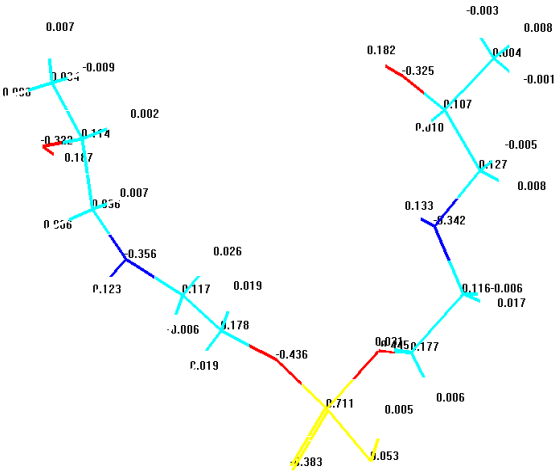
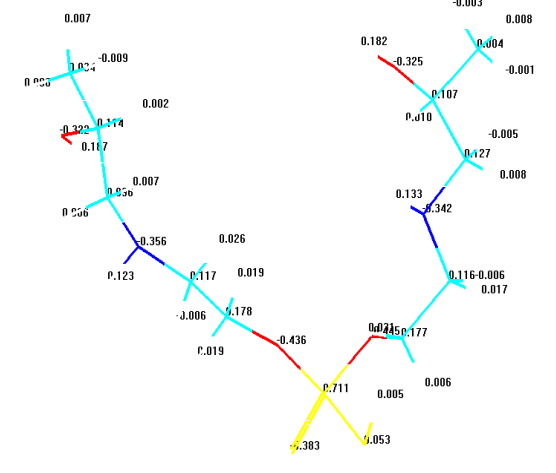
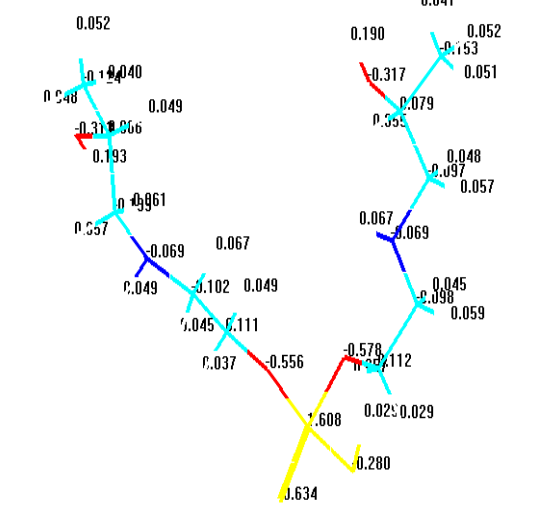
Лиганд молекуласининг реакцион хусусиятини квант кимёвий ҳисоблаш Hyper Chem 8.01, Asselrys MS Modeling 3.0.1 программасида чекланган Хартри-Фок (RHF) усули орқали, SCF-MO қўллаган ҳолда ярим эмпирик MNDO, AM1, PM3 усули билан Intel Pro Pentium 1.40 ГГц компьютерида

ҳисобланди. Молекула геометриясини оптималлаштириш Polak-Ribiere (Conjugate gradient) алгоритмини қўллаган 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) (3.12-жадвал).

Уччала танланган квант-кимёвий ҳисоблашлар натижаларига кўра хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, лиганд молекуласи таркибида 8 та донор маркази бўлишига қарамай эффектив заряднинг тақсимланишига кўра бидентатликни намоён қилиши мумкинлиги тўғрисида донор атомлардаги эффектив зарядларнинг қийматлари далолат бермоқда (3.12-жадвал). Бунга кўра металл атоми лиганд таркибидаги дитиофосфат гуруҳидаги P=S нинг олтингугурт атоми ва P-S-H гуруҳидаги водород атомининг депротонланиши ҳисобига олтингугурт атоми билан бидентат боғланиши орқали ички комплекс бирикма ҳосил қилиши мумкин. Ушбу назарий хулосалар олинадиган комплекс бирикмаларнинг ИҚ- спектрлари таҳлили асосида текширилади.

Лиганд молекулалари донор атомларидаги эффектив заряд тақсимооти

Ҳисоблаш усули	L^3
AM1	
MNDO	
PM3	

**Лиганд молекулаларидаги донор атомларнинг эффектив заряди
қийматлари**

Атомлар	AM1, эВ	MNDO, эВ	PM3, эВ
$\delta_q N^1_{(NH)}$	-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)

Синтез қилинган полимер лигандларнинг 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 усуллари қўллаш мумкинлигини кўрсатмоқда.

**3.1.3-§. Полимер лигандларнинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I)
ионлари билан координацион бирикмаларининг ИҚ-спектрал
тадқиқоти**

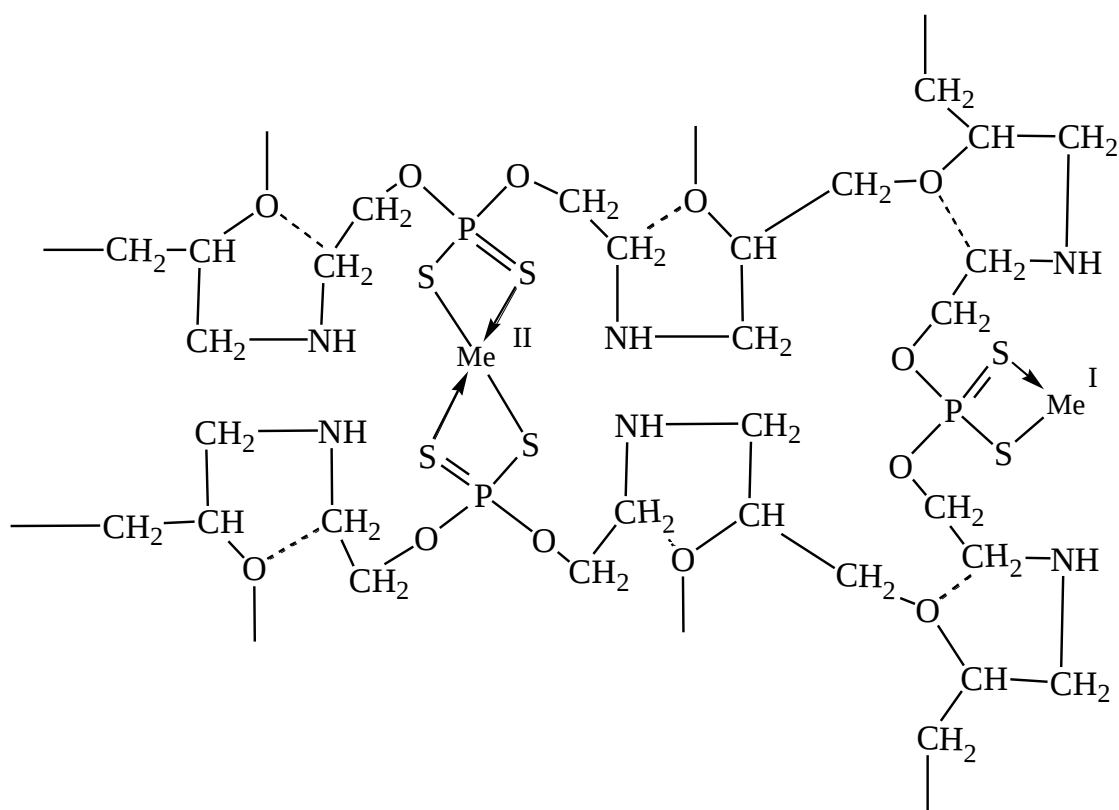
L^3 лигандининг тахминий молекуляр формуласи $[(-OCH_2CH(CH_2))_2(ClH_2NC_2H_4O)_2PS_2K]_n$ бўлиб, унинг ИҚ-спектрида $\nu(NH)$ 3324 cm^{-1} , $\nu_s(CH_2)$ 2963 cm^{-1} , $\delta(CH_2)+\delta(CN)$ 1614 cm^{-1} , $\delta_{as}(CH_2)$ 1454 cm^{-1} , $\delta_s(CH_2)$ 1342 cm^{-1} , $\nu(C-O)$ 1070 cm^{-1} , $\nu(POC)$ 979 cm^{-1} , $\nu(C-C)$ 830 cm^{-1} , $\nu(P-O)$ 752 cm^{-1} , $\nu(P=S)$ 665 cm^{-1} , $\nu(P-S-)$ 516 cm^{-1} соҳаларда тебраниш частоталари кузатилди. Лиганд таркибида дитиофосфат кислотали гуруҳи бўлиб, эритма муҳитининг $pH=4-6$ 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 (2-илова 17-18-расмлар).

3.15-жадвал

**L^3 лиганди ва унинг Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I) ионлари билан
ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ИҚ-спектрларидаги
ютилиш частоталари, cm^{-1}**

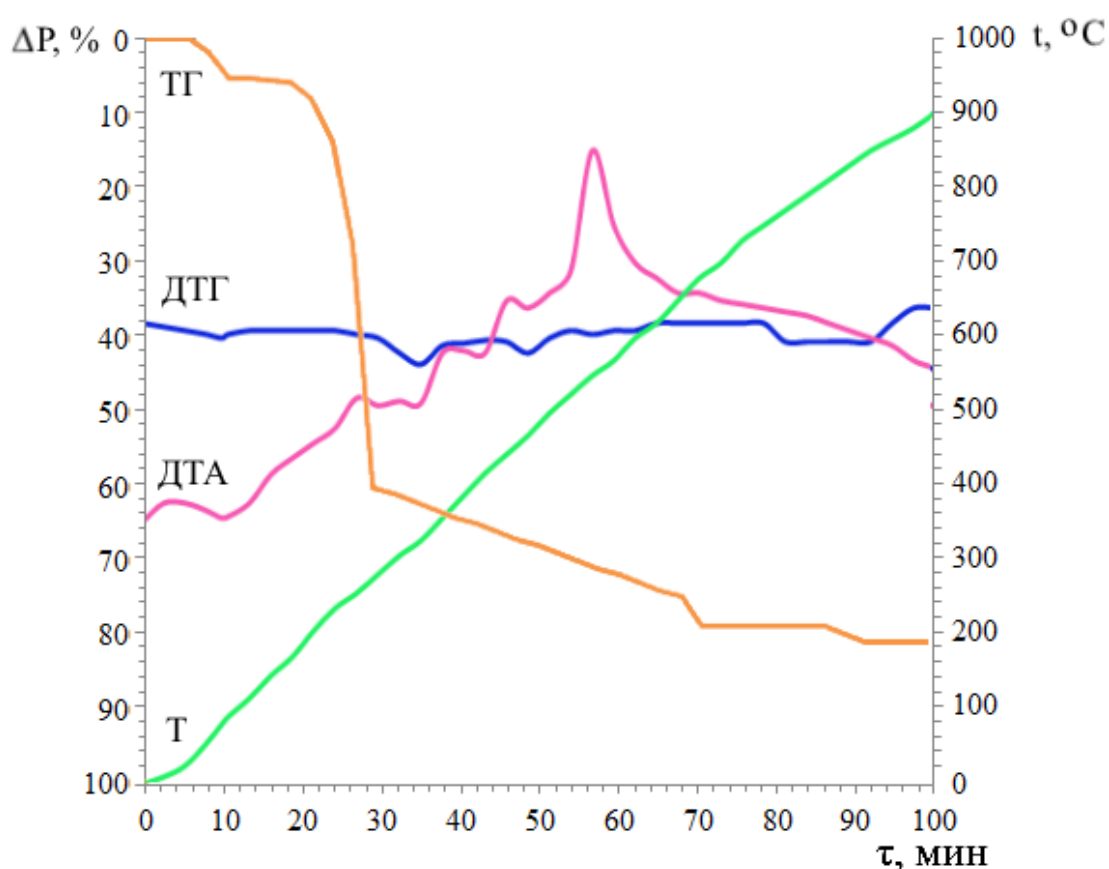
L^3	$L^3 +$ Cu (II)	Тебраниш таснифи
3324	3312	$\nu(NH)$
2963	2965	$\nu_s(CH_2)$
1614	1578	$\delta(CH_2)+\delta(CN)$
1454	1462	$\delta_{as}(CH_2)$
1342	1348	$\delta_s(CH_2)$
1070	1074	$\nu(C-O)$
979	985	$\nu(POC)$
830	833	$\nu(C-C)$
752	790	$\nu(P-O)$
665	635	$\nu(P=S)$
516	492	$\nu(P-S-)$

3.15-жадвалдан кўриниб турибдики, лиганддаги $\nu(\text{NH})$ тебранишлар чизиғи 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 $7\text{-}12 \text{ см}^{-1}$ частотага юқори соҳага силжиган. Шунингдек, $\nu(\text{P}=\text{S})$ ва $\nu(\text{P}-\text{S}-)$ тебраниш частоталари ҳам нисбатан қуйи соҳага силжиган. Бундан кўриниб турибдики, лиганддаги дитиофосфат гуруҳлари металл ионининг координацияланишини таъминлайди, бунда тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил бўлади. Сорбция натижасида олинган координацион бирикманинг тузилиши ўтказилган тадқиқотлар асосида қуйидагича таклиф этилди:



3.1.4. Полимер лигандлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг термик тавсифи

Полимер лигандларнинг 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.



3.7-рasm. L³ лигандининг дериватограммаси.

3.7-рasmда келтирилган L³ лигандининг дериватограммасида 98, 163, 195 °C ҳароратларда учта эндотермик ва 285, 305, 370, 430, 565, 607 °C ҳароратларда олти та экзотермик эффектлар 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 аминогуруҳларни протонлаштиришда қатнашган ҳамда

гидрофосфат гуруҳлар таркибидан сувнинг ажралиб чиқиши билан боғлиқ. Бу ҳароратларда лиганд массасининг умумий камайиши тегишлича 7 ва 12 % га тенг. ТГ-т графигидаги лиганд массасининг кескин умумий миқдорда 62% га камайиши 240-290 °С ҳарорат интервалига тўғри келади. Бунда ДТА графигида акс этган 285 °С ҳароратдаги экзоэффект чўққисини лиганд таркибидagi функционал гуруҳларнинг қайта гуруҳланиши ва H₂S нинг ҳосил бўлиши ҳисобига ҳосил бўлган деб айтиш мумкин. 60-900 °С ҳарорат диапазонида лиганд умумий массасининг камайиши 81,56 % ни ташкил қилган.

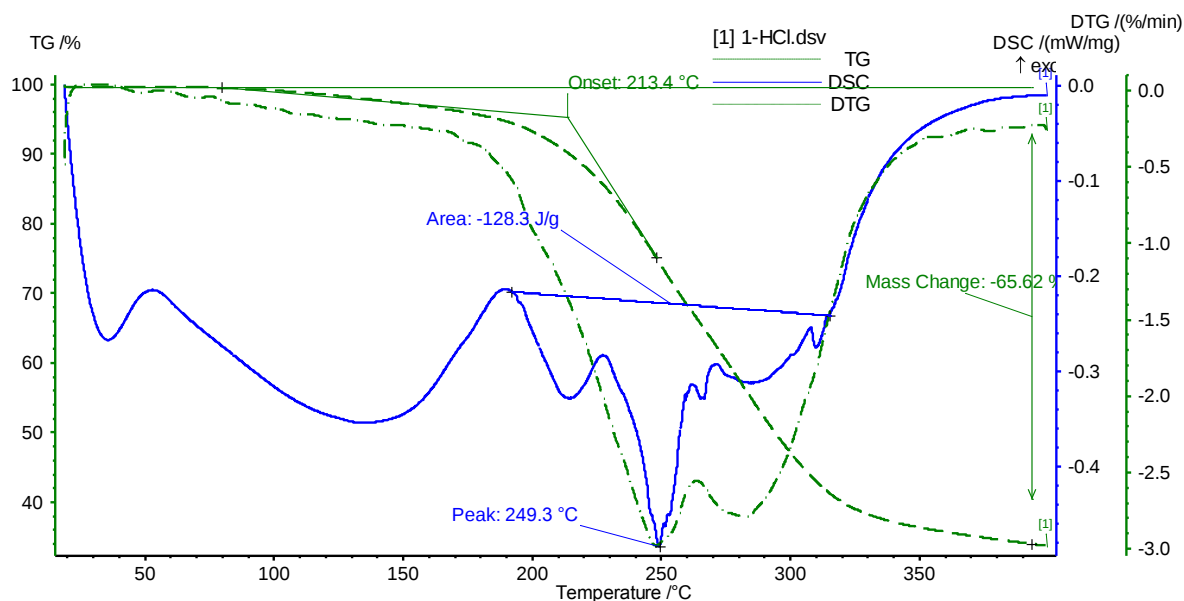
3.19-жадвал

Лиганд термолизининг дериватографик маълумотлари

Эффектнинг ҳарорат интервали, °С	Эффект чўққиси, °С	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

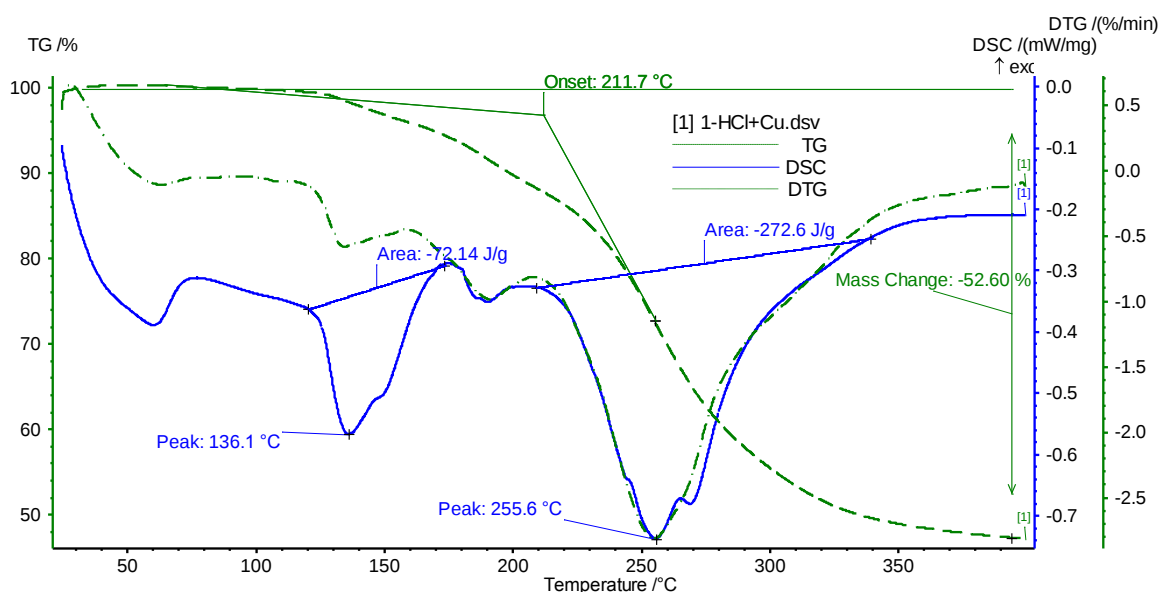
L³ нинг ДСК-ТГ-ДТГ графикларини ўрганиш натижасида 20-390 °С ҳарорат соҳасида учта эндотермик чўққи кўринади. Улардан биринчиси 140 °С ҳароратда полимернинг суюқланишини кўрсатади. Парчаланиш 213,4°С ҳароратда бошланган. 214-360 °С ҳарорат интервалида намуна массасининг камайиши 3%/мин тезликда содир бўлган ва 65,6% ни ташкил қилган. Бу

жараён иккита эндотермик чўққига мос келади. Парчаланишнинг умумий энтальпияси $\Delta Q = -128,31 \text{ J/g}$ (3.15-расм).



3.15-расм. L^3 нинг ДСК-ТГ-ДТГ графиги.

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 $\Delta Q = -272,6 \text{ J/g}$ (-расм). (3.16-расм).



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

3.1.5-§. Полимер лигандлар ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг рентгенфазовий таҳлили

Полимер лигандлар – 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 рентгенограммалари ўрганилганда уларнинг аморф тузилишга эга эканлиги аниқланди. Шунингдек, координацион бирикмаларда тегишли сканирлаш бурчагидаги интенсивликлар қиймати полимер лигандга нисбатан камайганлиги кузатилди (2-илова, 7-10-расмлар ва 5-9-жадвалларга қаранг).

3.2-§. Полимер лигандларнинг кислота-асосли хоссалари ва улар ҳосил қилган координацион бирикмаларнинг барқарорлик доимийликлари

3.2.1-§. Полимер лигандларнинг кислота-асосли хоссалари

Полимер лигандларнинг кислота-асосли хоссаларини ўрганиш учун потенциометрик титрлаш усули қўлланилди. pK_d катталигини аниқлашда [75; 146-б., 115; 125-б., 147; 98-б., 148; 63-67-б.] адабиётларда тавсия этилган хелатли полимер лигандлар учун шартли кислота-асосли доимийликларни аниқлашга имкон берадиган Гендерсон-Гассельбах усулидан фойдаланилди.

Полимер лигандларнинг диссоциацияланиш доимийликларини потенциометрик титрлаш йўли билан ҳисобланган натрий иони бўйича статик алмашилиш сиғимларидан 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 чизиғи ва

ундаги эквивалент нукталарни тўғри аниқлаш учун $Q - \Delta pH/\Delta Q$ координатаси бўйича дифференциал эгри чизик чизилди (3-илова, 19-22-расмларга қаранг).

$Q - \Delta pH/\Delta Q$ координатаси бўйича дифференциал эгри чизиклардан кўриниб турибдики, титрлаш эгрлари босқичли тузилишга эга бўлиб, ўрганилган лигандларнинг полифункционаллигидан далолат беради. Эритма pH катталигининг қўшилган ишқор миқдорига боғлиқлигини акс эттирувчи титрлаш эгриси лигандларнинг лиганд сифатида максимал сиғимини 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 титрлаш усулида ҳисобланган нейтралланиш даражаси.

α катталик хелатли полимер лиганд фазасидаги ҳар бир гуруҳнинг статик сиғимидан келиб чиқиб, ҳамма босқич учун қўшилган $NaOH$ 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 сиғими.

α нинг топилган қиймати ва унга мос pH бўйича $pH = f(\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha})$

боғлиқлик графиги чизилди (3-илова, 23-26-расмлар).

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

Гендерсон-Гассельбах тенгламасига мувофиқ эритманинг pH қиймати $f(lg \frac{\alpha}{1-\alpha})$ нинг чизиқли функцияси ҳисобланади, тўғри чизиқли оғманинг бурчак тангенсига 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 [126; 128-б.] адабиёт бўйича ўтказилди.

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

3.21-жадвал.

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

pK_n	pK_d	Титрланган гуруҳ
pK_1	3,23	дитиофосфогуруҳ протони
pK_2	9,76	Аминогуруҳ

3.24-жадвал

Синтез қилинган координацион бирикмаларнинг концентрацион барқарорлик доимийликларини аниқлаш натижалари

Металл	pH	$[M]$, мкг/мл	$[ML_n]$, мкг/мл	$[LH]$, мкг/мл	$lg[LH]$	$[L]$, мкг/мл	$lg[L]$	$K_{\text{барк}}$ $n=1$	$lgK_{\text{барк}}$
Cu (II)	4,2-4,7	0,0009	0,0088	0,0046	-2,33	$2,75 \cdot 10^{-10}$	-9,56	$3,55 \cdot 10^{10}$	10,55

Полифункционал полимер лигандлар металл ионлари билан мустаҳкам координацион бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятига эга. Металлар ионларининг хелат ҳосил қилувчи полимер лигандлар функционал гуруҳлари билан комплексларининг барқарорлик доимийликлари комплекс ҳосил бўлишининг муҳим тавсифи бўлишига қарамай, бу жараён кам ўрганилган [153; 2172-2187-б.].

Хелатли бирикмаларни тадқиқ этишнинг спектрофотометрия, полярография, юқори частотали титрлаш каби тадқиқот усуллари эритувчиларда эримайдиган полимер лигандлар 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 металл ионларининг хелатли полимер лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг барқарорлик доимийликларини ҳисоблаш учун тажрибада олинган маълумотлар 3.24–жадвалда келтирилган.

Металлар ионларининг полимер матрицадаги функционал гуруҳлар билан комплекс ҳосил қилиши тегишли мономер органик реагентларга нисбатан кўпроқ энергия сарфланиши билан содир бўлади. Натижада полимер лигандларнинг металл ионлари билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг мустаҳкамлиги мономер координацион бирикмаларга нисбатан камроқ бўлади.

Хулосалар

1. Комплекс ҳосил қилувчи полифункционал полимер лиганд - поли-(ди(3-аза-5,6-диоксогексил)-дитиофосфат) кислотанинг калийли тузи синтез қилинди.

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

3. Полимер лигандда Cu (II) иони 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 металлохелатлар ҳосил бўлади.

4. Лигандлардаги дитиофосфат гуруҳлари Cu (II) иони 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.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. 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.
2. Исмаилов И.И., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Химически активные полимеры и олигомеры. – Ташкент: -Фан, -1993. -232 с.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М. : Химия, 1976. 286 с.
11. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. : Химия, 1970. 336 с.
12. 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.
13. 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 эколог., -2011, -№ 11, -. 64-70.
14. 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.

15. Салдадзе Г.К. Хелатообразующие сорбенты для селективного извлечения меди из растворов / Г.К. Салдадзе, В.Б. Каргман, СИ. Ануфриева, Ю.Н. Лосев // Журн. физ. химии. – М.: -1999. -Т. 73. -№ 7. -С. 1294-1297.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Холбоева А.И. Калий ди-(2-аминоэтокси)-дитиофосфат синтези // академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами, -Термиз, 26-28 апрел, 2017, -378-б.
21. 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.
22. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. -М.: Наука, 1984. -173 с.
- 23.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.
- 24.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 физическая химия, -Курск, 2011. - 157 с.
- 25.Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
- 26.Бердиева М.И., Туробжонов С.М., Назирова Р.А. Исследование термической устойчивости синтезированных ионитов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2016. № 8(26). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3479>
- 27.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.
- 28.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.
- 29.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.

30. 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.
31. 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>
32. Алимарин И.П., Родионова Т.В., Иванов В.М. Экстракция тио- и дитиокислотами фосфора // Успехи химии, -1989, -Т. 48, -Вып. 9, -с. 1500-1527.
33. Мясоедова Г.В., Елисеева О.П., Саввин С.Б. Хелатные сорбенты в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1971. -Т. 26. -№ 11. - С. 2172-2187.
34. Зеленин К.Н. Гидразин // Соросовский образовательный журнал, - №5, -1998, -с. 59-65
35. 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. — 583 с.