

**UOT 541.64:543.544****KÜKÜRD LÜ ÜZVÜ BİRLƏŞMƏLƏRİN QEYRİ-KOVALENT  
IMMOBİLİZASIYASI ÜSULU İLƏ ALINMIŞ YENİ TİP  
SORBENTLƏRİN KİMYƏVİ TƏRKİBİNİN TƏDQIQI****\*İ.Ə.ƏLİYEV, \*A.Ə.ƏZİZOV, \*\*Ü.İ.YAQBUBOVA,  
N.M.SADIQOV\*\*, D.İ.MİRİYEV\*\*****\* *Bakı Dövlət Universiteti*****\*\* *AMEA Geologiya və Geofizika İnstitutu*  
*ulkeraliyeva081@rambler.ru***

*DSK-nun xlorfosforlaşması reaksiyası əsasında sintez edilmiş modifikatların hidrolizi nəticəsində alınmış sorbentlərin qızıl ionlarına qarşı sorbsiya effektivliyini artırmaq məqsədilə polimer matrisinə bir sıra kükürlü üzvü birləşmələrin qeyri-kovalent üsulla immobilizasiyası aparılmışdır. Alınmış sorbentlərin tərkibi rentgen floressent analizi (RFA), skanedici mikroskopiya (SEM) üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, fosfoxlorlaşmış polimerin hidrolizi əsasında alınmış sorbentə kükürlü üzvi birləşmələrini qeyri-kovalent yolla immobilizasiya etməklə həmin sorbentə qızıla qarşı sorbsiya edici xassə verilə bilər.*

**Açar sözlər:** polimer, sorbent, immobilizasiya.

Sorbentlərin məhlullardan müxtəlif molekulları sorbsiya etmək qabiliyyəti onların səthlərinin və məsamələrinin quruluşu, səthdəki reaksiya qabiliyyətli funksional qrupların təbiəti və qatılıqlarından asılıdır. Molekulun fiziki adsorbsiyasının səbəbi adsorbentlərin səthindəki atomlarla molekulun dispersiya qarşılıqlı təsir enerjisidir. Qeyri-polyar səthdə qeyri-polyar molekulların adsorbsiyasını dispers qarşılıqlı təsir müəyyənləşdirir [1].

Ədəbiyyatlarda metallarla qarşılıqlı təsirdə ola bilmə xüsusiyyətinə malik reagentlərin polimer matrisinə qeyri-kovalent immobilizasiyası üsulu ilə alınmış bir çox sorbentlər məlumdur. Matris kimi poliuretanlar, silikagellər, polimer matrisləri və s. istifadə olunur. Bu zaman reagent daşıyıcının səthində və ya məsamələrində ion mübadilə və ya fiziki qarşılıqlı təsir, yəni hidrogen və dipol-dipol qarşılıqlı təsirdə olur [2,3].

Sorbentin sintez üsulunun sadəliyi, həmçinin «matris»də bir reagentin başqa reagentlə əvəz olunması bu yolda ən çətin məsələnin belə həll edilməsinə imkan verir. Lakin bu reagentlər zəif rabitə ilə matrisə fiksə olduğuna görə

məhlulla kontaktda olduğu zaman hissə-hissə yuyularaq məhlula keçir ki, bu da üsulun çatışmayan cəhəti hesab olunur.

Məlumdur ki, nəcib metallar mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsi, mühtədən asılı olaraq müxtəlif kinetiki aktivliyə malik olan komplekslər verə bilər. Kompleks əmələgətirici reagentlər kimi tiokarbamid, ditizon, difenilditio-karbamid kimi tərkibində qızıl ionu ilə kompleks əmələ gətirə bilmə qabiliyyətinə malik azot və kükürd olan birləşmələrdən istifadə olunması nəzərdə tutulmuşdur. Fosforlaşmış polibutadienin hidroliz məhsulu özündə polyar qruplar saxladığına və məsaməli quruluşa malik olduğuna görə ona kompleks-əmələgətirici üzvi reagentlərin qeyri-kovalent immobilizasiyası da məqsəd-yönlü hesab olunur.

#### **Eksperimental hissə**

Polimer sorbentlərin tərkibindəki kükürd və fosforun miqdarı rentgen floresent analiz (RFA) metodu ilə "Bruker" firmasının istehsalı olan –S8 TIGER cihazında müəyyən edilmişdir. Nümunələr analizdən əvvəl toz şəklində bor turşusu üzərinə təbəqə şəklində əlavə edilərək preslənmişdir. Preslənmiş formada olan nümunələr dəyirmi həblər şəklində analizə verilir.

Sorbentin məsamələrinin və hissəciklərin ölçüsü, eyni zamanda sorbentlərin təsviri Skanedici elektron mikroskopunun köməyi ilə Böyük Britaniyanın istehsalı olan JEOL-7000 cihazında tədqiq edilmişdir.

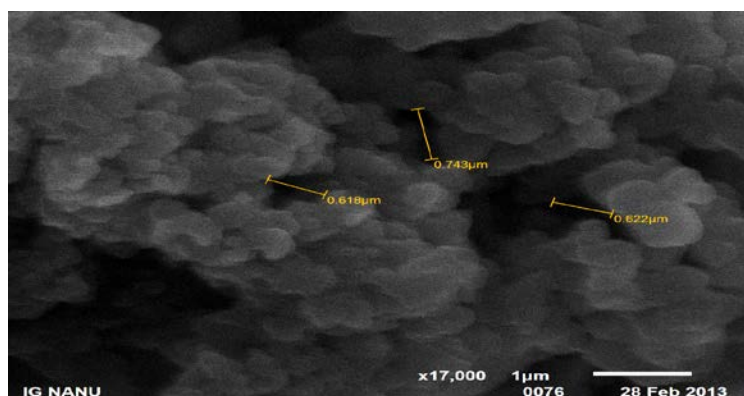
DSK markalı *Divinil sintetik kauçukunun* oksidləşmə xlorfosforlaşma məhsulunun ditizonla modifikasiyası [4] metodikası əsasında aparılmışdır. Alınmış polimer sorbent tünd rəngdədir, tikilmiş, torvari quruluşa malik olduğu üçün heç bir üzvi həlledici, qələvi və turşularda həll olmur. Dənəvədir, dənələri məsaməli quruluşa malikdir.

*Kükürlü üzvi birləşmələrin fosfat və fosfon turşu qruplu polimer sorbentin məsamələrinə qeyri-kovalent immobilizasiyası.* Sorbentə fiziki adsorbsiya yolu ilə üzvi reagent daxil etmək üçün tiokarbamidin 1N sulu məhlulu, difenil tiokarbamidin 2%-li xloroformdakı məhlulu və ditizonun CCl<sub>4</sub>-dəki 2%-li məhlullarından istifadə edilmişdir. Fosfat və fosfon turşu qruplu polimer sorbentin kükürlü üzvi birləşmələrlə emalı prosesi bərk fazanın maye fazaya nisbəti 1:1000 kimi götürülməklə 24 saat müddətində, 273K-də və maqnit qarışdırıcıda qarışdırmaqla (300 dövr/dəq) aparılmışdır. Prosesdən sonra sorbentlər filtdən keçirilmiş, vakuum quruducusunda 30<sup>0</sup>C-də qurudulmuşdur.

#### **Nəticələr və onların müzakirəsi**

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, DSK-nın oksidləmə xlorfosforlaşma məhsullarının hidrolizi nəticəsində alınmış sorbentlər aktiv fosfon və fosfat turşu qruplarına malik olduğu üçün ağır metalları sulu məhlullardan sorbsiya etmə xassəsinə malikdirlər [5].

Polimer sorbentin SEM təsviri verilmiş, məsamələrinin ölçüləri qeyd edilmişdir (şəkil1).



**Şək.1.** Xlorfosforlaşma əsasında alınan polimer sorbentin SEM mənzərəsi, 17000 dəfə böyüdülmüş.

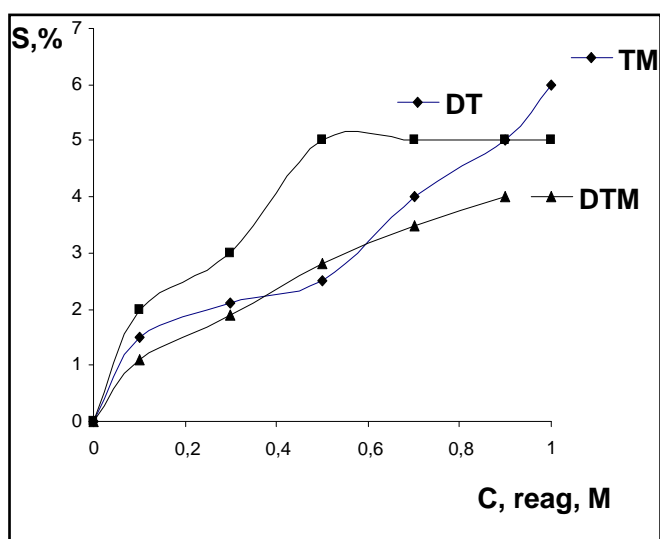
Şəkildən göründüyü kimi fosfoxlorlaşmış sorbent məsaməli quruluşa malikdir. Bu da üzvi reagentlərin matrisin məsamələrinə diffuziyasını, bundan əlavə reagentin xassəsindən asılı olaraq dipol-dipol və ya hidrogen rabitəsi ilə immobilizasiyasını asanlaşdırır.

Fosfoxlorlaşmış polimer matrisinə qızıla qarşı kompleks əmələgətirməyə malik tiokarbamid, difenilkarbazon, difeniltiokarbamid reagentlərin qeyri-kovalnet immobilizasiya yolu ilə daxil edilmiş və alınmış sorbentlərin tərkibindəki kükürd və fosforun faizlə miqdarı Rentgen floressent analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Analizin nəticəsi əsasında polimer matrisinin tərkibindəki kükürdün və fosforun faizlə miqdarı hesablanmış, kükürdün istifadə edilmiş reagentlərin qatılıqlarından asılılığı tərtib edilmişdir (cədvəl 1) (şəkil 2).

Cədvəl 1

**Üzvi reagentlərlə emal olunmuş sorbentlərdə kükürd və fosforun miqdarı**

Nö	Sorbentin tərkibi	Reagentin formulu	Fosforun miqdarı, %-lə	Kükürdün miqdarı, %-lə
1	FXPB+DT	$C_2H_5N=NC(S)NHNHC_6H_5$	7,6	5
2	FXPB+DTM	$C_2H_5NHC(S)NHC_6H_5$	7,6	4
3	FXPB+TM	$H_2NC(S)NH_2$	7,6	6



Şək. 2. Polimer sorbentin məsamələrinə immobilizə olunan reagentlərin tərkibindəki kükürdün reagentin qatılığından asılılığı

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, matrisə immobilizasiya olunan üzvü reagentlərin qatılığının artması ilə polimer sorbentin məsamələrindəki kükürdün və azotun miqdarı artır. Lakin difeniltiokarbamidin miqdarı müəyyən qatılıqdan sonra sabit olaraq qalır. Bu molekulda fenil qruplarının yaratdığı fəza çətinliyi ilə izah oluna bilər.

Alınmış nəticələrdən məlum olur ki, matrisin məsamələrində daha çox miqdarda əvəz olunan tiokarbamid molekuludur. Bu da onun həm kimyəvi, həm də sterik quruluşu ilə bağlıdır. Difeniltiokarbamid isə fenil qruplarının mövcudluğuna görə həm sterik çətinlik yaradır, həm də polyarlaşmaya mane olur. Buna görə də polimerdə onun miqdarı aşağıdır.

Burada əsas məsələ reagent-matrisin hansı mexanizmlə qarşılıqlı təsirdə olmasını aydınlaşdırmaqdır. Yəni məhlulda reagent ion və yaxud molekulyar formada olduğuna görə sorbentin məsamələrində ion mübadilə qarşılıqlı təsiri və yaxud fiziki adsorbsiya (hidrogen və ya dipol-dipol) hesabına qalır [2]. Yüklərin paylanması nəticəsində dipola malik olan reagentin polimerdəki digər dipola malik funksional qrupla dipol-dipol qarşılıqlı təsir əmələ gətirə bilər. Tiokarbamidin bu üsulla fosfonturşu saxlayan qrupla əlaqə ehtimalı daha yüksəkdir. Tiokarbamid molekulundakı kükürd atomunun elektron sıxlığı digər atomlara nisbətən daha çoxdur. Baxmayaraq ki, azot atomunun da elektromənfililiyi yüksəkdir. Belə ki, ədəbiyyat məlumatlarından məlumdur ki, tiokarbamid molekulunun ionlaşma potensialı 9,1625 eV, dipol momentinin qiyməti isə  $\mu=3,052$  D-dir [6]. Kükürd atomu üçün elektron sıxlığı 6,1756 eV təşkil edir. Onda, demək olar ki, tiokarbamid molekulu bipolyardır, yəni molekulda yüklər qeyri-bərabər paylanıb. Dipol momenti difeniltiokarbamid molekulunda isə

elektroakseptor fenil qrupları polyarlaşmaya güclü təsir edəcək və ona görə də molekulun ümumi polyarlığı azalacaq.

Bundan əlavə reagentlərin «matrisin» məsamələrində hidrogen rabitəsi hesabına daha davamlı rabitələr əmələ gətirmə ehtimalı da vardır [7]. Məlumdur ki, oksigen və azot kimi daha çox elektromənfi atomların hidrogen rabitəsi əmələ gətirmə xassəsi vardır [8]. Hər üç reagentin tərkibində azot atomu var və kifayət qədər elektromənfiyə malikdir. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi fosforlaşmış polimerin hidroliz məhsulundakı OH qrupunun mövcudluğuna görə onun hidrogen rabitəsi əmələ gətirmə ehtimalı vardır. Lakin mexanizmin dəqiq izahı hələlik yoxdur.

Fosforlaşmış polibutadienin hidrolizi nəticəsində sintez olunan sorbent kompleksəmələgətirici reagentlərlə ionmübadilə mexanizmi ilə əlaqədə ola bilər. Lakin sorbentin götürdüyümüz reagentlərlə emalından sonra rənginin dəyişməməsi onu göstərir ki, kompleksəmələgətirici aktiv qruplar immobilizasiya prosesindən sonra matrisin məsamələrində «sərbəst» olaraq qalır.

Beləliklə, hər üç mexanizmin baş vermə ehtimalı vardır. Onda, demək olar ki, üzvi reagentin immobilizasiyası qarışıq mexanizmlə gedir.

Kompleksəmələgətirici qrupların belə matrisə daxil edilməsi nəticəsində sorbentə yeni xassə verilir ki, bu zaman sorbent universal xarakter daşıyır. Yəni müəyyən edilmiş pH, temperatur, zaman və digər faktorlardan asılı olaraq uyğun sorbsiya xassəsinə malik olur.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Grote M., Ketrup A. Ion-Exchange Resins containing S-bonded Dithizone and Dehydrodithizone as Functional Groups: Part 1. Preparation of the Resins and Investigation of the Sorption of Noble Metals and Base Metals // *Analytica Chimica Acta*, 1985, v. 172, p. 223–239.
2. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // *Журнал аналитической химии*, том 62, № 7, 2007, с. 679-695
3. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980, 336 с.
4. Əzizov A.Ə., Rəhimov R.A., Alosmanov R.M., Əkbərov O.H. Fosfonturşu qruplu – PO(OH)<sub>2</sub> sorbentlərin alınması üsulu. Patent Az. İxtira İ 2005 01 42.
5. Alosmanov R.M. Divinil kauçukunun oksidləşmə xlorfosforlaşması və alınan modifikatlarla sorbsiyanın qanunauyğunluqları. Avtoreferat, 2013, 40 s.
6. Вашкевич Е.Ю., Тулюпа Ф.М. Реакционная способность тиомочевины при взаимодействии с золотом (III) // *Вопросы химии и химической технологии*, 2004, №1, с. 17-19
7. Викторова Д.Н., Сорбционное концентрирование золота (I), (III) и серебра (I) из тиоцианатных растворов, их разделение и последующее определение золота: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007, 23 с.
8. Кононова О.Н. Сорбция золота (I) и серебра (I) из тиосульфатных растворов на анионитах // *Цветные металлы*, 2009, №1, с. 40-43

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НОВОГО ТИПА ПОЛИМЕРОВ  
ИММОБИЛИЗИРОВАННИМ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**И.А.АЛИЕВ, А.А.АЗИЗОВ, У.И.ЯКУБОВА,  
Н.М.САДЫГОВ, Д.И.МИРИЕВА**

**РЕЗЮМЕ**

С целью повышения сорбционной эффективности сорбентов к ионам золота проведено нековалентная иммобилизация серосодержащих органических соединений в полимерной матрице, полученной в результате гидролиза модификатов, синтезирующиеся на основе реакции фосфохлорирования СКД. Исследован состав полученного сорбента рентгено-флуоресцентным (РФА), сканирующим электронно-микроскопическим (СЕМ) методом. Установлено, что по нековалентной иммобилизации органических соединений серы в сорбент, полученного в результате гидролиза фосфохлорированного полибутадиена может быть предоставлено сорбционное свойство сорбента к золоту.

**Ключевые слова:** полимер, сорбент, иммобилизация.

**INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF A NEW TYPE  
POLYMERS IMMOBILIZED BY SULFUR-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS**

**I.A. ALIYEV, A.A. AZIZOV, U.I. YAGUBOVA,  
N.M. SADIGOV, D.I. MIRIYEVA**

**SUMMARY**

In order to improve the sorption efficiency of sorbents to gold ions, the non-covalent immobilization of organic sulfur containing compounds to the polymer matrices which is received by the hydrolysis of modificate on the basis of SKD chlorophosphorylation was carried out. The composition of the obtained sorbents has been studied by X-ray florescent (XRF), scanned electronic microscope (SEM) analysis. It has been established that the sorption properties of sorbents to gold ions can be provided by non-covalent immobilization of organic sulfur compounds to the sorbent produced by the hydrolysis of chlorophosphorylated polybutadiene.

**Key words:** polymer, sorbent, immobilization.

*Redaksiyaya daxil oldu: 08.05.2014-cü il*

*Çapa imzalandı: 05.11.2014-cü il*