

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И БРОМКРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРОВОГО

М.Ж. Абдувалиева, Н.А. Эрмуратова, Х.Х. Тураев, К.Н. Корнилов, Ш.А. Касимов

Мукаддам Жуманазаровна Абдувалиева (ORCID -0000-0002-4915-2895)

Кафедра химической технологии, Термезский инженерно-технологический институт, ул. И. Каримова, 288А, Термез, Узбекистан, 190100

E-mail: muqaddamabduvaliyeva@gmail.com

Нилуфар Абдусаматовна Эрмуратова (ORCID 0000-0001-9084-9689)

Кафедра химии и экологии, Термезский инженерно-технологический институт, ул. И. Каримова, 288А, Термез, Узбекистан, 190100

E-mail: nilufarermuratova83@gmail.com

Хайит Худойназарович Тураев (ORCID 0000-0002-0627-5449)

Кафедра аналитической химии, Термезский государственный университет, ул. Баркамол авлод, 43, Термез, Узбекистан, 190111

E-mail: hhturaev@rambler.ru

Кирилл Николаевич Корнилов (ORCID 0000-0003-4192-9484)\*

Кафедра химии и экотоксикологии, Российский биотехнологический университет, Волоколамское шоссе, 11, Москва, Российская Федерация, 125080

E-mail: kornilovkn@mgupp.ru\*

Шерзод Абдузаирович Касимов (ORCID 0000-0002-1450-8687)

Кафедра неорганической химии, Термезский государственный университет, ул. Баркамол авлод, 43, Термез, Узбекистан, 190111

E-mail: qosimovsh@tersu.uz

*Целью представленного исследования является изучение условий синтеза комплексобразующего сорбента (полимерной ионообменной смолы, полиамфолита), полученного путем поликонденсации карбамида (мочевины), формальдегида и красителя бромкрезолового пурпурового. Были изучены обменные свойства данного сорбента по отношению к ионам некоторых d-элементов. В результате исследований определен уровень сорбции ионов металлов полиамфолитом. Установлено, что полиамфолит, полученный при соотношении мочевины, формальдегида и бромкрезолового пурпурового 2:5:0,2, обладает наилучшей адсорбционной способностью. Термическую стабильность полученного сорбента определяли по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) при нагреве до температуры 600 °С методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На кривой ДТА сорбента зафиксирован один эндотермический пик. Полимер представляет собой стабильное соединение до 225 °С, при больших температурах происходит термическое разложение. Состав и строение приповерхностных слоев синтезированного МФБК изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Изображения образцов были получены при увеличениях в 100, 200, 500 и 1000 раз. Методом ИК-спектроскопии определено строение синтезированного сорбента и его комплексов с ионами Со(II) и Си(II). ИК спектры комплексных соединений с ионами кобальта (II) и меди (II) сравнивали со спектрами индивидуального сорбента. Определены сдвиги в полосах ИК спектра сорбента, поглотившего ионы металлов. Соответственно, частоты валентных колебаний ароматического кольца соответствуют областям: 1502 см<sup>-1</sup> - индивидуальный сорбент, 1519 см<sup>-1</sup> - комплекс с ионами Со<sup>2+</sup>, 1539 см<sup>-1</sup> – комплекс с ионами Си<sup>2+</sup>. На основании физико-химических свойств сорбента МФБК предложена его формула и уравнения реакций синтеза и комплексобразования.*

**Ключевые слова:** сорбент, карбамид, формальдегид, бромкрезоловый пурпурный, статическая обменная емкость, термоанализ, термостабильность, сканирующий электронный микроскоп, ИК спектр, частота колебаний

## SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF A COMPLEXING SORBENT BASED ON CARBAMIDE, FORMALDEHYDE AND BROMCRESOL PURPLE

M.Zh. Abduvalieva, N.A. Ermuratova, Kh.Kh. Turaev, K.N. Kornilov, Sh.A. Kasimov

Mukaddam Zh. Abduvalieva (ORCID 0000-0002-4915-2895)

Department of Chemical Technology, Termez Engineering Technology Institute, Islam Karimov st., 228a, Termez, 190111, Uzbekistan

E-mail: muqaddamabduvaliyeva@gmail.com

Nilufar A. Ermuratova (ORCID 0000-0001-9084-9689)

Department of Chemistry and Ecology, Termez Engineering Technology Institute, Islam Karimov st., 228a, Termez, 190111, Uzbekistan

E-mail: nilufarermuratova83@gmail.com

Khayit Kh. Turaev (ORCID 0000-0002-0627-5449)

Department of Analytical Chemistry, Termez State University, Barkamol avlod st., 43, Termez, 190111, Uzbekistan

E-mail: hhturaev@rambler.ru

Kirill N. Kornilov (ORCID 0000-0003-4192-9484)\*

Department of Chemistry and Ecotoxicology, Russian Biotechnological University, Volokolamskoe shosse, 11, Moscow, 125080, Russia

E-mail: kornilovkn@mgup.ru\*

Sherzod A. Kasimov (ORCID 0000-0002-1450-8687)

Department of Inorganic Chemistry, Termez State University, Barkamol avlod st., 43, Termez, 190111, Uzbekistan

E-mail: qosimovsh@tersu.uz

*The purpose of the present study is to study the conditions for the synthesis of a complexing sorbent (polymeric ion-exchange resin, polyampholyte) obtained by polycondensation of carbamide (urea), formaldehyde and bromcresol purple dye, which has the abbreviated name CFBP. The exchange properties of this sorbent with respect to ions of some d-elements were studied. As a result of the research, the level of sorption of metals by polyampholyte was determined. It was determined that the optimal ratio of urea, formaldehyde and bromcresol purple during the synthesis is 2:5:0.2, because polyampholyte, obtained precisely with this ratio of reagents, has the highest adsorption capacity. The thermal stability of the resulting sorbent was determined from the results of thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) when heated to a temperature of 600 °C by differential scanning calorimetry. Based on the results obtained, one endothermic peak of the CFBP sorbent is formed, and the polymer is a stable compound up to 225 °C, and with an increase in temperature from 225 °C, thermal decomposition of some functional groups in the substance occurs. The composition and structure of the near-surface layers of the synthesized CFBP were studied using a scanning electron microscope (SEM). Sample images were taken at 100, 200, 500 and 1000 times magnifications. The structure of the synthesized sorbent and its complexes with Co (II) and Cu (II) ions was determined by IR spectroscopy. The IR spectra of complex compounds with cobalt (II) and copper (II) ions were compared with analyzes of the IR spectrum of the resulting sorbent. The shifts in the bands of the IR spectrum of the sorbent that absorbed metal ions were determined. Accordingly, the waves of stretching vibrations of the aromatic ring correspond to the regions: (CFBP) 1502 cm<sup>-1</sup>, (CFBP+Co<sup>2+</sup>) 1519 cm<sup>-1</sup>, (CFBP+Cu<sup>2+</sup>) 1539 cm<sup>-1</sup>. Based on the physicochemical properties of the CFBP sorbent, its formula and the equation for synthesis reactions are proposed.*

**Key words:** sorbent, carbamide, formaldehyde, bromcresol, static exchange capacity, thermoanalysis, thermal stability, scanning electron microscope, IR spectrum, vibration frequency

**Для цитирования:**

Абдувалиева М.Ж., Эрмуратова Н.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Касимов Ш.А. Синтез и исследование свойств комплексообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и бромкрезолового пурпурового. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 35–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6949.

**For citation:**

Abduvalieva M.Zh., Ermuratova N.A., Turaev Kh.Kh., Kornilov K.N., Kasimov Sh.A. Synthesis and study of the properties of a complexing sorbent based on carbamide, formaldehyde and bromcresol purple. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 35–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6949.

## ВВЕДЕНИЕ

В различных технологических процессах химической промышленности, в том числе при очистке сточных и поверхностных вод от ионов тяжелых металлов, а также при выделении редких элементов из сложных растворов, технологических смесей, очень широко применяются ионообменные смолы [1]. Ежегодное увеличение спроса на ионообменные смолы на мировом рынке связано с нехваткой чистой воды в мире, урбанизацией, индустриализацией и другими факторами. За последние годы достигнуты значительные успехи в области получения ионообменных материалов (полиамфолитов), однако многие из них, особенно поликонденсационного типа, все еще не удовлетворяют потребностей по доступности, эффективности, сорбционной и селективной способности, что приводит к необходимости синтеза новых ионообменных полимеров [2]. Поэтому разработке новых полиамфолитов и совершенствованию процессов их получения уделяется большое внимание во всем мире [3]. Масштабное применение ионообменных материалов в различных областях промышленного производства стимулирует дальнейшее развитие и совершенствование процессов их получения [4].

В современных технологиях очистки сточных вод широко применяют хелатообразующие полимерные сорбенты [5]. Самыми перспективными материалами для синтеза таких сорбентов (полиамфолитов) в настоящее время считаются: мочевины, формальдегид, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [6], 2,4-динитрофенилгидразин [7], натриевая соль фенолсульфопфталеиновой кислоты [8], 2-аминопентандиовая (глутаминовая) кислота [9], дитизон [10].

В настоящее время к проблеме очистки воды от ионов тяжелых металлов добавилась проблема очистки от микропластика [11].

Исследования, проводимые на кафедре Химии и экотоксикологии Российского биотехнологического университета, установили, что микро- и наночастицы пластика отчетливо обнаруживаются в самых разных природных объектах и пищевых средах: в воде [12], растительных маслах при их хранении [13] и даже активно выделяются из пирамидальных пакетиков для чая при заваривании [14].

Таким образом, очевидно, что вопрос разработки адсорбентов, способных поглощать ионы тяжелых металлов, и микропластика, является очень важным для всего человечества.

В результате совместных исследований, начатых нами ранее [15], в работе [16] уже был получен полиамфолит-сорбент, синтезируемый реакцией поликонденсации мочевины, формальдегида и аминокислоты (МФА). Изучено влияние pH среды и температуры на синтез МФА, исследованы его ИК спектры, проведен элементный анализ синтезированных комплексов, а структура поверхности исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Полиамфолит, полученный путем поликонденсации орто-аминобензойной кислоты и эпоксициклической смолы, содержащей фрагменты Бисфенола А, совсем недавно получен и исследован нами в работе [17].

Таким образом, целью данного исследования является изучение сорбционных свойств нового сорбента-полиамфолита (МФБК), полученного путем поликонденсации из мочевиноформальдегидной смолы и бромкрезолового пурпурного.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения реакции поликонденсации реагенты брались в различных мольных соотношениях. Статическая обменная емкость полученных сорбентов определялась по ГОСТ 20255.1-89.

Термоаналитические исследования проводились на анализаторе Netzsch STA 409 PG (Германия) в алюминиевых тиглях в инертной атмосфере

азота при скорости потока азота 50 мл/мин. Датчиком температуры служила термопара К-типа (серебро Low RG). Диапазон измерения температуры составил 25-370 °С, скорость нагрева 5 град/мин. Объем проб на одно измерение 5-10 мг.

ИК-спектроскопические исследования проводили на приборе IR Fourier IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) (диапазон 4000-400 см<sup>-1</sup>, разрешение 4 см<sup>-1</sup>).

Микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) - MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350.

Изучена сорбция ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> на синтезированном комплексобразующем сорбенте. Для этого 0,5 г ионитовой массы погружали в 10 мл дистиллированной воды на 1 ч. Затем набухший ионит помещали в раствор, в котором присутствовал ион с концентрацией 0,5 н, перемешивали на термостатированной водяной бане в течение 4 ч, после чего ионит отделяли от раствора. Концентрации поглощаемых ионов в пост-адсорбционных растворах определяли по разности оптической плотности спектрофотометрическим методом (для ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) и комплексометрическим методом (для ионов Cd<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>).

Спектрофотометрический метод анализа был осуществлен с помощью прибора EMC-30PC-UV Spectrofotometer.

Статическая обменная емкость (COE) сорбента определена по ГОСТ 20255.1-89 «Иониты. Методы определения статической обменной емкости», по аналогии с работой [6].

*Получение полимера на основе мочевины, формальдегида и красителя бромкрезолового пурпурного (МФБК).*

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, добавляли 12 г (0,2 моль) мочевины, предварительно растворенной в 40 мл (0,5 моль) формалина, и доводили смесь до 40 °С при перемешивании. После этого по каплям добавляли 7 г (0,01 моль) спиртового раствора бромкрезолового пурпурного и нагревали реакционную смесь до 90-95 °С при постоянном перемешивании. В результате через 1-1,5 ч образовывалась смолистая масса красного цвета. Полученную массу вылили в фарфоровую чашу и высушили в печи при 80-85 °С в течение 24 ч. Высушенный полимер растирали в ступке, и промывали сначала 5%-ным раствором NaOH, а затем несколько раз дистиллированной водой до

нейтральной реакции. В результате получили твердое пористое соединение темно-красного цвета. Выход реакции составляет 89,6%.

Реакцию поликонденсации проводили и при других мольных соотношениях реагентов (мочевина, формальдегид и бромкрезоловый пурпурный): 2:5:0,2 и 2:5:0,3.

Полиамфолиты представляют собой полимерные вещества, которые одновременно содержат в своем составе как анионные, так и катионные группы, которые в зависимости от pH среды могут сорбировать катионы и анионы [18, 19], однако нас в первую очередь интересует адсорбция ионов тяжелых металлов. Поэтому далее мы провели получение металлокомплексов на основе полиамфолита МФБК.

*Получение комплексных соединений на основе МФБК и переходных металлов (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>).*

Для изучения сорбции ионообменником МФБК переходных d-металлов III периода (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) были проведены реакции комплексообразования. С этой целью готовились растворы хлоридов указанных металлов в воде, концентрацией 0,1 экв/л и объемом 10 мл. Далее к каждому раствору добавляли по 0,5 г твердого сорбента МФБК. Сорбент выдерживали в растворе 4 ч, чтобы металл сорбировался. При этом наблюдалось изменение цвета раствора и самого сорбента за счет перехода ионов металла в адсорбированное состояние.

Далее комплекс сорбента с металлом отделялся от раствора. В результате была получена разноцветная набухшая твердая масса, которая затем высушивалась в сушильном шкафу при комнатной температуре.

Чтобы определить адсорбционную способность (статическую обменную емкость) по отношению к тому или иному иону, измеряли концентрацию металлов в растворе до адсорбции (в каждом случае 0,1 н) и после адсорбции по разности оптической плотности спектрофотометрическим методом.

Длина кюветы в каждом измерении составляла 5 см. При этом ион Cu<sup>2+</sup> образует аммиачные комплексы с разбавленным раствором аммиака (темно-синий раствор): длина волны для измерения оптической плотностей 610 нм. Ион Ni<sup>2+</sup> образует комплексы с разбавленным раствором аммиака, (сине-фиолетовый цвет раствора), длина волны для измерения оптической плотности 565 нм. При

определении иона  $\text{Co}^{2+}$  из розового раствора с помощью мурексида образовывался насыщенный желтый раствор (длина волны для измерения 460 нм). Методом комплексонометрии определяли концентрацию ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , как в работе [21], и  $\text{Zn}^{2+}$  [22]. При этом использовали растворы дитизона с комплексоном III.

Статическая обменная емкость (COE) рассчитывается по формуле:

$$\text{COE} = (C_0 - C)/100m,$$

где  $C_0$  – концентрация ионов до адсорбции (в нашем случае 0,1 н),  $C$  – концентрация ионов после адсорбции,  $m$  – насыпная масса адсорбента.

В соответствии с ГОСТ 20255.1-89, за результат измерения Статической Обменной Емкости ионита принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

$$|\text{COE}_1 - \text{COE}_2| < 0,025 \cdot (\text{COE}_1 + \text{COE}_2)/2,$$

где  $\text{COE}_1 - \text{COE}_2$  – результаты параллельных определений статической обменной емкости ионита;

0,025 (2,5%) – значение предела повторяемости, % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований можно заключить, что сорбентом с наилучшей адсорбционной способностью по отношению к d-элементам является МФБК, полученный при мольном соотношении мочевины, формальдегида и бромкрезолового пурпурного 2:5:0,2 (табл. 1):

Таблица 1

Зависимость сорбционных свойств ионита от соотношения реагентов

Table 1. Dependence of the sorption properties of the ion exchanger on the ratio of reagents

| Соотношение карбамид: формальдегид: бромкрезоловый пурпурный, в молях | Статическая обменная емкость по 0,5 н растворам, мэкв/г: |                  |                  |                  |                  |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                                       | $\text{Cu}^{2+}$                                         | $\text{Zn}^{2+}$ | $\text{Ni}^{2+}$ | $\text{Co}^{2+}$ | $\text{Cd}^{2+}$ |
| 2:5:0,1                                                               | 4,0                                                      | 3,4              | 3,8              | 2,6              | 1,5              |
| 2:5:0,2                                                               | 4,1                                                      | 3,8              | 4,0              | 2,8              | 1,9              |
| 2:5:0,3                                                               | 3,9                                                      | 3,6              | 3,8              | 2,7              | 1,6              |

Исходя из предела повторяемости в 2,5%, отличия в значение COE для некоторых ионов (например,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ) можно считать статистически незначимыми, а адсорбционную способность полиамфолитов МФБК с разным соотношением компонентов примерно одинаковой. Однако для  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  значения COE для разных модифи-

каций МФБК отличаются уже на 5-10%. На основании этого мы и можем предположить, что именно МФБК 2:5:0,2 является самым лучшим адсорбентом.

На рис. 1 схематически показан процесс адсорбции ионов полиамфолитом. Здесь же приведена структура полиамфолита МФБК и его Статическая обменная емкость (COE) по отношению к разным ионам (для модификации с соотношением мочевины, формальдегида и бромкрезолового пурпурного 2:5:0,2).

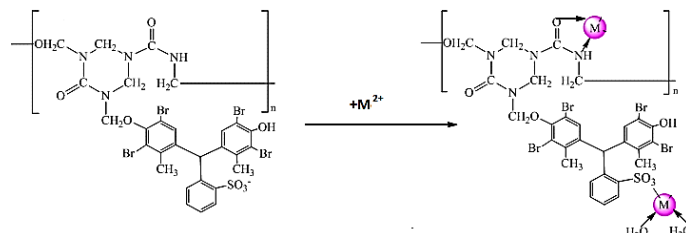


Рис. 1. Сорбция ионов двухвалентных металлов на сорбенте МФБК в статических условиях

Fig. 1. Sorption of divalent metal ions on CFBP sorbent under static conditions

Далее необходимо было исследовать термическую стабильность ионообменной смолы. Это является стандартной процедурой при исследовании свойств подобных соединений [20]. Для этого применяется метод дифференциальной сканирующей калориметрии, который позволяет проанализировать различные экзотермические и эндотермические эффекты, наблюдаемые при изменении массы в результате разрушения структуры соединения при нагревании.

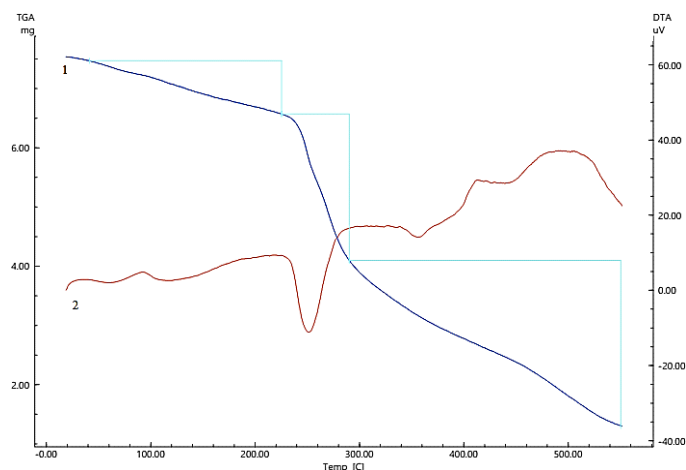


Рис. 2. 1 – термогравиметрическая дериватограмма (ТГА) и 2 – дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТА) МФБК

Fig. 2. (1) thermogravimetric derivatogram (TGA) and (2) differential thermogravimetric analysis (DTA) of CFBP

Анализ термогравиметрической кривой МФБК показывает, что кривая в основном проходит в интервале температур трех интенсивных потерь массы. Первый интервал потери массы проводили при температуре 41-225 °С, при этом наблюдалась потеря массы 0,900 мг, т.е. 12%. 2-й интервал потери массы проводят при температуре 225-

290 °С, при этом потеря массы составляет 2,472 мг, т.е. 33%. 3-й диапазон потери массы соответствует температуре 290-550 °С, и основная величина потери массы составляет 2,793 мг, т.е. 37%. Анализ результатов термического разложения вещества при различных температурах приведен в табл. 2.

Таблица 2

Анализ результатов кривых ТГА и ДТА МФБК  
Table 2. Analysis of the results of TGA and DTA CFBP curves

| № | Температура, °С | Масса разложения, мг (7,54 мг) | Масса разложения, % | Количество потребляемой энергии (μV·с/мг) | Отсчет времени (мин) | Остаточная масса (мг) |
|---|-----------------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 225             | 0,900                          | 12                  | 2,772                                     | 19,04                | 6,649                 |
| 2 | 290             | 2,472                          | 33                  | 7,614                                     | 6,48                 | 4,176                 |
| 3 | 550             | 2,793                          | 37                  | 8,602                                     | 26,35                | 1,384                 |

Как видно из табл. 2, основной процесс разложения происходит в интервале 290-550 °С. Исходя из этого, причина вышеупомянутых потерь массы связана с распадом различных функциональных групп.

При исследовании диаграмм дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА) сорбента МФБК наблюдался один эндотермический эффект в интервале температур 225-291 °С, эндотермический пик соответствует 251 °С.

Элементный состав образцов был проанализирован в ходе микроскопических исследований. Сканирующая электронная микроскопия дает информацию о составе и строении слоев, близких к поверхности, при анализе изображения образца, увеличенного в 1000 раз.

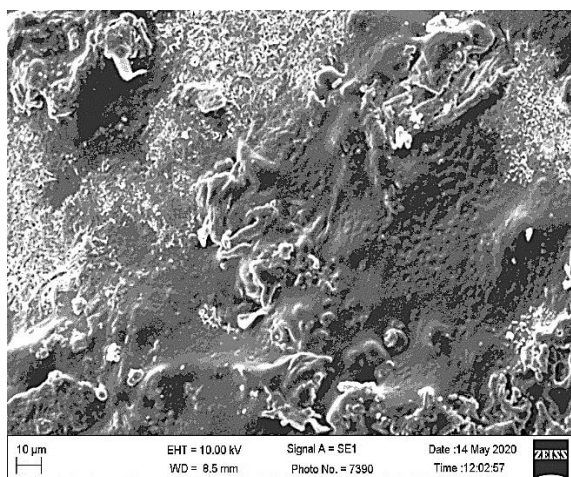


Рис. 3. Сканированное электронно-микроскопическое изображение поверхности ионита МФБК (разрешение в 10 мкм)  
Fig. 3. SEM image of the CFBP ion exchanger surface (10 μm resolution)

СЭМ позволил нам увидеть сходство морфологии сорбента с полиамфолитом, описанным нами ранее [16]. На фотографии видно, что поверхность в основном состоит из неравномерно расположенных зерен и острых краев и имеет некоторое количество пор.

Фотографии, сделанные с разрешением в 10 мкм, показывают, что полученный комплексобразующий сорбент имеет микропористую структуру. Это подтверждает его высокую сорбционную емкость и способность удерживать различные ионы металлов, установленную нами при определении его Статической обменной емкости (табл. 1).

Далее для подтверждения структуры полиамфолита нами был проведен его ИК-спектроскопический анализ. Обнаружены колебания на следующих частотах:

- частота колебаний в диапазоне  $3354\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии линий группы  $\text{-NH}$ ,
- в области  $2954\text{ см}^{-1}$  наблюдаются антисимметричные валентные колебания алифатических метиленовой группы, связанной с атомом N,
- колебания, находящиеся в области  $2364\text{--}2239\text{ см}^{-1}$ , указывали на присутствие групп  $\text{R-C-N-}$
- $\text{C=C}$ -связь внутри бензольного кольца находится на частоте колебаний  $1625\text{ см}^{-1}$ ,
- валентные колебания связи  $\text{C-H}$  появляются в диапазоне  $1018\text{--}1122\text{ см}^{-1}$ ,
- колебания связи  $\text{C-галоген}$ , то есть  $\text{C-Br}$ , где атом углерода находится в ароматическом кольце, можно наблюдать на частоте в  $611\text{ см}^{-1}$  (рис. 3).

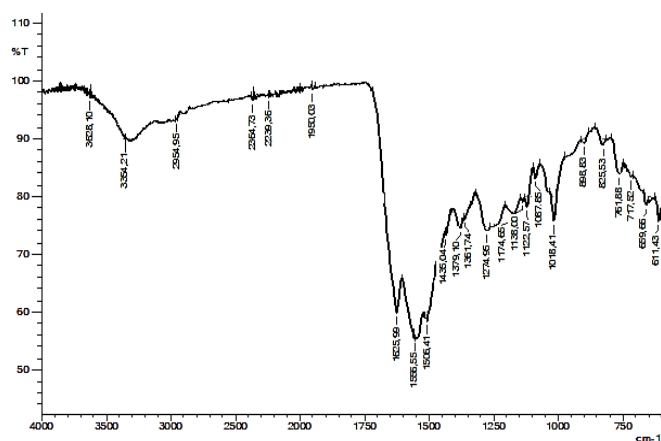
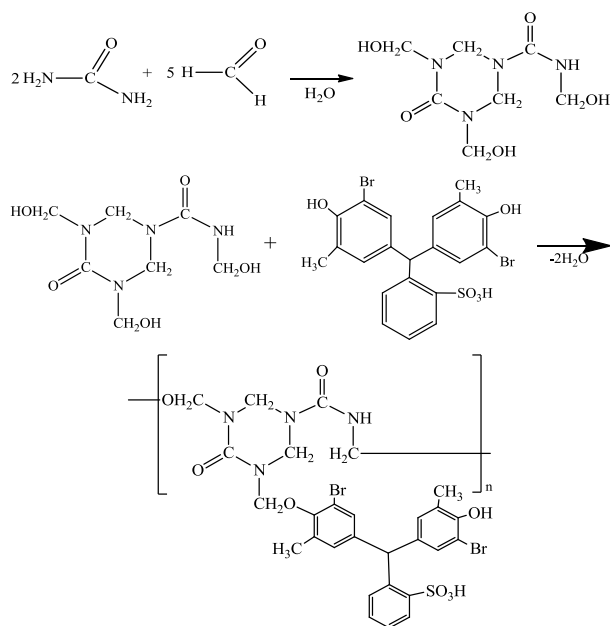


Рис. 4. ИК спектр сорбента МФБК  
Fig. 4. IR spectrum of CFBP sorbent

На основании изученных литературных данных и результатов анализа реакцию синтеза сорбента, образующегося из мочевины, формальдегида и бромкрезолового пурпурного, можно выразить следующим образом:



После изучения сорбционных свойств сорбента МФБК в растворах ионов были исследованы ИК-спектры некоторых металлокомплексов на его основе. В результате этого были определены некоторые различия в частотах поглощения между спектрами самого МФБК (рис. 4) и МФБК+Me(II) (рис. 5 и 6).

Частота колебаний в области  $3321 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии группы NH,

- линии, находящиеся в области  $2358 \text{ см}^{-1}$ , соответствуют колебаниям связи групп R-C-N-,

- C=C-связи внутри бензольного кольца проявляют себя на частоте поглощения  $1635 \text{ см}^{-1}$ ,

- валентные колебания связи C-H появляются в диапазоне  $1020 \text{ см}^{-1}$ ,

- можно заметить, что в спектре есть пик поглощения с частотой в  $643 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий связи C-Br в ароматическом кольце.

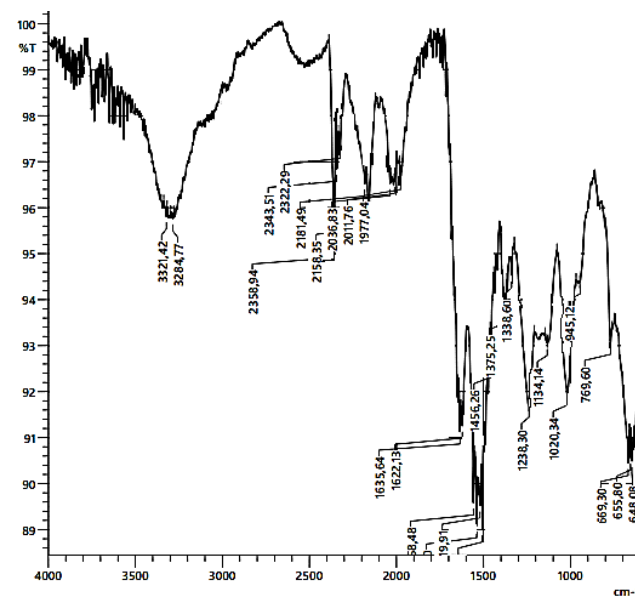


Рис. 5. ИК спектр соединения, образованного сорбентом МФБК с ионами Co (II)

Fig. 5. IR spectrum of the compound formed by CFBP sorbent with Co (II) ions

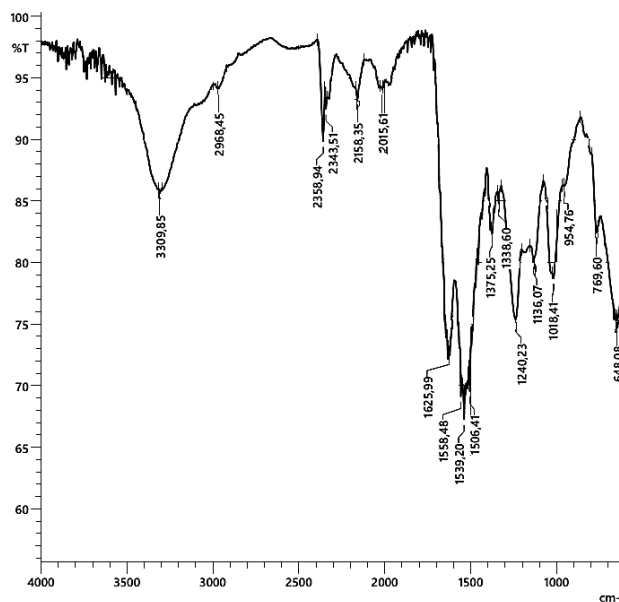


Рис. 6. ИК спектр соединения, образованного сорбентом МФБК с ионами Cu<sup>2+</sup>

Fig. 6. IR spectrum of the compound formed by CFBP sorbent with Cu<sup>2+</sup> ions

Из рис. 6 видно, что частота в  $3309 \text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие вторичного амина -NH,

- колебания в диапазоне  $2358 \text{ см}^{-1}$  соответствуют связи R-C-N-,

- C=C-группы бензольного кольца лежат на частоте колебаний  $1625\text{ см}^{-1}$ ,

- валентные колебания связи C-H появляются в диапазоне  $1018\text{ см}^{-1}$ ,

- мы можем видеть, что группа C-Br, где бром связан с атомами C в ароматическом кольце, появляется в спектре при  $648\text{ см}^{-1}$ .

Все упомянутые различия в ИК спектрах полиамфолита и металлокомплексов на его основе обобщены в табл. 3.

Таблица 3

Колебательные частоты в ИК спектре сорбента МФБК и комплексного соединения МФБК+Me(II)  
Table 3. Vibrational frequencies in the IR spectrum of CFBP sorbent and CFBP +Me(II) complex compound

| Виды связей                  | Частоты колебаний в ИК спектре, $\text{см}^{-1}$ |                  |                  |
|------------------------------|--------------------------------------------------|------------------|------------------|
|                              | МФБК                                             | МФБК+<br>+Co(II) | МФБК+<br>+Cu(II) |
| N-H                          | 3354                                             | 3321             | 3309             |
| валентные колебания C-H      | 2954                                             | -                | 2968             |
| -C-N-                        | 2364-2239                                        | 2158             | 2158             |
| C=C бензольного кольца       | 1625                                             | 1635             | 1625             |
| C-C связи бензольных колец   | 1502                                             | 1519             | 1539             |
| деформационные колебания C-H | 1018-1122                                        | 1020             | 1018             |
| C-Br                         | 611                                              | 643              | 648              |

Как видно из табл. 3, частоты колебаний C-C связей бензольных колец сместились в металлокомплексах в относительно более высокую область, а частоты колебаний вторичной аминогруппы – в относительно более низкую область.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Игитов Ф.В., Бердыева М.И., Мулатов Ш.А., Торобзонов С.М., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А. Новые ионообменные полимеры поликонденсационного типа. *Современ. материалы, техника и технологии*. 2016. 4 (7). С. 80-88.
2. Prabhakaran D., Subramanian M.S. A new chelating sorbent for metal ion extraction under high saline conditions. *Talanta*. 2003. 59. 6. P. 1227-1236. DOI: 10.1016/S0039-9140(03)00030-4.
3. Пулатов Х.Л., Турабжанов С.М. Сорбционные свойства ионообменных смол поликонденсационного типа. *Универсум: техн. науки*. 2016. 8 (29).
4. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Исследование процесса комплексообразования ионов некоторых двухвалентных 3d-металлов, синтезированных хелатообразующим сорбентом. *Universum: химия и биология. Электрон. научн. журн*. 2018. № 3 (45). С. 17-19.

Видно, что вторичная аминогруппа в сорбенте образует химическую связь с ионами металлов.

## ВЫВОДЫ

Определены оптимальные условия соотношения реагентов при синтезе комплексообразующего сорбента МФБК, полученного реакцией поликонденсации карбамидоформальдегида и бромкрезолового пурпурового.

Исследованы сорбционные способности нескольких разновидностей полиамфолита МФБК и установлено, что наибольшей сорбционной способностью отличается полимер, полученный при соотношении компонентов 2:5:0,2.

Представлены результаты термического анализа сорбента МФБК, согласно которым соединение термически стабильно до температуры  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего происходит разложение. Суммарная масса соединения протекает в интервале трех температур интенсивной потери массы.

Новый состав сорбента МФБК, в состав которого входят атомы азота, серы и кислорода, был проанализирован с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Изучены ИК спектры комплексов некоторых d-металлов и сорбента, проведено их сравнение с ИК спектром самого сорбента.

Приведены реакции синтеза, комплексообразования и предложена структура новой ионообменной смолы на основе мочевины, формальдегида и бромкрезолового пурпурного.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## REFERENCES

1. Igitov F.B., Berdiyeva M.I., Mutalov Sh.A., Turobzhonov S.M., Tursunov T.T., Nazirova R.A. New ion-exchange polymers of polycondensation type. *Sovremen. Materialy, Tekhnika Tekhnol*. 2016. N 4 (7) (in Russian).
2. Prabhakaran D., Subramanian M.S. A new chelating sorbent for metal ion extraction under high saline conditions. *Talanta*. 2003. 59. 6. P. 1227-1236. DOI: 10.1016/S0039-9140(03)00030-4.
3. Pulatov Kh.L., Turabzhanov S.M. Sorption properties of ion-exchange resins of polycondensation type. *Universum: Tekhn. Nauki*. 2016. 8 (29) (in Russian).
4. Kasimov Sh.A., Turayev Kh.Kh., Dzhililov A.T. Investigation of the process of complex formation of ions of some divalent 3d-metals synthesized by a chelating sorbent. *Universum: Khim. Biol: Elektron. Nauchn. Zhurn*. 2018. N 3 (45). P. 17-19 (in Russian).

5. **Бабуев М.А., Увайсова С.М.** Исследование условий взаимодействия полистирол-азо-о-фенол-азо-роданина с ионами цинка и кадмия. *Науч. журн. КубГАУ*. 2016. № 118 (04).
6. **Абдувалиева М.Ж., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Шарофов М.Н.** ИК-спектроскопические и термические свойства комплексного соединения кислородсодержащего ионита с d-металлами. *Universum: техн. науки*. 2021. 11-4 (92). DOI: 10.32743/UniTech.2021.92.11.12549.
7. **Йулчиева М.Г., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Турсунов О.Х.** Синтез и исследование хелатообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и 2,4-динитрофенилгидразина. *Universum: химия и биология*. 2021. 11-2 (89). DOI: 10.32743/UniChem.2021.89.11.12481.
8. **Абдувалиева М.Дж., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Абдуназаров Э.М.** Синтез и свойства комплексообразующего сорбента на основе карбамидоформальдегида и фенолсульфалево́й кислоты. *ISJ Theor. Appl. Sci.* 2021. 11 (103). С. 175-180. DOI: 10.15863/TAS.2021.11.103.9.
9. **Эрмуратова Н.А., Касимов Ш.А., Тураев Х.Х.** Синтез и исследование хелатообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и 2-аминопентандиовой кислоты. *Universum: технические науки. Электрон. научн. журн.* 2021. 4-4 (85). С. 71-73. DOI: 10.32743/UniTech.2021.85.4-4.71-73.
10. **Чориева Н., Эрмуратова Н., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А.** Синтез и исследование хелатообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида, дитизона. *Химия и хим. технология*. 2020. 4. С. 19-23. DOI: 10.51348/RWHC6586.
11. **Nelms S.E., Galloway T.S., Godley B.J., Jarvis D.S., Lindeque P.K.** Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators. *Environ. Pollut.* 2018. 238. P. 999–1007. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.016.
12. **Корнилов К.Н., Роева Н.Н.** Определение содержания наночастиц пластика в питьевой воде и жидких пищевых продуктах. *Health Food Biotechnol.* 2019. 1(2). DOI: 10.36107/hfb.2019.i2.s242.
13. **Корнилов К.Н., Роева Н.Н.** Обнаружение частиц микропластика в растительных маслах. *Health Food Biotechnol.* 2020. 2(1). DOI: 10.36107/hfb.2020.i1.s315.
14. **Kornilov K.N., Roeva N.N.** Determination of the microplastic particle release by tea bags during brewing. *J. Eng. Proc. Manag.* 2021. 13(1). P. 1–5. DOI: 10.7251/JEPM2101001N.
15. **Kornilov K.N.** Polymeric derivatives of phosphorus-organic acid amides and dihydric phenols: little studied substances with great prospects. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2021. V. 196. N 7. P. 605-615. DOI: 10.1080/10426507.2021.1901705.
16. **Эрмуратова Н.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Роева Н.Н.** Синтез и изучение комплексообразующего сорбента на основе карбамида, формальдегида и аминокислоты при помощи ИК-спектроскопии и сканирующего электронного микроскопа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 31-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6626.
17. **Умирова Г.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Эрмуратова Н.А.** Исследование сорбции металлов ковалентно иммобилизованными полиамфолитами на основе аминокислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 41-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6728.
18. **Barakat M.A.** New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 2011. 4. P. 361–377. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.
5. **Babuyev M.A., Uvaysova S.M.** Study of the conditions of interaction of polystyrene-azo-o-phenol-azo-rhodanine with zinc and cadmium ions. *Nauch. Zhurn. KubGAU*. 2016. N 118 (04) (in Russian).
6. **Abduvalieva M.Zh., Kasimov Sh.A., Turaev Kh.Kh., Sharofov M.N.** IR-spectroscopic and thermal properties of the complex compound of an oxygen-containing ion exchanger with d-metals. *Universum: Tekhn. Nauki*. 2021. 11-4 (92) (in Russian). DOI: 10.32743/UniTech.2021.92.11.12549.
7. **Yulchieva M.G., Kasimov Sh.A., Turaev Kh.Kh., Tursunov O.Kh.** Synthesis and study of a chelating sorbent based on urea, formaldehyde and 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Universum: Khim. Biol.* 2021. 11-2(89) (in Russian). DOI: 10.32743/UniChem.2021.89.11.12481.
8. **Abduvalieva M.J., Kasimov Sh.A., Turaev Kh.Kh., Abdunazarov E.M.** Synthesis and properties of a complexing sorbent based on urea-formaldehyde and phenolsulfallic acid. *ISJ Theor. Appl. Sci.* 2021. 11(103). P. 175-180 (in Russian). DOI: 10.15863/TAS.2021.11.103.9.
9. **Ermuratova N.A., Kasimov Sh.A., Turayev K.K.** Synthesis and study of a chelating sorbent based on urea, formaldehyde and 2-aminopentanedioic acid. *Universum: Tekhn. Nauki: Elektron. Nauchn. Zhurn.* 2021. N 4(85). P. 71-73 (in Russian). DOI: 10.32743/UniTech.2021.85.4-4.71-73.
10. **Chorieva N., Ermuratova N., Turaev Kh.Kh., Kasimov Sh.A.** Synthesis and study of a chelating sorbent based on urea, formaldehyde, dithizone. *Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. 4. P. 19-23 (in Russian). DOI: 10.51348/RWHC6586.
11. **Nelms S.E., Galloway T.S., Godley B.J., Jarvis D.S., Lindeque P.K.** Investigating microplastic trophic transfer in marine top predators. *Environ. Pollut.* 2018. 238. P. 999–1007. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.016.
12. **Kornilov K.N., Roeva N.N.** Determination of the content of plastic nanoparticles in drinking water and liquid foods. *Health Food Biotechnol.* 2019. 1(2) (in Russian). DOI: 10.36107/hfb.2019.i2.s242.
13. **Kornilov K.N., Roeva N.N.** Detection of microplastic particles in vegetable oils. *Health Food Biotechnol.* 2020. 2(1) (in Russian). DOI: 10.36107/hfb.2020.i1.s315.
14. **Kornilov K.N., Roeva N.N.** Determination of the microplastic particle release by tea bags during brewing. *J. Eng. Proc. Manag.* 2021. 13(1). P. 1–5. DOI: 10.7251/JEPM2101001N.
15. **Kornilov K.N.** Polymeric derivatives of phosphorus-organic acid amides and dihydric phenols: little studied substances with great prospects. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2021. V. 196. N 7. P. 605-615. DOI: 10.1080/10426507.2021.1901705.
16. **Ermuratova N.A., Turaev Kh.Kh., Kornilov K.N., Roeva N.N.** Synthesis and study of a complexing sorbent, based on urea, formaldehyde and aminoacetic acid, using IR spectroscopy and scanning electron microscope. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 31-38 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6626.
17. **Umirova G.A., Turaev Kh.Kh., Kornilov K.N., Ermuratova N.A.** Study of metal sorption by covalently immobilized poly-ampholytes based on amino acids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 41-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6728.
18. **Barakat M.A.** New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 2011. 4. P. 361–377. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.

19. **Ihsanullah A., Abbas A.M., Al-Amer T., Laoui M.J., Al-Marri M.S., Nasser M., Khraisheh M.A.** Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* 2016. 157. P. 141–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.11.039.
20. **Мукумова Г.Ж., Чориева Н.Б., Зарипова Р.Ш., Абдувалиева М.Ж., Аллабердиев Ф.Х.** Исследование координационных соединений Fe(II), Co (II), Ni (II) и Cu (II) сукцинатов с формамидом. *Universum: химия и биология.* 2018. 5 (47). DOI: 10.32743/UniChem.2021.89.11.12506.
21. **Джамолова Л.Ю., Тураева Г.С.** Определение иона кадмия методом спектрофотометрии. *Вестн. науки и образования.* 2023. 3(134). С. 6-8.
22. **Ахметова Т.И.** Расчетно-теоретическое обоснование повышения чувствительности определения цинка в воде комплексонометрическим титрованием. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2013. №12. С. 59-61.
19. **Ihsanullah A., Abbas A.M., Al-Amer T., Laoui M.J., Al-Marri M.S., Nasser M., Khraisheh M.A.** Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* 2016. 157. P. 141–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.11.039.
20. **Mukumova G.Zh., Chorlieva N.B., Zaripova R.Sh., Abduvalieva M.Zh., Allaberdiyev F.Kh.** Study of coordination compounds of Fe (II), Co (II), Ni (II) and Cu(II) succinates with formamide. *Universum: Khim. Biol.* 2018. 5 (47) (in Russian). DOI: 10.32743/UniChem.2021.89.11.12506.
21. **Jamolova L.Yu., Turaeva G.S.** Determination of the cadmium ion by spectrophotometry. *Vestn. Nauki Obrazovaniya.* 2023. 3 (134) (in Russian).
22. **Akhmetova T.I.** Calculation-theoretical substantiation of increasing the sensitivity of the determination of zinc in water by complexometric titration. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.* 2013. 12. P. 59-61 (in Russian).

Поступила в редакцию 21.08.2023

Принята к опубликованию 11.12.2023

Received 21.08.2023

(Accepted 11.12.2023)