

**Impact Factor:**

ISRA (India) = 6.317  
 ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
 GIF (Australia) = 0.564  
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
 ПИИИ (Russia) = 3.939  
 ESJI (KZ) = 9.035  
 SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
 PIF (India) = 1.940  
 IBI (India) = 4.260  
 OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal  
**Theoretical & Applied Science**

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2021 Issue: 11 Volume: 103

Published: 12.11.2021 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



**Sherzod Abduzarovich Kasimov**

Termez State University

Associate Professor of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry,  
 190111, Republic of Uzbekistan, Termez, Barkamol Avlod str., 43.

[sh\\_kasimov@rambler.ru](mailto:sh_kasimov@rambler.ru)

**Khayit Khudainazarovich Turaev**

Termez State University

Doctor of Chemistry, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry

[hhturaev@rambler.ru](mailto:hhturaev@rambler.ru)

**Azizbek Bakhrom ugli Mardonov**

Termez State University

student

## RESEARCH OF SORPTION PROPERTIES OF COVALENTLY IMMOBILIZED NITROGEN- AND SULFUR-CONTAINING LIGAND AND COORDINATION COMPOUNDS OF CERTAIN D-METALS

**Abstract:** This article studies the sorption properties of the ligand obtained on the basis of covalent attachment of O, O-di- (2-aminoethyl) -dithiophosphate potassium on a urea-formaldehyde matrix, in particular, complexing properties with ions of copper, zinc, cadmium and silver. The structure of the synthesized covalently immobilized ligand was determined by IR spectroscopy and thermal analysis. The results obtained showed that the synthesized immobilized ligand has a high sorption capacity for copper, zinc, cadmium and silver ions in weakly acidic solutions.

**Key words:** immobilized ligand, in situ method, O, O-di- (2-aminoethyl) -dithiophosphate potassium, coordination compound, copper (II), zinc (II), cadmium (II) and silver (I).

**Language:** Russian

**Citation:** Kasimov, Sh. A., Turaev, Kh. Kh., & Mardonov, A. B. (2021). Research of sorption properties of covalently immobilized nitrogen- and sulfur-containing ligand and coordination compounds of certain d-metals. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 11 (103), 444-449.

**Soi:** <http://s-o-i.org/1.1/TAS-11-103-44> **Doi:** <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2021.11.103.44>

**Scopus ASCC:** 1604.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННОГО АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА И КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ D-МЕТАЛЛОВ

**Аннотация:** В данной статье изучены сорбционные свойства лиганда полученного на основе ковалентного закрепления O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на карбамидоформальдегидной матрице, в частности комплексобразующих свойств с ионами меди, цинка, кадмия и серебра. Структура синтезированного ковалентно иммобилизованного лиганда определена методами ИК-спектроскопии и термического анализа. Полученные результаты показали, что синтезированный иммобилизованный лиганд обладает высокой сорбционной ёмкостью к ионами меди, цинка, кадмия и серебра в слабокислотных растворах.

**Ключевые слова:** иммобилизованный лиганд, способ in situ, O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат калия, координационное соединение, медь (II), цинк (II), кадмий (II) и серебро (I).

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
ПИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 9.035  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

### Введение

Синтез новых ковалентно иммобилизованных лигандов, разделение с их помощью переходных металлов из растворов комплексообразующими сорбционными методами, изучение состава, строения, физико-химических свойств координационных соединений, образующихся в процессе сорбции, является одной из основных задач неорганической химии.

В литературе приведены синтез нового комплекса основания Шиффа с медью (II) который иммобилизован на диоксиде кремния и использован для синтеза производных 1,2,3-триазола в качестве катализатора [1]. Также изучен процесс комплексообразования в матрицах с иммобилизованным желатином  $Cu_2[(Fe(CN)_6)]$  в контакте с водными растворами дитиооксамида и этанала при  $pH > 10$ . С помощью шаблона было показано, что в этих конкретных условиях происходит синтез с образованием хелата Cu (II) с тетраденатным (N, N, S, S) -лигандом (2,8-дитио-3,7-диаза-4,6-диметил-5-оксанонандитиоамид-1,9) с соотношением металл: лиганд 1: 1 [2].

Микро/нано силикагель функционализирован пиридинилтиоэфирным фрагментом и была исследована возможная координационная химия железа (II) на поверхности функционализированных материалов и каталитические свойства при каталитическом разложении 1,2-дигидроксибензола (катехола) перекисью водорода [3]. Также разработан способ изготовления чувствительных элементов для оптических сенсоров на основе прессованных мембран толщиной 250 мкм из оптически прозрачного полистирола. Способ сборки реагентов на поверхности матрицы включает последовательно выполняемые нитрование, восстановление, диазотирование и азосочетание с органическими реагентами класса моноазохромотроповой кислоты. Оптические свойства иммобилизованных реагентов и образуемых ими комплексов с ионами металлов практически аналогичны соединениям, образуемым в растворах [4].

Получен сорбент поликонденсацией карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты, а также изучены его сорбционные свойства [5], функционализирована поверхность целлюлозы тиосемикарбазидными группами [6], синтезированы иммобилизованные металлокомплексы некоторых d и f элементов с гетарилформазанами [7], изучено концентрирование Cu (II), Co (II), Ni (II) и Cd (II) на силикагеле с ковалентно иммобилизованной азогидразонной группой [8], определены сорбционные характеристики по ионам Co (II), Cd

(II), Ni (II), Cu (II) и Zn (II) на силикагеле с ковалентно-иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [9], сорбционно-фотометрическое определены ионов кобальта с помощью иммобилизованного реагента 4-амил-2-нитрозо-1-нафтола [10]. Предложен сорбент для концентрирования лантана из проб воды большого объема Сорбент устойчив в динамических условиях и основан на сверхшхитом полистироле, модифицированном 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном [11].

Изучены сорбционные свойства волокнистых сорбентов новых типов, модифицированных гидроксиламином, этилендиамином или гексаметилендиамином. Показана возможность их использования для иммобилизации 1- (2-пиридилазо) -2-оксинафталин-3,6-дисульфоновата динатрия и найдены оптимальные условия для определения железа (III) в воде [11]. Исследована возможность высокочувствительного сорбционно-спектрометрического определения Th (IV) и U (VI) в присутствии друг друга на твердой фазе волокнистых анионообменных материалов с арсеназо M и арсеназо III. В качестве твердой фазы использовалось полиакрилонитрильное волокно с теплообменником АН-31, АНКБ-50 или ЭДЭ-10П. Показано, что исследованные системы позволяют селективно определять торий в присутствии одно- или двухкратного количества урана [13]. Определены оптимальные условия для обнаружения иона тяжелого металла свинца (II) с использованием недавно синтезированного сорбента PPA 1, иммобилизованного с помощью сульфарсазенового реагента; в качестве сорбентов выбраны сорбенты ППА-1 и СМА-1 [14]. Предложен металл-хелатный подход к удалению фторхинолонов из водных растворов, используя их способность связывать сильно двухвалентные и трехвалентные ионы металлов, иммобилизованные в полимерной матрице. Металлоаффинные сорбенты для поглощения ципрофлоксацина были изготовлены путем хелатирования ионов Cu (II), Al (III) и Fe (III) сверхмакропористым криогелем производного карбоксиалкил хитозана (N- (2-карбоксиэтил) хитозан, СЕС) перекрестно связаны с гексаметилендиизоцианатом в водной среде [15].

Новый сорбент на силикагеле, 5-аминоизофталогидразид с иммобилизацией на силикагеле ( $SiO_2$ -APH), был получен конденсацией 3-хлорпропил-функционализированного силикагеля с 5-аминоизофталогидразидом (APH), полученным из диметил-5-аминоизофтала, в качестве исходного материала и использован для разделения и концентрирования металлов Cu, Zn и Pb в пробах воды с использованием пламенной

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 9.035  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

атомно-абсорбционной спектрометрии (FAAS) [16].

Хелатообразующие иммобилизованные лиганды широко используются для концентрирования и разделения микроэлементов. Дальнейшее развитие их применения связано с высокой селективностью и эффективным эффектом концентрации ионов элементов из растворов сложного химического состава. Использование иммобилизованных лигандов, обладающих высокой селективностью по отношению к ионам цветных металлов, является одним из перспективных направлений в практике очистки сточных вод.

### Цель и методы исследования.

Целью исследования является исследование сорбционных свойств полученного иммобилизованного лиганда, на основе ковалентного закрепления способом *in situ* O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на карбамидоформальдегидной матрице.

ИК- спектроскопические исследования иммобилизованного лиганда проводили на инфракрасном ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , разрешение 4  $\text{cm}^{-1}$ ), порошкообразным методом. Сорбционных свойств иммобилизованного лиганда изучены методом потенциометрическим титрованием. Эксперименты проводилось с помощью pH-метра Vante210 Benchtop pH Meter (Китай, 2020). Цифровой стационарный pH-метр Vante210 с

электродом 3-в-1, диапазон измерения pH от -1.00 до 15.00pH (с точностью  $\pm 0.01\text{pH}$ , дискретность 0.01ph), диапазон mV от 1000 до 1000mV (с точностью  $\pm 1\text{mV}$ , дискретность 1mV), диапазон измерения температуры 0~105 оС (с точностью  $\pm 1$  оС, дискретность 0.1°C). ИК спектроскопические и потенциометрические исследования проводили в анализаторах в Ташкентском научно исследовательском институте химической технологии.

### Результаты и обсуждение.

Для синтеза иммобилизованного лиганда на основе ковалентного закрепления способом *in situ* O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на карбамидоформальдегидной матрице процесс ковалентной иммобилизации O,O-ди-(2-аминоэтила)-дитиофосфата калия с карбамидоформальдегидной смолой проводили в мольных соотношениях 1:2 исходных веществ при температуре 90°C, продолжительность реакции составляла 1 ч. По результатам элементного анализа – найдено: С – 29,16%, Н - 4,98%, N – 16,55%, О – 13,82%, Р – 9,46%, S – 18,93%; вычислено: С – 29,03%, Н - 4,84%, N – 16,29%, О – 14,2%, Р – 9,15%, S – 18,31%. ( $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4\text{K}_2$ )<sub>n</sub>, n=50-70. ИК-спектр:  $\nu(\text{NH})$  3296  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$  2917  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{CN})$  1628  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  1474  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_s(\text{CH}_2)$  1370  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$  1170  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{POC})$  1029  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-C})$  895  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-O})$  728  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=S})$  684  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-S-})$  468  $\text{cm}^{-1}$  (рис.1., табл.).

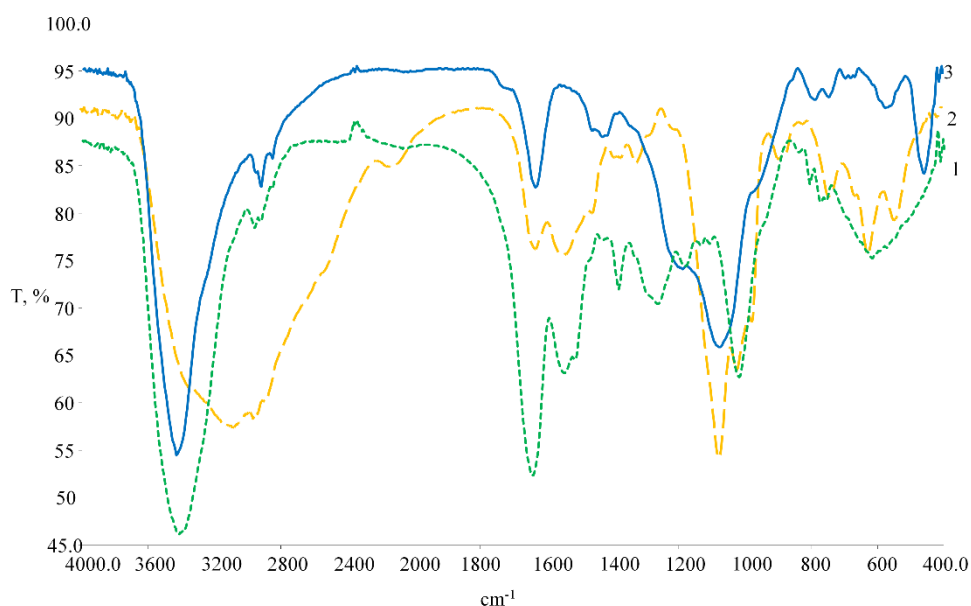


Рис.1. ИК-спектры карбамидформальдегидной матрицы (1), ди-(2-аминоэтил) дитиофосфата калия (2) и сорбента (3) на их основе.

**Impact Factor:**

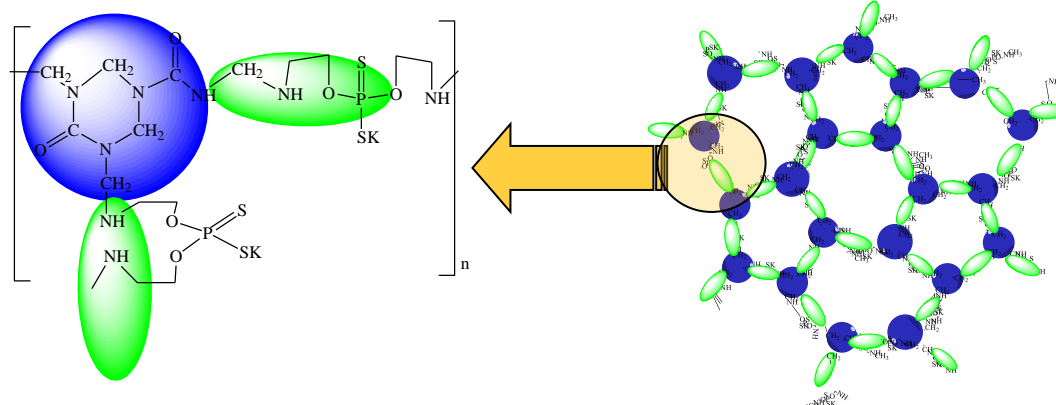
<b>SIRA (India)</b> = 6.317	<b>SIS (USA)</b> = 0.912	<b>ICV (Poland)</b> = 6.630
<b>ISI (Dubai, UAE)</b> = 1.582	<b>РИИЦ (Russia)</b> = 3.939	<b>PIF (India)</b> = 1.940
<b>GIF (Australia)</b> = 0.564	<b>ESJI (KZ)</b> = 9.035	<b>IBI (India)</b> = 4.260
<b>JIF</b> = 1.500	<b>SJIF (Morocco)</b> = 7.184	<b>OAJI (USA)</b> = 0.350

**Таблица 1. Частоты поглощения в ИК-спектрах лиганда L и его координационных соединений с ионами Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ag (I), см<sup>-1</sup>**

Ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфат калия	Частоты поглощения, см <sup>-1</sup>					Характеристики частоты поглощения
	L	L+ Cu (II)	L+ Zn (II)	L+ Cd (II)	L+ Ag (I)	
3084	3296	3308	3298	3307	3311	$\nu(\text{NH})$
2952	2917	2923	2925	2918	2921	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1628	1628	1603	1607	1601	1598	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CN})$
1457	1474	1471	1473	1468	1476	$\delta_{as}(\text{CH}_2)$
1367	1370	1382	1375	1377	1372	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1074	1170	1128	1153	1135	1147	$\nu(\text{C-O})$
973	1029	1035	1027	1033	1039	$\nu(\text{POC})$
895	895	893	897	892	890	$\nu(\text{C-C})$
743	728	752	743	751	762	$\nu(\text{P-O})$
625	684	653	661	657	644	$\nu(\text{P=S})$
545	468	445	456	443	435	$\nu(\text{P-S-})$

Структуры образовавшегося лиганда, синтезированного на основе ковалентного закрепления O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата

калия на карбамидоформальдегидной матрице, предлагаются следующим образом.



**Рис.2. Модель ковалентного закрепления O,O-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на карбамидоформальдегидной матрице.**

Изучено комплексообразование ионов металлов с полученным макролигандом. Для этого приготовили 250 мл 0,1 н раствора нитратных и хлоридных солей соответствующих металлов, из

которых 10 мл поместили в стеклянную ампулу, добавили 0,03 г макролиганда и оставили на 2 часа.

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	ПИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

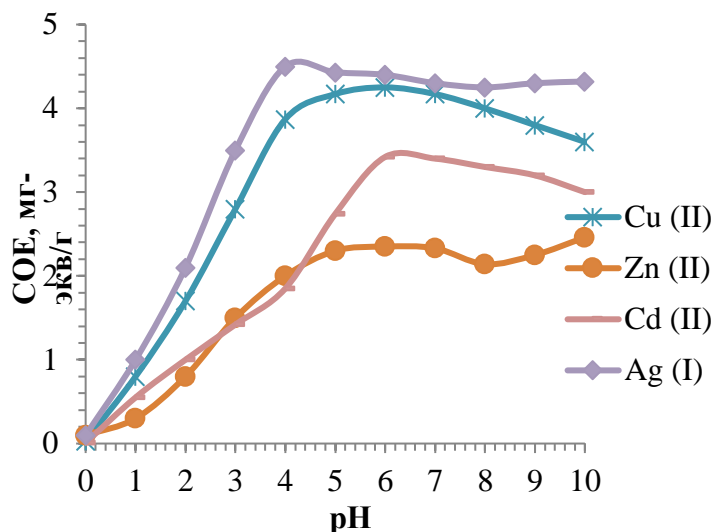


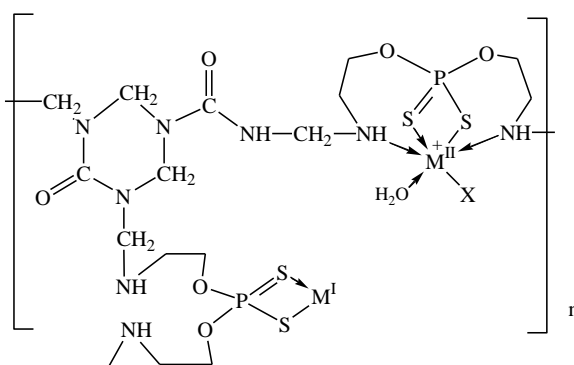
Рис.3. Зависимость сорбции некоторых d-металлов с лигандом L от pH среды ( $C_{Me}=0,1$  н,  $m_{сорб}=0,03$  г,  $\tau=2$  с,  $V=10$  мл).

Согласно результатам исследования сорбции металлов лигандом L, статическая обменная емкость лиганда (мг-экв/г) при оптимальной pH среды составляет (рис.3.):

- Cu (II) – 4,25 (pH=6);
- Cd (II) – 3,42 (pH=6);
- Zn (II) - 2,3 (pH=6);
- Ag (I) – 4,5 (pH=4).

Как видно из графика на рисунке 3, в этом лиганде степень сорбции ионов металлов превышает максимум в диапазоне от pH = 4 до pH = 7 от pH среды раствора. Группы P = S и P-S-H, содержащиеся в молекуле L лиганда, образуют

координационные связи с атомами металлов. В этом случае группа S-H подвергается депротонированию (атом H имеет эффективный заряд 1,209 эВ), и атом серы образует связь с атомом металла. Металл ионов может связываться с комплексообразующим агентом лиганда L через его атомы серы с образованием внутреннего комплекса хелатного типа. Эти теоретические выводы проверены на основе анализа ИК-спектров полученных комплексных соединений. На основании данных ИК-спектров строение комплексных соединений, образующихся в результате сорбции, имеет следующий вид:



Где,  $M^{II}$ -Cu (II), Zn (II), Cd (II),  $M^I$ -Ag (I), X-Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### Выводы.

Таким образом, изучены структура и сорбционных свойств полученного ковалентно иммобилизованного лиганда, на основе ковалентного закрепления способом *in situ* О,О-ди-(2-аминоэтил)-дитиофосфата калия на

карбамидаформальдегидной матрице, обладающей высокими комплексообразующими свойствами к катионам меди, цинка, кадмия и серебра. Определена сорбционная емкость лиганда к меди, цинку, кадмию и серебру в статическом режиме. Предложена структура комплексных соединений, полученных сорбционным способом.



## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
PIHII (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 9.035  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

## References:

- Zarenezhad, E., Esmailzadeh, S., Behrouz, S., & Emami, L. (2021). Copper Schiff base complex as a new immobilized heterogeneous catalyst: experimental, theoretical, biological and docking study. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(2), 283-295. doi:10.1007/s13738-020-02024-8.
- Mikhailov, O. V. (2002). Mild Template Synthesis of (2, 8-Dithio-3, 7-diaza-4, 6-dimethyl-5-oxanonanedithioamido-1, 9) copper (II) in Cu 2 [Fe (CN) 6] Gelatin-Immobilized Matrices. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 28(5), 363-368. doi:10.1023/A:1015577402581.
- Jian, L., Zhen-Hong, W., Wei, Z., Wen-Ming, L., Xiao, L., & Xiao-Ming, L. (2013). Iron (II) on Functionalised Micro/Nano Silica Gel: Surface Coordination Chemistry and Catalytic Performance for Degradation of 1, 2-Dihydroxybenzene. *Chinese journal of inorganic chemistry*, 29(10), 2205-2214. doi:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.327.
- Kuznetsov, V. V., & Sheremet'yev, S. V. (2007). Chuvstvitel'nyye elementy opticheskikh sensorov na osnove polistirola s kovalentno immobilizovannymi reagentami. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 62(3), 303-311.
- Ermuratova, N. A., Kasimov, Sh. A., & Turayev, Kh. Kh. (2021). Sintez i issledovaniye khelatoobrazuyushchego sorbenta na osnove karbamida, formal'degida i 2-aminopentandiovoy kisloty. *Universum: tekhnicheskkiye nauki*, 4-4 (85), 71-73.
- Konshina, D. N., Temerdashev, Z. A., Byshkina, E. I., & Konshin, V. V. (2013). Funktsionalizatsiya poverkhnosti tsellyulozy tiosemikarbazidnymi gruppami s tsel'yu sozdaniya sorbenta dlya kontsentrirovaniya i opredeleniya tyazhelykh metallov v vodakh. *Analitika i kontrol'*, 17(4), 393-400.
- Pervova, I. G. (2007). Immobilizovannyye metallokompleksy nekotorykh d i f elementov s getarilformazanami: sintez, stroyeniye i svoystva: dis. Doktora khimicheskikh nauk: 02.00.02. (p.288). Yekaterinburg.
- Temerdashev, Z. A., Konshina, D. N., Danilova, A. V., & Konshin, V. V. (2015). Kontsentrirovaniye Cu (II), Co (II), Ni (II) i Cd (II) na silikagele s kovalentno immobilizovannoy azogidrazonnoy gruppoy i ikh opredeleniye na ob'yektakh okruzhayushchey sredy. *Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse*, (7), 13-17.
- Open'ko, V. V., Konshina, D. N., Temerdashev, Z. A., & Konshin, V. V. (2014). Izucheniye sorbtsii Co (II), Cd (II), Ni (II), Cu (II) i Zn (II) na silikagele s kovalentno-immobilizovannym 1-(2-piridilazo)-2-naftolom. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 57(10), 57-61.
- Inatova, M. S., Smanova, Z. A., Nurmukhamadov, Zh., & Gafurov, A. A. (2016). Corbtsionno-fotometricheskoye opredeleniye ionov kobal'ta s pomoshch'yu immobilizovannogo reagenta 4-amil-2-nitrozol-1-naftola. *European research*, 8 (19).
- Arkhipova, A. A., Tsyshin, G. I. Y., Statkus, M. A., Bol'shov, M. A., Seregina, I. F., & Zolotov, Y. A. (2016). Sorbents with non-covalently immobilized  $\beta$ -diketones for preconcentration of rare earth elements. *Talanta*, 161, 497-502.
- Smanova, Z. A., Gafurova, D. A., & Savchikov, A. V. (2011). Disodium 1-(2-pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3, 6-disulfonate: An immobilized reagent for iron (III) determination. *Russian Journal of General chemistry*, 81(4), 739-742.
- Shvoeva, O. P., Dedkova, V. P., & Savvin, S. B. (2007). Sorption and complexation of uranium (VI) and thorium (IV) with reagents arsenazo III and arsenazo M on fibrous filled sorbents. *Journal of Analytical Chemistry*, 62(10), 935-939.
- Ermatova, O. A., Bobomurodova, M. S., Smanova, Z. A., Gofurova, D. A., & Shahidova, D. N. (2021). Development of a Sorption-spectroscopic Method for the Determination of Lead Ions by Immobilized Sulfarsarsen. *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, 596-604.
- Privar, Y., Shashura, D., Pestov, A., Modin, E., Baklykov, A., Marinin, D., & Bratskaya, S. (2019). Metal-chelate sorbents based on carboxyalkylchitosans: Ciprofloxacin uptake by Cu (II) and Al (III)-chelated cryogels of N-(2-carboxyethyl) chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 131, 806-811.
- Aydin, F., Çakmak, R., Levent, A., & Soylyak, M. (2020). Silica Gel-Immobilized 5-aminoisophthalohydrazide: A novel sorbent for solid phase extraction of Cu, Zn and Pb from natural water samples. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(4), e5481.