

*Əlyazması hüququnda*

**ÜLKƏR İBRAHİM QIZI YAQUBOVA**

**DİVİNİL SİNTETİK KAUÇUKU ƏSASINDA  
SORBENTLƏRİN ALINMASI VƏ ONLARIN AU<sup>3+</sup>- İ  
SORBSİYA XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas 2304.01-Makromolekullar kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

**Sumqayıt – 2016**

İş Bakı Dövlət Universitetinin Kimya fakültəsi “Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbərlər:**

- kimya elmləri doktoru, professor A.Ə.Əzizov
- kimya elmləri doktoru, professor İ.Ə.Əliyev

**Rəsmi opponentlər:**

- kimya elmləri doktoru K.Q. Quliyev
- kimya elmləri doktoru Q.Ə. Ramazanov

**Aparıcı təşkilat:** Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Kataliz və Qeyri Üzvi Kimya İnstitutunun “Nanostrukturlaşdırılmış metal-polimer katalizatorları” laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi “10\_\_” iyun 2016-cı il saat “10:00”-da AMEA Polimer İnstitutunun nəzdindəki D01.251 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ5004, Azərbaycan Respublikası, Sumqayıt ş., S.Vurğun, 124

Dissertasiya ilə AMEA Polimer Materialları İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar. E mail: ipoma@science.az

Avtoreferat “\_\_” may 2016-cı ildə göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya Şurasının  
elmi katibi, k.ü. f.d., dosent**

**A.Z. Çələbiyeva**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Nəcib metalların təbii ehtiyatlarının məhdudluğu, həmçinin təbii mineral obyektlərində çox az miqdarda olmaları onların daha asan, ekoloji baxımdan daha təhlükəsiz və iqtisadi cəhətdən ucuz başa gələn üsullarla ayrılmasını vacib edir.

Nəcib metallardan olan qızıl elementinin təbii mineral obyektlərindən həm qatılaşdırma üsulu ilə ayrılması, həm də mikromiqdarının təyini kifayət qədər mürəkkəb bir məsələdir. Belə ki, təbii obyektin kimyəvi tərkibinin mürəkkəbliyi qızılın mikromiqdarının müasir fiziki-kimyəvi üsullarla ayrılmasını daha da çətinləşdirir. Bu və digər praktiki məsələlərin həlli üçün müxtəlif üsullar təklif olunsada son zamanlar polimer sorbentlərlə sorbsiya metodu iqtisadi cəhətdən daha əlverişli, texnoloji cəhətdən sadə olub az vaxt aparır. Bu üsulla qızılın ayrılması həm seçicidir, həm də ekoloji cəhətdən daha təhlükəsizdir. Sorbsiya məqsədilə ion mübadilə və ya kompleksmələgətirici qruplu sorbentlərdən istifadə edilir. Xelatmələgətirici polimer sorbentlərin əsas xarakterik xüsusiyyəti onların məhluldakı metal ionları ilə kompleks və ya ion assosiatlar əmələ gətirməyə qadir aktiv funksional qrupların olmasıdır. Sorbentin xassəsi funksional analitik qrupun (FAQ) təbiətindən asılıdır. Qızılın təbii süxurdan ayrılması üçün sorbentin mineral turşu və həlledicilərə qarşı davamlı olması vacib şərtlərdən biridir. Buna görə də polimer sorbent tikilmiş quruluşlu olmalıdır. Bu da onun təkrar istifadəsi üçün əlverişli zəmin yaradır. Bu səbəbdən qızıla qarşı kompleksmələgətirici xüsusiyyətə malik, tərkibində azot, kükürd atomları saxlayan funksional qruplu sorbentlərin sintezinə daha çox üstünlük verilir. Optimal şəraitdə FAQ sorbentlərin sintezi, sorbentlərin məsamələrinin və hissəciklərinin ölçülərinin dəqiq təyini, o cümlədən sorbsiya üçün düzgün şəraitin seçilməsi və qızılın sulu məhlulundan yüksək dərəcəli sorbsiyasına təminat verir. Qeyd edilən xassələrə malik ekoloji təhlükəsiz, iqtisadi cəhətdən ucuz başa gələn sorbentlərin sintezi xüsusi aktuallıq kəsb edir. Təbii sorbentlərlə müqayisədə sintetik sorbentlər sənaye polimerlərinin müxtəlif kimyəvi modifikasiyası üsulu ilə alınabilir. İqtisadi cəhətdən ucuz sənaye polimeri olan divinil sintetik kauçukunun (SKD) məqsədyönlü şəkildə kimyəvi modifikasiyası yolu ilə mühüm xassələrə malik, tərkibində aktiv funksional qruplar saxlayan sorbentlərin sintezi bu baxımdan xüsusi aktuallıq daşıyır.

Oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası vasitəsilə divinil sintetik kauçukuna aktiv P-Cl rabitələrinə daxil edilməsi müxtəlif kimyəvi çevrilmələrin aparılması üçün əlverişli şərait yaradır. Bununla sintez edilmiş

sorbentdən nəinki qızılı qatılaşdırma üsulu ilə mineral obyektlərindən ayırmaq, hətta təbii obyektlərdən onun mikromiqdarının təyini məqsədilə də istifadə etmək olar. Polimer məsamələrinə metalların sorbsiyası üsulu ilə müxtəlif nanoölçülü metal nanokompozitlərin alınmasına nail olunur. Bu tip materiallar radiotexnikada, elektrotexnikada, tibdə həmçinin, sənayenin bir çox sahələrində, katalizatorların, yarımkeçiricilərin, luminiscent xassəli materialların istehsalında istifadə edilir. Qeyd olunanlar, SKD-nın oksidləşmə xlorfosforlaşması reaksiyası üsulu ilə alınmış modifikatlarla Au(III) ionunun sorbsiyasının tədqiqinin aktuallığını müəyyən edir.

**İşin məqsədi.** İşdə məqsəd polimer sorbentlərin SKD-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası əsasında polimer sorbentlərin alınması, alınmış sorbentlərin tərkib və quruluşunun tədqiqi və onlarla Au(III) ionunun sorbsiyasının öyrənilməsi olmuşdur.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə aşağıdakı məsələlərin həlli ilə nail olunmuşdur:

–SKD-nın oksigen iştirakında fosfor 3- xloridlə kimyəvi modifikasiyası, xlorfosforlaşma məhsullarının ditizonla qarşılıqlı təsir üsulu ilə yeni polimer sorbentlərin sintezi;

–Üzvi reagentlərin SKD-nın oksigen iştirakında xlorfosforlaşma məhsullarının su ilə hidrolizindən alınmış polimerlərə qeyri kovalent immobilizasiyası;

–Alınmış polimer sorbentlərin tərkibi, quruluşunun təyini;

–Au(III) ionlarının alınmış polimer sorbentlərlə statik şəraitdə sorbsiyasının öyrənilməsi və sorbsiyanın optimal şəraitinin müəyyən edilməsi;

–Au(III) ionunun sorbsiyasının kinetiki və termodinamiki cəhətdən araşdırılması;

–Au(III) ionunun sorbsiyasının nəticələrinin Freyndlix və Ləngimür tarazlıq modellərinə uyğun hesablanması və sorbsiya mexanizminin tədqiqi;

–Müxtəlif yataqlardan götürülmüş qızıl nümunələrinin təyini üçün sorbsiya metodunun tətbiqi.

**Elmi yenilik.** SKD-nın oksidləşmə xlorfosforlaşma reaksiyası nəticəsində alınmış məhsullarının ditizonla qarşılıqlı təsiri aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, sintez tikilmə ilə reallaşan torvari quruluşlu modifikatın alınması reaksiyası ilə baş verir, nəticədə müəyyən ölçülü məsamələrə malik polimer sorbent alınır;

–SKD-nın xlorfosforlaşması və 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 polimer sorbentlərin Au(III) ionlarını sorbsiya etmək qabiliyyəti aşkar edilmiş və nəticədə tərkibində P, N, O, S saxlayan aktiv funksional qruplara malik polimer sorbentlərlə sorbsiyanın qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir;

–Sintez edilmiş sorbentlərlə Au(III) ionlarının fərdi məhlullarından və qarışıqlardan statiküsuulla sorbsiyanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir;

–Sorbisiya-desorbisiya tarazlığı tədqiq olunmuş, sorbsiyanın monomolekulyar xüsusiyyəti müəyyən edilmişdir;

–Au(III) ionunun sorbsiyanın endotermik xüsusiyyətə malik olduğu müəyyən edilmiş, diffuziyon və kinetiki oblastları tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, sorbsiyanın ilkin mərhələsində prosesin sürəti xarici diffuziya, sonrakı mərhələlərdə isə daxili diffuziya ilə limitlənir;

–Fosfoxlorlaşmış polimerin hidrolizi əsasında alınmış sorbentə kükürd üzvi birləşmələrini qeyri kovalent yolla immobilizasiya etməklə qızıla qarşı sorbsiya edici xassənin verilməsinin mümkünlüyü müəyyən edilmişdir;

–Fosfoxlorlaşmış polimerin hidroliz məhsuluna qeyri kovalent immobilizasiya edilmiş kükürd üzvi birləşmə əsaslı sorbentlə qızılın sorbsiyası nəticəsində qızılın sorbent məsamələrində ion şəklində deyil, nanoölçülü hissəcik formasında olduğu müəyyən edilmişdir.

**İşin təcrübi əhəmiyyəti.** Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində Au(III) ionuna qarşı yüksək sorbsiya tutumuna malik, selektiv, tərkibində P, O, N, S olan aktiv funksional qruplu polimer sorbentlərin sintezi prosesi işlənib hazırlanmışdır. Alınmış sorbentlərlə qızıl ionlarının qatılma dərəcəsi artırılması, həmçinin nanoölçülü qızıl hissəciklərin polimer matrisində alınması üçün praktiki cəhətdən əlverişli üsullar təklif edilmişdir.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin əsas müddəaları Kompleks birləşmələr kimyası, görkəmli əməkdar elm xadimi, professor, M.Q.Əhmədlinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş III Respublika Konfransı; (Bakı, 2006), XIII Всероссийская научная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2010), konfransında; 3rd International Conference of Organic Chemistry, "Organic Chemistry - Driving Force of Life Development" (Tbilisi-2014) konfransında; "Fundamental və tətbiqi elmlərin aktual problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu" mövzusunda gənc alim və mütəxəssislərin I Beynəlxalq elmi konfransında (Bakı-

2014) məruzə və müzakirə edilmişdir.

**Çap olunmuş elmi əsərlər.** Dissertasiya işində alınmış nəticələrə aid 7 elmi məqalə və 4 məruzə tezisi nəşr edilmişdir.

**Dissertasiyanın həcmi.** Dissertasiya girişdən, ədəbiyyat icmalından, 4 fəsildən ibarət təcrübi hissədən, yekun müzakirədən, nəticələrdən, 166 istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısından cəmi, 141 səhifədə yazılmış 15 cədvəl və 23 şəkildən ibarətdir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın giriş hissəsində tədqiqatçı tərəfindən müdafiə olunan mövzunun aktuallığı və işin məqsədi, elmi yenilik, işin təcrübi əhəmiyyəti, işin aprobasiyası verilmiş, elmi yeniliyi göstərilmişdir.

*I Fəsildə* polimerlərin oksidləşmə xlorfosforlaşması, qızıl ionunun sorbsiyanında tətbiq olunan ion mübadilə metodları, o cümlədən, kompleks əmələgətirici, anionit və digər növ sorbentlər haqqında son dövrlərdəki ədəbiyyatların icmalı verilmişdir.

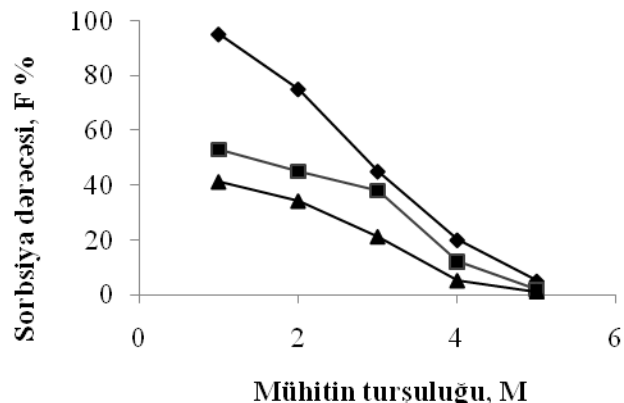
*II Fəsildə* polimer sorbentlərin sintezi, sorbentin Au(III) ionuna görə sorbsiyası üçün optimal şərait (mühitin turşuluğu, zaman, temperatur, sorbent dənəciklərinin ölçüsü, miqdarı), selektivlik, "Sorbent–maye faza" sistemində Au(III) ionunun paylanma əmsalının təyini, udulmuş Au(III) ionlarının polimer sorbentdən desorbisiyanın öyrənilməsinin təyini metodları verilmişdir. Polimer sorbentlərin və sorbent fazada əmələ gələn qızılın tədqiqi üçün infraqırmızı spektroskopiya (İQ), atom absorpsion spektroskopiya (AAS), rentgen floressent analiz (RFA), termoqravimetrik analiz, rentgen difraksiyon analizi (RDA), skanedi-elektron mikroskopiya (SEM) və enerji dispersiv analiz (EDS) üsullarından istifadə olunmuşdur.

*III Fəsildə* divinil sintetik kauçukunun xlorfosforlaşma məhsullarının ditizonla modifikasiyası nəticəsində yeni tip sorbentin alınması, tərkibi və quruluşunun təyini, fosfat və fosfon turşu qruplu polimer sorbentlərə kükürlü üzvü birləşmələrin qeyri kovalent immobilizasiyası nəticəsində sorbentə yeni sorbsiyon xassələrin verilməsi məsələləri müzakirə edilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, SKD-nin xlorfosforlaşması zamanı alınan modifikatlar tərkibində mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan kimyəvi maddələrlə birbaşa reaksiyası zamanı əvəz olunma gedir və nəticədə mühitdən HCl ayrılır. Buna görə də xlorfosforlaşma məhsullarının ditizonla qarşılıqlı təsir üsulu ilə yeni xassəli polimer sorbentlərin sintez etmək mümkün olur. Bu zaman polimer şəbəkəsindən ayrılan HCl qazının ayrılması hesabına məsaməli quruluşda

olur ki, bu sorbent sorbsiya qabiliyyətini yaxşılaşdırır. Skanedici elektron mikroskopik analizdən (SEM) istifadə edilməklə məsamələrin orta ölçüsü 7,74 mkm, elementar dənələrin orta ölçüsü 116-400 mkm intervalında olması müəyyən edilmişdir. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, divinil sintetik kauçukunun xlorfosforlaşma məhsullarının hidrolizindən alınmış polimer sorbentlərə qızıla qarşı sorbsiya edici xassə vermək üçün fiziki adsorbsiya yolu ilə üzvi reagent daxil etmək mümkündür. Çünki, fosfoxlorlaşmış sorbent həm polyardır, həm də məsaməli quruluşa malikdir. Bu da üzvü reagentlərin matrisin məsamələrinə difuziyasını, bundan əlavə reagentin xassəsindən asılı olaraq dipol-dipol və ya hidrogen rabitəsi ilə immobilizasiyasını asanlaşdırır.

IV Fəsilə sintez edilmiş polimer sorbentlərlə Au(III) ionunun sorbsiyası üçün optimal mühit öyrənilmişdir. Optimal mühitin parametrləri kimi sorbsiya mühitinin turşuluğu, mühitin temperaturu, sorbsiya müddəti, sorbent dənələrinin ölçüsü, sorbentin miqdarı və seçiciliyin sorbsiyanın effektivliyinə təsiri araşdırılmışdır.

Fosfonil və fosforildixlorid qruplu polimerin ditizonla qarşılıqlı təsirdən alınan sorbent üçün mühitin turşuluğunun qızıl ionunun sorbsiyasına təsiri öyrənilmişdir. Müqayisə üçün qeyri üzvü turşuların (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) müxtəlif qatılıqları seçilmişdir. Alınmış nəticələr qrafiki olaraq şəkil 1-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Fosfonil və fosforildixlorid qruplu polimerin ditizonla qarşılıqlı təsirdən alınan sorbentlə Au(III) ionunun sorbsiyasının mühitin turşuluğundan asılılığı (■HCl, ▲H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ●HNO<sub>3</sub>.)

Nəticələrdən də görüldüyü kimi ditizonla modifikasiya edilmiş fosfoxlorlaşmış SKD əsaslı sorbentlə Au(III) ionunun sorbsiyası HCl mühitində daha əlverişlidir. Bu onunla izah olunur ki, ditizonla modifikasiya edilmiş sorbentdə mühit turş olduqda -NH qrupunun protonlaşması baş verir. Protonlaşmış funksional qrup əks yüklü tetraqlorurat kompleksini özünə cəlb edir və beləliklə kompleksmələgəlmə baş verir.

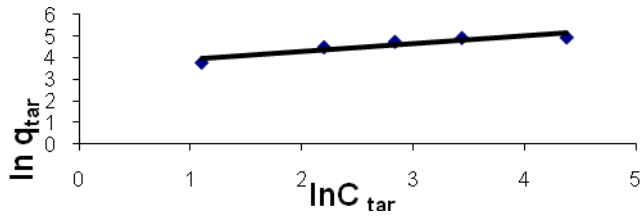
Qızıl ionunun sorbsiyasının zamandan asılılığının tədqiqi məqsədilə fosfoxlorlaşmış polimerin hidroliz məhsulu, ditizonla modifikasiya məhsulu, tərkibinə qeyri kovalent üsulla tiokarbamid, difeniltiokarbamid, ditizon daxil edilmiş fosfon turşu qruplu polimer sorbent seçilmişdir. Fosfoxlorlaşmış polimerin hidroliz məhsulu üçün mühit olaraq distillə suyu, digər sorbentlər üçün isə 1M HCl turşu məhlulu götürülmüşdür (cədvəl 1).

Cədvəl 1  
Polimer sorbentlə sorbsiyanın zamandan asılılığının nəticələri

№	Zaman dəq	Fosfon və fosfat turşu qruplu sorbent		Tiazol qruplu fosfoxlorlaşmış sorbent		Tiokarbamid qeyri kovalent daxil edilmiş sorbent		Ditizon qeyri kovalent daxil edilmiş sorbent		Difenditiokarbamid qeyri kovalent daxil edilmiş sorbent	
		Sorb-siya dərəcəsi, F, %	Sorb-siya tutumu, q <sub>s</sub> , mmol/q	Sorb-siya dərəcəsi, F, %	Sorb-siya tutumu, q <sub>s</sub> , mmol/q	Sorb-siya dərəcəsi, F, %	Sorb-siya tutumu, q <sub>s</sub> , mmol/q	Sorb-siya dərəcəsi, F, %	Sorb-siya tutumu, q <sub>s</sub> , mmol/q	Sorb-siya dərəcəsi, F, %	Sorb-siya tutumu, q <sub>s</sub> , mmol/q
1	5	5	0,05	10,5	0,106	2,5	0,025	5	0,05	0	0
2	15	14,4	0,144	32,5	0,33	15	0,15	11	0,111	8	0,081
3	20	17,4	0,174	45	0,455	20	0,20	20	0,201	17	0,171
4	40	12	0,12	54	0,547	37	0,37	27	0,272	24	0,243
5	60	15,75	0,1575	70	0,71	40	0,40	32	0,323	29	0,291
6	80	11,44	0,1144	76	0,765	50	0,50	38	0,381	31	0,313
7	90	19,78	0,1978	79	0,791	52	0,52	42	0,423	36	0,361
8	115	21	0,21	83	0,834	54	0,54	46	0,461	40	0,405
9	125	22,14	0,2214	86	0,862	55	0,55	48	0,481	41	0,411
10	175	44	0,44	87	0,88	57	0,57	50	0,503	42	0,424
11	200	15,5	0,155	89	0,90	59	0,59	52	0,525	43	0,431

Təcrübədən məlum olur ki, tiazol qruplu polimerlə sorbsiya daha effektivdir. Bu zaman 90% sorbsiya müşahidə olunur.

Ditizonla modifikasiya edilmiş SKD əsaslı sorbentlə Au(III) ionunun sorbsiyasının fazalararası qarşılıqlı təsirini daha dərin tədqiq etmək üçün multıtəbəqəli sorbsiyanı xarakterizə edən Freyndlix adsorbsiya izoterm modelindən istifadə edilmişdir (şəkil 2).



Şək. 2. Au(III)-ionunun xlorid kompleksinin sorbsiyasının Freyndlix izotermi.

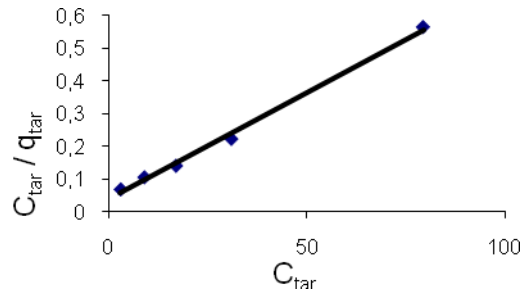
$K_f$  və  $n$ - Freyndlix sabitlərinin qiyməti diaqramın tənliyi əsasında hesablanır (cədvəl 2.).

Cədvəl 2

**Freyndlix izotermi hesablanmış izotermik parametrləri**

Korelyasiya əmsali, $R^2$	Freyndlix sabitinin tərs qiyməti, $1/n$	Freyndlix sabiti, $\ln K_f$	$n$	Multitəbəqəli sorbsiya tutumu, $K$ (mq/q)
0,8578	0,3597	3,58	2,78	35,87

İzotermi hesablanmış parametrlərindən görmək olur ki, sorbsiya izotermi Freyndlix modelinə görə təsvir etmək olar. Lakin multi-təbəqəli sorbsiyanın miqdarı çox aşağıdır (35,87 mq/q). Bundan əlavə qatılığın çox kiçik və çox böyük qiymətlərində tənlikdən alınan qiymətlərlə təcrübi nəticələr tam uyğunlaşmır. Buna görə də sorbsiya nəticələrinin Ləngimür modelinə görə analizinin verilməsi daha məqsədə uyğun hesab edilmişdir (şək. 3).



Şək. 3. Au(III) -ionunun xlorid kompleksinin sorbsiyasının Ləngimür izotermi.

Diaqramın tənliyi əsasında  $Q_m$  və  $K_L$  hesablanmışdır (cədvəl 3).

Cədvəl 3

**Ləngimür izotermi hesablanmış izotermik parametrləri**

Korelyasiya sabiti, $R^2$	Monomolekulyar sorbsiya tutumunun tərs qiyməti, $1/Q_m$	$1/Q_m \cdot K_L$	Monomolekulyar sorbsiya tutumu, $Q_m$ , mq/q	Ləngimür sabiti, $K_L$ , mq/l
0,9961	0,0065	0,0379	200,0	0,106

Diaqramdan görüldüyü kimi Ləngimür əyrisi daha xəttidir ( $R^2=0,9994$ ). Deməli, Au(III) ionunun sintez etdiyimiz polimer sorbentlə sorbsiyası monomolekulyardır yəni, sorbsiya səthdə bircins baş verir.

Au(III) -ionunun xlorid kompleksinin sorbsiyasının xarakterini və ehtimal olunan mexanizmini aydınlaşdırmaq məqsədilə sorbsiyanın kinetik və termodinamik parametrləri tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan sistemdə kinetik məsələnin həlli üçün Lagergren psevdo birinci tərtib, psevdo ikinci tərtib, Bhattaxarya Venkobaxar modelləri tətbiq edilmişdir. Bu modellərin hesablanmış parametrləri 4-cü cədvəldə verilmişdir.

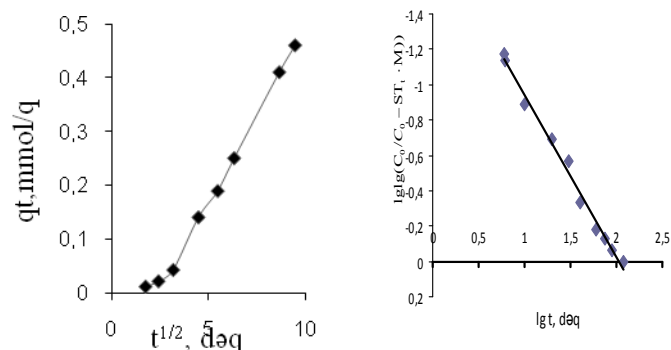
Cədvəl 4

**Qızıl (III) xlor kompleksinin sorbsiyasının hesablanmış kinetik parametrləri**

Kinetik model	Kinetik parametrlər	Korelyasiya əmsali
Banqham modeli	$a = 0,9183$ $K_b = 0,1024 \cdot 10^{-4}$	$R^2 = 0,9908$
Lagergren psevdo birinci tərtib sürət tənliyi	$K_1 = 0,0283 \text{ d} \cdot \text{q}^{-1}$ $q_r = 0,810 \text{ mmol/q}$	$R^2 = 0,9850$
Psevdo ikinci tərtib sürət tənliyi	$K_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ q/mq} \cdot \text{d} \cdot \text{q}$ $q_r = 1,05 \text{ mmol/q}$	$R^2 = 0,9920$
Bhattaxarya Venkobaxar sürət tənliyi	$K_{Bhat} = 0,0237 \text{ d} \cdot \text{q}^{-1}$	$R^2 = 0,9926$

Alınan nəticələrdən görünür ki, psevdo-birinci tərtib reaksiyanın sürət sabiti psevdo ikinci-tərtib reaksiya sürət sabitindən böyükdür və psevdo-birinci tərtib reaksiya tənliyi üzrə alınan tarazlıq sorbsiya tutumunun qiyməti sorbsiya tutumunun təcrübi qiymətinə daha yaxındır. Bu onu göstərir ki, sorbsiyanın sürəti birinci tərtib kimyəvi reaksiyanın sürətinə bərabərdir. Sorbentin Au(III) ionuna görə sorbsiyasının nati-

cələri Veber – Morris daxili diffuziya modeli və Banqham modellərinə uyğun araşdırılmışdır (şək. 4).



**Şək. 4.** Au(III) xlor kompleksinin sorbsiyasının kinetik nəticələrinin Veber–Morris daxili diffuziya(1) və Banqham məsələrdə diffuziya (2) modelinə uyğun koordinatlarda asılılıqları.

Göründüyü kimi, sorbsiyanın ilkin mərhələrinə uyğun olaraq diaqramda qeyri xəttilik müşahidə olunsada, sorbsiya dərəcəsi artdıqca asılılığın xətti xarakter alması kinetikanın daxili diffuziya ilə limitləndiyindən xəbər verir. Lakin Banqham modelinin nəticələri onu göstərir ki, sorbsiyanın sürəti həmçinin məsələrdə diffuziya ilə limitlənir. Deməli, təqdim etdiyimiz polimerlə qızılın sorbsiyasının mexanizmi konkret olaraq ion mübadilə reaksiyasından əlavə məsələdə baş verən digər fiziki-kimyəvi proseslərlə də xarakterizə edilməlidir.

Müxtəlif temperaturalarda (298-353K) aparılmış Au(III) ionunun sorbsiyasının alınmış nəticələrinə görə termodinamik parametrlər hesablanmışdır (cədvəl 5).

**Cədvəl 5**

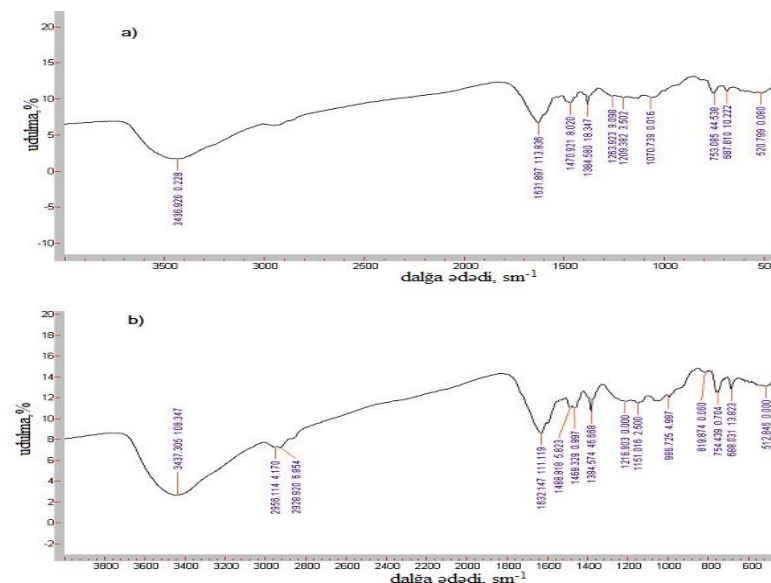
**Müxtəlif temperaturalarda qızılın sorbsiyasının termodinamik parametrlərinin hesablanmış nəticələri**

R <sup>2</sup>	(-ΔH/R)	(ΔS/R)	ΔH (kC/mol)	ΔS (kC.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	ΔG (kC/mol)		
					273	308	323
0,9453	-304,64	2,2701	2,531	18,864	-2,768	-3,301	-3,5127

Nəticələrdən göründüyü kimi, temperatur artdıqca ΔG-nin qiyməti azalır. Bu onunla izah olunur ki, temperatur artdıqca üçölçülü polimer torunun düyünləri arasında konformasiya dəyişir və beləliklə məsələ

mələrin ölçüsü artır və ya səth aktivləşir. Temperaturun artımı entropiya dəyişikliyinə də müsbət təsir edir ki, bu da öz növbəsində sorbsiya zamanı sorbent/məhlul fazalararası nizamsızlığın artımı ilə izah olunur. Bu da onu göstərir ki, temperatur artdıqca qızıl kompleksinin hərəkət gücü artır. Bu da öz növbəsində məsələrdə baş verən sorbsiya zamanı sorbsiya tutumunun artmasına səbəb olur.

Fosfoxlorlanmış polibutadienin ditizonla kimyəvi modifikasiyası əsasında sintez edilmiş sorbentin sorbsiyadan əvvəl və sorbsiya prosesindən sonra İQ – spektrləri çəkilmişdir(şək. 5).

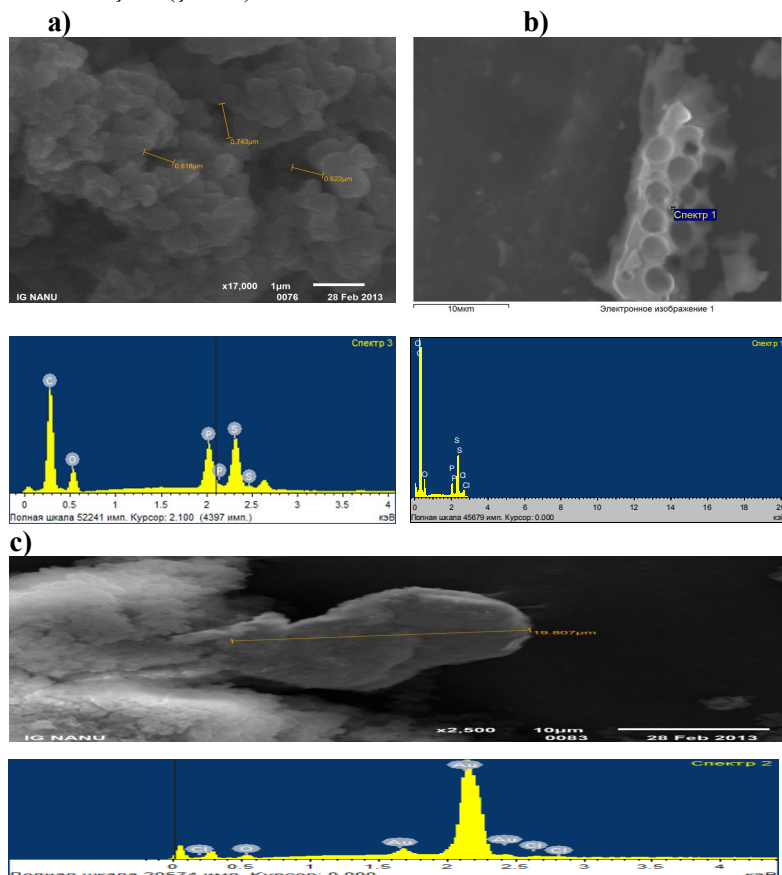


**Şək. 5.** Fosfonil və fosforildixlorid qruplu polimerin ditizonla qarşılıqlı təsirdən alınan sorbentin İQ – spektrləri: a) sorbsiyadan əvvəl; b) Au(III) ionu ilə sorbsiyasından sonra.

Udulma spektrindən də göründüyü kimi 1630 sm<sup>-1</sup> dalğa uzunluğunda udulma fosfoxlorlanmış polibutadiendə N=N qrupunun olmasını təsdiq edir. N-H qrupu üçün 3436 sm<sup>-1</sup>, C=S qrupu üçün 1210 sm<sup>-1</sup>, N-C-N fraqmenti üçün 1570 sm<sup>-1</sup> tezlikli valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları müşahidə edilir (Şək. 5a). Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, fosfoxlorlanmış polibutadienlə ditizonun tam modifikasiyası baş verib. Spektrin analizi sorbsiyasından sonra cüzi bir dəyişikliyi Au(III) ionunun müəyyən olduğunu göstərir (Şək. 5b). Belə ki, 1140-1209 sm<sup>-1</sup> diapazonlu simmetrik və asimmetrik rəqsetməyə uyğun gələn S=C qrupunun

udma zolağında nəzərə çarpacaq dəyişiklik baş vermişdir. Bu onunla izah oluna bilər ki, sorbsiya Au (III) ionunun Au(I) ionuna reduksiyası ilə deyil, zəif əsaslı tion qrupundakı kükürd atomu ilə zəif turşu xassəli tetraqloraurat ionu arasındakı donor – akseptor əlaqəsi mexanizmi ilə gedir.

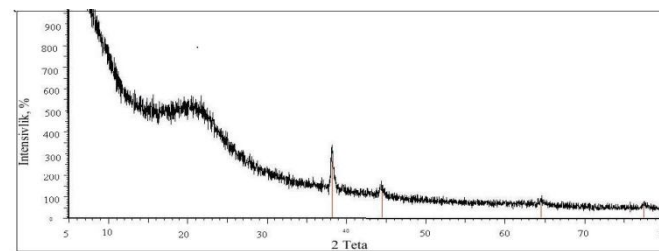
Au(III) ionu ilə sorbsiya prosesindən əvvəl və sonra polimer sorbentlərin Skanedicci elektron mikroskopu ilə tədqiqi aparılmışdır. Sorbentnin SEM təsviri və uyğun rentgen floressent element analiz spektrləri aşağıda verilmişdir (şək. 6).



Şək. 6. Xlorfosforlaşma əsasında alınan polimer sorbentlərin skanedicci elektron mikroskopla mənzərə və rentgen enerji dispersivspektrləri. a) qeyri kovalent kükürlü birləşmə daxil edilmiş SKD-nın hidroliz məhsulu, b) xlorfosforlaşmış SKD-nın ditizonla modifikasiyaməhsulu, c) polimer matrisində reduksiya olunmuş qızıl hissəcikləri.

Göründüyü kimi polimeranaloji çevrilmə aparmaqla məsamələrə malik polimer sorbent alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, qeyri kovalent yolla üzvi reagentlər daxil edilən sorbentin məsamələrində sorbsiyadan sonra qızıl ionu sərbəst hissəciyə keçərək qalır (şək.6c).

Polimer sorbentin məsamələrində Au(III) ionunun sərbəst qızıl hissəciyinə çevrilərək ayrı bir faza şəklində qalması Rentgen difraksiya analizinin köməyiylə də təsdiq edilmişdir (şək.7).



Şək.7.Matrisində qızıl nanohissəciyi olan polimerin difraktoqramı.

Şəkil 7-dən göründüyü kimi difraktometrde müşahidə olunan mənzərə amorf fazaya uyğundur. Sorbent məsamələrində sərbəst vəziyyətə keçirilmiş qızılın tamamilən fərqli diffraksiya mənzərəsi ortaya çıxır. Belə ki, difraktometrde qızıl hissəciyinə məxsus olan reflekslər müşahidə edilir. ASTM-ə görə (Amerika Standartı Beynəlxalq Difraksiya Qiymətləri)  $2\theta = 38,4245$  bucağına uyğun d –kristal qəfəsdə müstəvilər arasındakı məsafənin qiyməti  $2,355^{\circ}A$ ,  $2\theta - 44,5$  üçün  $d=2,039^{\circ}A$ ,  $2\theta - 64,5$  üçün  $d=1,442^{\circ}A$ ,  $2\theta - 77,489$  üçün  $d=1,230^{\circ}A$  hesablanıb. Qızıl hissəciyi üçün hesablanmış d – xarakterik qiyməti onu göstərir ki,  $Fm3m$  ölçülü kubik fəza quruluşlu qızıl metalı polimer hissəciyində ayrı bir faza təşkil edir. Xüsusi proqramla (Evaluation) Rentgen difraktometrik analizinin nəticələri əsasında qızıl zərrəciklərini təşkil edən kristallitlərin ölçüsünün orta qiyməti hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, elementar qızıl hissəciyinin orta ölçüsü 28,31 nm təşkil edir.

Ditizonla modifikasiya olunan fosfoxlorlaşmış polibutadien əsaslı sorbentdəki qızılın desorbsiyası nəticələrinə əsasən eluyentdəki qızılın miqdarı və desorbsiya dərəcəsi hesablanmış, qiymətləri cədvəldə aşağıda verilmişdir (cədvəl 6.)

Cədvəl 6

**Udulmuş Au(III) ionlarının polimer sorbentdən desorbsiyasının nəticələri**

Tsiklin sayı	Eluyent	Desorbsiya edilmiş Au(III)-ionlarının miqdarı					
		Temperatur, °C					
		20		40		70	
		Eluyentdə olan qızılın miqdarı, mq	Sorbsiya dərəcəsi, %	Eluyentdə olan qızılın miqdarı, mq	Sorbsiya dərəcəsi, %	Eluyentdə olan qızılın miqdarı, mq	Sorbsiya dərəcəsi, %
1	1M HCl	0	0	0	0	0	0
1	0.1M TiO-KARBAMID+ 2M HCl	4,7	36,1	5,1	39,2	6,0	46,1
2		1,00	7,69	1,24	9,53	1,366	10,46
3		0,760	5,84	0,820	6,3	0,960	7,38
4		0,510	3,92	0,777	5,9	0,550	4,2
Cəmi		6,97	53,5	7,937	61	8,87	68,14
1	0.2M TiO-KARBAMID + 2M HCl	5,3	40,7	5,9	45,3	7,1	54,6
2		0,98	7,53	0,92	7,07	14,01	7,76
3		0,650	5,0	0,752	5,78	0,770	5,92
4		0,432	3,32	0,442	2,63	0,650	5,0
Cəmi		7,362	56,55	8,014	60,781	9,53	73,258
1	0.4M TiO-KARBAMID+ 2M HCl	6,1	46,9	6,7	51,53	10	77
2		0,92	7,07	0,9	6,92	0,936	7,2
3		0,41	3,15	0,552	4,24	0,460	3,53
4		0,380	2,92	0,311	2,39	0,180	1,38
Cəmi		7,81	60,04	8,463	65,14	11,576	89,11
1	0.5M TiO-KARBAMID + 2M HCl	6,0	46,4	6,59	51,50	9,82	77
2		0,89	7,09	0,85	6,97	0,9325	7,0
3		0,45	3,04	0,555	4,21	0,455	3,02
4		0,299	2,76	0,311	2,30	0,160	1,27
Cəmi		7,639	58,29	8,306	64,98	11,367	88,29

\*Qızılın götürülmüş sorbentdəki miqdarı – 13 mq

Nəticələrdən məlum olur ki, qızılın desorbsiyası 4 tsikldə aparıla bilər. Desorbsiyada əsas rolu tiokarbamid məhlulu oynayır. Yəni, turşu - əsas nəzəriyyəsinə görə tiokarbamid molekulundakı liqand sorbent funksional qrupundan da daha güclü olduğundan qızılla davamlı kompleks əmələ gətirərək onu sorbentdən ayırır.

Təbii qızıl süxurlarının tərkibindəki qızılın ditizonla modifikasiya

edilmiş polibutadien əsaslı sorbentlə sorbsiyası və onun atom –absorbşion üsulla təyini aparılmışdır. Təbii obyekt kimi Gədəbəy, Daşkəsən Şəmkir rayonunun müxtəlif adlı obyektləri seçilmişdir (cədvəl7).

Cədvəl 7

**Müxtəlif yataqlardan götürülmüş qızıl süxuru nümunələrinin sorbsiyasının nəticələri**

No	Yatağın adı	Nümunənin götürüldüyü dərinlik, m (dəniz səviyyəsi nəzərə alınmaqla)	Təbii süxurdakı qızılın miqdarı, q/t	Alikvot hissədəki qızılın miqdarı, mq/l	Sorbsiyadan sonra sorbentdəki qızılın miqdarı, mkq/q
1	Gədəbəy, Minə	1675	20,48	0,5024	0,4908
2	Gədəbəy, Minə	1666	18,45	0,475	0,4312
3	Gədəbəy, Minə	1668	20,28	0,5056	0,4803
4	Gədəbəy rayon	1655	4	0,2	0,17
5	Daşkəsən, Çovdar	1492	0,10	0,005	0,005
6	Daşkəsən, Çovdar	1557	6,18	0,309	0,3071
7	Şəmkir, Cəyirçay	971	0,7	0,035	0,034
8	Gədəbəy, Maarif	1743	0,14	0,007	0,007

Beləliklə, məlum olur ki, sintez etdiyimiz yeni sorbent qızılın sulfidli süxurlarından sorbsiyası üçün effektiv və əlverişlidir.

**NƏTİCƏLƏR**

1. SKD-nın oksidləşmə fosfoxlorlaşdırılma reaksiyası yolu ilə sintez edilmiş məhsulun ditizonla kimyəvi modifikasiyası nəticəsində yeni tip xelatəmələgətirici polimer sorbent alınmışdır.
2. Fosfonil və fosforildixlorid qruplu polimerin ditizonla qarşılıqlı təsirindən alınan sorbentin Au(III) ionuna qarşı sorbsiyasının qanunauyğunları müəyyən edilmişdir. Sorbsiyanın mühitin 1-2 M HCl qatılığında effektiv olması məlum olmuşdur. Maksimal sorbsiya tutumu 138mq/q, maksimal sorbsiya dərəcəsi 85-90 % hesablanmışdır.
3. SKD əsaslı sorbentlə Au(III) ionunun sorbsiyasının tarazlıq qiymətlərinə uyğun hesablanmış nəticələri göstərdi ki, monomolekulyar sorbsiya tutumunun qiyməti böyükdür. Belə ki, Au(III) ionunun polimer sorbentlə sorbsiyasını Ləngimür izoterm modeli ilə ifadə etmək



olar.

4. Müəyyən edilmişdir ki, qızılın xlorid kompleksinin sorbsiya sürəti birinci tərtibdən kimyəvi reaksiyanın sürətinə bərabər olub hesablanmış sürət sabiti  $0,03 \text{ d\ddot{a}q}^{-1}$  –dir. Sorbsiyanın ilk mərhələlərində daxili diffuziya və məsələlərdə diffuziya sürəti limitləndirici əsas mərhələ kimi ehtimal olunur. Sorbsiyanın mexanizmi ion mübadilə reaksiyasından əlavə məsələlərdə baş verən digər fiziki-kimyəvi proseslərlə də xarakterizə edilməlidir.
5. Fosfonil və fosforildixlorid qruplu polimerin ditizonla qarşılıqlı təsirinə alınan sorbentın Au(III) ionuna görə sorbsiyanın əsasən polimer sorbentın funksional qrupunu təşkil edən zəif əsaslı tion fragmentinin kükürd atomu ilə zəif turşu xassəli tetraqloraurat ionu arasındakı donor – akseptor mexanizmi ilə gətməsi müəyyən edilmişdir.
6. Qeyri kovalent yolla üzvi reagentlər daxil edilən sorbentlə qızılın sorbsiyasından sonra rentgen faza və SEM analizi üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, matrisin məsələlərində qızıl ionu sərbəst qızıl hissəciklərinə keçir.
7. Təbii obyekt kimi Gədəbəy, Daşkəsən, Şəmkir rayonunun müxtəlif adlı obyektləri seçilmiş, müxtəlif dərinliklərdən süxur nümunələri götürülərək tədqiqat aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, alınmış sorbent 2M HCl mühitində 323K-də statik şəraitdə təbii süxurun tərkibindəki qızılı effektiv sorbsiya edir.

**Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı əsərlərdə nəşr edilmişdir:**

1. Əzizov A.Ə., Alosmanov R.M., Sadıqov N.M., Yaqubova Ü.İ. Au(III) xlorid kompleksinin polimer sorbentlə sorbsiyanın kinetikasi // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2013, №1, s.74-77
2. Əzizov A.Ə., Əliyev İ.Ə., Sadıqov N.M., Yaqubova Ü.İ. Udulmuş Au(III) ionlarının ditizonla modifikasiya edilmiş polimer sorbentdən desorbsiyanın öyrənilməsi və onun təbii obyektlərə tətbiqi. // Bakı Universitetinin Xəbərləri. Təbiət elmləri seriyası, 2012, №4, s.17-22
3. Yaqubova Ü.İ. Au(III)- ionunun sorbsiyanın tarazlıq və termodinamiki parametrlərinin tədqiqi. // AMEA Xəbərləri. Fizika Texnika və Riyaziyyat elmləri seriyası, 2013, 33-cü cild, №2, s. 113-120
4. Azizov A.A., Aliyev I.A., Yaqubova U.I. Сорбция золота полимерным сорбентом, модифицированным дитизоном. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013, Т. 13, №2, с.156-161
5. Əliyev İ.Ə., Əzizov A.Ə., Yaqubova Ü.İ., Sadıqov N.M. Au(III) ionunun sintetik polimer sorbentlə sorbsiyanın tədqiqi. // Gənc alimlərin

əsərləri, 2011, №4, s. 117-121

6. Алиев И.А., Азизов А.А., Якубова У.И., Мириева У.А. Новые полимерные сорбенты с нековалентно иммобилизованными реагентами / XIII Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии». 2010, Россия, Новосибирск, с.845-847.
7. Yaqubova Ü.İ., Həsənova N.N. Fosfoxlorlaşmış və tərkibində fosfor saxlayan polimer sorbentlərin alınması və sorbsiya xassələri. / Kompleks birləşmələr kimyası, görkəmli əməkdar elm xadimi, professor, M.Q.Əhmədlinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş III Respublika Konfransı, 2006 s.117
8. Əliyev İ.Ə., Əzizov A.Ə., Yaqubova Ü.İ. Polimer matrisində alınmış qızıl hissəciklərinin rentgen faza metodu ilə tədqiqi /b “Fundamental və tətbiqi elmlərin aktual problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu” mövzusunda gənc alim və mütəxəssislərin I Beynəlxalq elmi konfransı. Bakı 2014, s.287.
9. Yaqubova U.I. Sorption of gold by polymer sorbent modified with dithizone. / 3rd International Conference of Organic Chemistry, "Organic Chemistry - Driving Force of Life Development", Tbilisi-2014, p.125
10. Əliyev İ.Ə., Əzizov A.Ə., Yaqubova Ü.İ., Sadıqov N.M., Miriyeva D.T., Kükürlü üzvü birləşmələrin qeyri kovalent immobilizasiyası üsulu ilə alınmış yeni tip sorbentlərin kimyəvi tərkibinin tədqiqi.// Bakı Universitetinin Xəbərləri. Təbiət elmləri seriyası, 2014, №3, s.31-36
11. Aliyev I.A., Azizov A.A., Yaqubova U.I. A New Type Polymer Sorbents for Gold Sorption from Acid Solutions. Biological and Chemical Research, 2016, Volume 3, p.35-43.

**УЛКЕР ИБРАГИМ ГЫЗЫ ЯКУБОВА**

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА ДИВИНИЛА И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ  
СВОЙСТВ К ИОНАМ Au<sup>3+</sup>**

**РЕЗЮМЕ**

Были синтезированы полимерные сорбенты в результате химической модификации дитизоном фосфохлорированного ПБ. По методам ИК-спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, оптической диффузионной спектроскопии, сканирующего электронного микроскопа, термогравиметрии и элементного анализа исследовано строение и состав функциональных полимеров. Установлено, что полученные сорбенты имеют пористую, сшитую структуру и не растворяются ни в каких органических растворителях, растворах неорганических кислот и щелочей. Изучены сорбционные свойства полученных полимер-сорбентов по отношению к ионам золота (III) в водных растворах. Установлено, что степень сорбции золота в кислых средах составляет 85-90 %, а равновесная сорбционная ёмкость полимер-сорбентов 137 мг/г. Экспериментальные результаты сорбции ионов золота были обработаны по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Были определены также некоторые кинетические и термодинамические параметры сорбции золота. Установлено, что сорбция имеет мономолекулярный и эндотермический характер. По результатам исследования установлено, что механизм сорбции характеризуется не только ионообменным, а также физико-химическим процессом, протекающим в порах полимерных сорбентов.

**ULKER IBRAHIM YAKUBOVA**

**DERIVATION OF SORBENTS ON THE BASIS OF DIVINYL  
SYNTETIC RUBBER AND INVESTIGATION  
OF THEIR SORPTION PROPERTIES TO Au<sup>3+</sup>**

**SUMMARY**

The polymeric sorbents have been synthesized by a chemical modification of dithizone phosphochlorinated PB. The structure and composition of functional polymers studied by IR spectroscopy, X-ray fluorescence analysis, the diffusion of optical spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric and elemental analysis. It founded that the obtained sorbents have porous crosslinked structure and do not dissolve in any organic solvents, solutions of inorganic acids and alkalines. The sorption properties of the synthesized polymer sorbents on to gold (III) ion in aqueous solutions have been studied. It is found that the adsorption effect of gold makes 85-90% and the equilibrium sorption capacity of polymer sorbent is 137 mg / g in acidic media. The Langmuir and Freundlich models have been processed to the experimental results of sorption of gold. It was also identified some kinetic and thermodynamic parameters of the gold sorption. It was found that the sorption has monolayer and is endothermic property. From the results of study, it was established that the mechanism of sorption is characterized not only by ion exchange, as well as by physical and chemical processes occurring in the pores of the polymer sorbents.

*На правах рукописи*

**УЛКЕР ИБРАГИМ ГЫЗЫ ЯГУБОВА**

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА ДИВИНИЛА И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ  
СВОЙСТВ К ИОНАМ Au<sup>3+</sup>**

**2304.01 – Химия макромолекул**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации представленной на соискание ученой степени  
доктора философии по химии

**Сумгайыт – 2016**

---

**Каğıз formatı 60x84 1/16. Sayı 100.**

**«Bakı Universiteti» nəşriyyatı, Bakı, AZ 1148, Z.Xəlilov, 23.**