

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03**

РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

КАДИРОВА ЗУХРА ЧИНГИЗОВНА

**МЕТАЛЛ ОКСИДЛАР, ОРГАНИК КИСЛОТАЛАР ВА
N-ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ ЛИГАНДЛАР ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ
СОРБЦИОН ВА ФОТОКАТАЛИТИК МАТЕРИАЛЛАР**

02.00.01-Ноорганик кимё

02.00.04-Физик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Content of the abstract dissertation of doctor of sciences (DSc)

Кадилова Зухра Чингизовна

Металл оксидлар, органик кислоталар ва N-гетероҳалқали лигандлар
ҳосилалари асосидаги сорбцион ва фотокаталитик материаллар. 3

Kadirova Zukhra Chingizovna

Sorption and photocatalytic materials based on metal oxides and metal
complexes of organic acids derivatives and N-heterocyclic ligands. 29

Кадилова Зухра Чингизовна

Сорбционные и фотокаталитические материалы на основе оксидов
металлов и металлокомплексов производных органических кислот и
N-гетероциклических лигандов. 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works. 60

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

КАДИРОВА ЗУХРА ЧИНГИЗОВНА

**МЕТАЛЛ ОКСИДЛАР, ОРГАНИК КИСЛОТАЛАР ВА
N-ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ ЛИГАНДЛАР ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ
СОРБЦИОН ВА ФОТОКАТАЛИТИК МАТЕРИАЛЛАР**

**02.00.01-Ноорганик кимё
02.00.04-Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc./K3 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, инглиз, рус (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчилар:

Парпиев Нусрат Агзамович,
кимё фанлари доктори, профессор, академик

Шарипов Хасан Турабович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Рўзимуродов Олим Нарбекович,
кимё фанлари доктори

Najime Wagata
техника фанлари доктори, профессор

Каттаев Нуриддин Тураевич
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «___» _____ соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824)246-53-21, 246-02-24, E-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№___ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824)246-53-21, 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.ru)

Диссертация автореферати 2019 йил «___» _____ куни тарқатилди.

(2019 йил «___» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х. И. Акбаров

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

М.Г. Мухамедиев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда янги сорбцион ва оксидловчи фотокаталитик материалларни мақсадли равишда яратиш ва уларни металлургия, кимё саноати ва ишлаб чиқаришнинг бошқа соҳалари технологик жараёнларида, жумладан, ҳаво, оқава ва ер усти сувларини органик ва ноорганик ифлослантирувчилардан тозалашда қўллаш муҳим ҳисобланади. Айниқса бу борада арзон ва юқори самарали, экологик тоза сорбент-фотокаталитизаторларни яратиш, уларнинг физик-кимёвий, сорбцион ва каталитик хоссаларини яхшилаш алоҳида аҳамият касб этади.

Жаҳонда олиб борилаётган илмий изланишларда керакли физик-кимёвий хусусиятларга эга сорбент-фотокаталитизаторларни йўналтирилган ҳолда синтез шароитини ишлаб чиқиш бўйича замонавий тадқиқотлар сорбция ва нанодаражадаги фотокаталитик фаолликни ўз ичига олган янгича ёндошув асосида амалга оширилмоқда. Нанозаррачалар учун солиштирма юза ва реакция қобилиятнинг ортиши, сирт реакциялари зонасигача бўлган масофанинг қисқариши сабабли фотогенерацияланган заряд ташувчиларни янада самарали ажралиши содир бўлади. Дунёнинг етакчи олимлари томонидан сорбент-фотокаталитизаторларни олиш учун янги металлокомплексли каталитизаторларни синтез қилиш ва структурасини ўрганиш, каталитизатор ташувчилари учун матрицаларни танлаш ҳамда уларга турли металоксидли нанозаррачаларни мақсадли киритиш, сорбция ва фотореакциялар кинетикаси ҳамда механизмини аниқлаш, шунингдек олинган материалларни фотосинтез параметрлар асосида экотоксикологик баҳолаш бўйича кўплаб назарий ишлар амалга оширилган.

Мамлакатимизда кимё саноати соҳасини ривожлантириш мақсадида замонавий талабларга жавоб бера оладиган янги турдаги сорбентлар ва фотокаталитизаторлар ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида муайян натижаларга, айниқса, янгича ёндашувларга асосланган ишлаб чиқариш чиқиндилари асосида сорбент ва фотокаталитизаторлар олишнинг илмий асосларини яратиш ва ички бозорни импорт ўрнини босувчи маҳаллий кимёвий сорбентлар билан таъминлаш соҳасида кенг кўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида¹ «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада маҳаллий хом ашёлар асосида сорбцион ва каталитик материалларни ишлаб чиқариш учун иқтисодий жиҳатдан самарали ва экологик тоза технологияларни яратиш, улардан чиқиндиларни утилизация қилиш ва экологик хавфсизлик учун фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

¹2017- 2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича ҳаракатлар стратегияси / Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли Фармонида 1-илова, п. 3.2.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3983-сон, 2018 йил 17 январдаги «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3479-сон Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишига мувофиқ равишда бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Металл оксидлари, органик кислоталар ва N-гетероҳалқали лигандлар ҳосилалари металлокомплекслари асосида сорбцион ва фотокаталитик материалларни олишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан: Tokyo University of Science (Япония), Stockholm University (Швеция), Tokyo Institute of Technology (Япония), University of California Irvin (АҚШ), University of Erlangen-Nurnberg (Германия), Technical Institute of Physics and Chemistry (Хитой), Санкт-Петербург давлат университети (Россия), Ўзбекистон Миллий университети, Биоорганик кимё институти, Умумий ва ноорганик кимё институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Металлокомплекслар, сорбент-фотокатализаторларни олиш ва уларни қўллашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, куйидаги илмий натижалар олинган: азотли гетероҳалқали бирикмалар билан аралаш лигандли комплекслар синтез қилинган (Умумий ва ноорганик кимё институти, Биоорганик кимё институти, Ўзбекистон); оксидланиш реакциясида каталитик фаолликка эга оксомолибден ва ванадий комплекслари синтез қилинган (Stockholm University, Швеция); қуёш нурлари таъсирида фото-электрокимёвий жараёнларни қўллашнинг истиқболли йўналишлари аниқланган (Tokyo University of Science, Япония); чиқиндиларни утилизация қилиш асосида экология соҳаси учун янги сорбцион фотокаталитик материаллар олинган (Tokyo Institute of Technology, Япония); сувни фотокаталитик парчалаш учун қурилма яратилган (University of California Irvin, АҚШ); органик синтез учун фотокаталитик жараёнларнинг синтетик аспектлари аниқланган (University of Erlangen-Nurnberg, Германия); плёнкали функционал фотокаталитик қопламалар, гетероструктурали нанокомпозицион фотокатализаторлар, сув ва ҳавони тозалаш учун сорбцион материаллар ишлаб чиқилган (Technical Institute of Physics and Chemistry,

²Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> ва бошқа манбаалар материаллари асосида тайёрланган

Хитой; Санкт-Петербург давлат университети, Россия; Ўзбекистон Миллий университети, Умумий ва ноорганик кимё институти, Ўзбекистон).

Дунёда янги аралаш лигандли комплекслар олишнинг ва «таркиб-структура-микроструктура-хосса» боғлиқлиги қонуниятларини аниқлаш, улардан сорбцион ва фотокаталитик материаллар сифатида амалда фойдаланиш бўйича қатор, жумладан, куйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: юқори самарали янги сорбент-фотокаталитизаторларни мақсадли олиш; сорбент-фотокаталитизаторларнинг сорбцион, каталитик ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш; металлокомплекслар иштирокидаги каталитик механизмларни аниқлаш; экологик муаммоларни бартараф этишга, фотосинтетик фаоллик асосида экотоксикологик назоратга ёрдам берувчи янги сорбцион ва фотокаталитик материалларни синтез қилиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг қатор етакчи илмий марказларида сорбент-фотокаталитизаторларни олиш, улардан оқова ва ер усти сувларини тозалашда, фотосинтетик фаоллик асосида экотоксикологик назоратда фойдаланишга йўналтирилган илмий-тадқиқотлар амалга оширилмоқда. Жумладан, А. Fujishima, L. Jiang, H. Kisch, S. Ardo, M. Miyauchi, A.V. Емелин тадқиқотларида ушбу йўналишга алоҳида эътибор қаратилган.

Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, 2-амино-1-метилбензимидазол, никотин- ва пиразингидроксам кислоталар асосидаги аралаш лигандли комплексларнинг синтези, тузилишини, каталитик фаоллигини ўрганиш бўйича тизимли тадқиқотлар ўтказилмаган. А.Д.Гарновский, В.Ю. Кукушкин, F. Kuhn, M. Karkas каби олимларнинг ишлари каталитик фаолликка эга гетероҳалқали металлокомплекслар тадқиқотига бағишланган.

Ўзбекистонда координацион бирикмалар кимёси соҳасида академиклар Н.А.Парпиев, А.Ғ. Ғаниев, Б.Т. Ибрагимов, профессорлар Х.Т. Шарипов, Т.А.Азизов, Х.Х. Тўраев, А.А. Шабилалов, Б.В. Умаров, У. Худойбергенов, М.М. Эшонхўжаева, Ш.А. Қодировалар илмий мактаблари олимлари фаолият олиб бормоқда. Профессорлар М.П. Юнусов, Т.М. Бабаев, М.Ғ.Мухамедиев, З.А.Сманова, О.Н. Рузимурадов томонидан кимёвий технология, тиббиёт ва халқ хўжалигининг бошқа соҳаларида фойдаланиладиган турли полимер сорбентлар ва фотокаталитизаторлар ишлаб чиқилмоқда. Бироқ сорбентлар ва каталитизаторлар бўйича кенг маълумотлар бўлишига қарамасдан, янги сорбент-фотокаталитизаторларни олиш, уларнинг сорбцион, комплекс ҳосил қилиш хоссалари тадқиқ қилинмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти ва «Ўзбекистон-Япония ёшлар инновация маркази» ДК илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф7-22 «Металлокомплексли наноструктурали фотокаталитизаторлардаги кимёвий боғ табиатининг ўзига хослиги ва уларнинг таъсир механизмларини турли

омилларга боғлиқ ҳолда ўрганиш» (2012-2016 йй.), Я06-05 «Сув ва ҳавони органик чиқиндилардан фотокаталитик тозалаш учун металсульфидли материалларни ишлаб чиқиш» (2017-2018 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади металл оксидлар, органик кислоталар ва N-гетероҳалқали лигандлар ҳосилалари асосидаги сорбцион ва фотокаталитик материалларни олиш, уларнинг физик-кимёвий ва каталитик хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

2-амино-1-метилбензимидазол, гармалин ва N-сақлаган гетероҳалқали гидроксам кислоталар билан Zn(II), Mo(VI), V(IV) ларнинг аралаш лигандли координацион бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг тузилишидаги хусусиятларни, кимёвий боғ табиатини ва «таркиб-структура-хосса» орасидаги фундаментал қонуниятларни аниқлаш;

монокристаллар олиш, комплексларнинг кристалл ва электрон тузилишини тадқиқ қилиш, ионларнинг электрон конфигурацияси ва лигандларнинг координацияланиш усулларига боғлиқ ҳолда тузилишдаги хусусиятларини аниқлаш;

фаолланган кўмир ва улар асосида сорбент-фотокатализаторларни олиш, ғовакли матрица, металоксидлар ва координацион бирикмалар асосидаги сорбент-фотокатализаторларнинг таркиби, структураси, микроструктураси ва хоссалари орасидаги боғлиқликни исботлаш;

ноорганик ва органик поллютантларга нисбатан сорбцион хоссаларининг сорбент-фотокатализаторларнинг микротузилиши, комплекс ҳосил қилиши ва сорбция ўтказиш шароитини аниқлаш;

сорбция селективлигини, кинетикаси, гетероген ҳамда гомоген катализ фотокаталитик жараёнларини аниқлаш;

олинган сорбент-фотокатализаторларни саноат шароитида қўллаш учун лаборатория синовидан ўтказиш, саноат ва чиқинди оқова сувларини тозалаш, сувнинг ифлосланишини баҳолашнинг экотоксикологик усуллари учун олинган материалларни қўллаш мумкин бўлган соҳалари бўйича тавсиялар ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти фаолланган кўмир (AC), титан оксиди, темир оксиди, 2-амино-1-метилбензимидазол (MAB), гидроксам кислота (HA) ҳосилалари - никотингидроксам (NHA) ва пиразингидроксам кислота (PHA), гармалин (GLN), полистирол ва дивинилбензол асосидаги полимер матрица (Porolas), молибден, ванадий ва ўтувчи металллар диоксокомплекслари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети органик кислоталар ва азот тутган гетероҳалқали бирикмалар ҳосилаларини комплексларининг таркиби, тузилиши, хоссалари, сорбент-фотокатализаторлар, оксидланиш ва фотодеградация реакциялари катализи, физик-кимёвий хоссалар, сорбция, кинетика ва жараёнлар термодинамикаси, экотоксикологик баҳолаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот усуллари сифатида ИҚ-Фурье (ИҚ) ва электрон (УБ) спектроскопия, диффуз қайтарилиш спектроскопия (ДҚС), элемент анализи, рентген фазали (РФА), рентген структурали (РСА), дифференциал-термик (ДТА) анализлар, индуктив-боғланган плазмали масс-спектрометрия (ICP-MS), атом-абсорбцион спектроскопия (ААС), энерго-дисперсион анализ ва сканерловчи электрон микроскопия (SEM-EDX), трансмиссион электрон микроскопия (ТЕМ), Массбауэр спектроскопияси (МС), рентген фотоэлектрон спектроскопия (XPS), суяқ азот бўйича адсорбциядан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор Zn(II), Mo(VI), V(V) ларнинг 2-амино-1-метилбензимидазол, гармалин ва N-гетероҳалқали гидроксам кислота билан янги комплекс бирикмалари синтез қилинган;

янги аралаш лигандли комплексларда РНА, ННА, МАВ, GLN молекулаларининг тузилиши ва координацияланиш усуллари, 3 та лиганд ҳамда 4 та Zn(II), Mo(VI), V(IV) комплексларининг кристалл ва молекуляр структуралари аниқланган, шунингдек [GLN+H]₂[ZnCl₄] комплексида бензимидазол ион жуфтларининг ҳосил бўлиши исботланган;

металл комплексларининг каталитик таъсири ацетилацетон ва НА ионлари билан бидентат координацияланган N¹O⁵-конфигурацияли [VO(MAB)(асас)₂] ҳамда O⁶-конфигурацияли [MoO₂(НА-Н)₂] бузилган октаэдрик комплексларнинг электрон тузилиши ва металл иони ташқи электрон поғонасини ўзгартириш билан намоён бўладиган транс-таъсирга боғлиқлиги аниқланган;

илк бор титан ва темир оксидларини фаолланган кўмир ҳамда ноионоген стирол-дивинилбензол матрицаси билан бирлаштириб, хоссалари олдиндан белгиланган янги сорбент-фотокатализаторлар олинган;

илк бор олинган сорбент-фотокатализаторларнинг газ фазада ацетальдегид ҳамда эритмада никел, фосфат ва метилен кўкига нисбатан сорбцион ва кинетик хусусиятлари, шунингдек сорбция ва фотодеградациянинг оптимал шароитлари аниқланган;

эритмада ва қаттиқ фазада ҳосил бўладиган комплексларнинг таркиби ва тузилишининг сорбция жараёнига ҳамда органик молекулалар фотодеградациясига таъсири кўрсатилган, сорбция механизми, десорбцион хоссалар аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Zn(II), Mo(VI), V(IV) ионларининг 2-амино-1-метилбензимидазол, гармалин ва N-тутган гетероҳалқали гидроксам кислоталар билан аралаш лигандли координацион бирикмаларини синтез қилиш шароити яратилган;

фаолланган кўмир ва ноионоген полимер матрицалар асосида хорижий аналоглардан қолишмайдиган юқори самарали сорбент-фотокатализаторлар олинган;

оқава сувларни таҳлил қилиш ва сорбцион тозалаш учун услубий тавсиялар ишлаб чиқилган;

сувни экспресс таҳлили учун фотосинтетик фаолликни аниқлаш асосида сувнинг сифатини экотоксикологик баҳолаш усули яратилган;

сорбент-фотокатализаторлар юзасидаги эритмада содир бўладиган сорбция жараёнини компьютерда моделлаштириш орқали уларнинг каталитик хусусиятлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тадқиқотнинг замонавий, юқори информацион физик-кимёвий усуллари (ИК, УБ, ДҚЭС, ААС, ICP-MS, ДТА, РФА, РСА, SEM-EDX, ТЕМ, MS, XPS, суюқ азот бўйича адсорбция, квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари) қўлланилганлиги билан асосланади. Статистик қайта ишлаш усулларида фойдаланиб, замонавий кинетик ва сорбция термодинамикаси назариялари асосида хулосалар қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти лигандлар ва комплексларнинг электрон, фазовий тузилишини, GLN, РНА, ННА ва МАВ таркиби ва донор атомларининг координацияланиш қобилиятини, шунингдек, сорбент-фотокатализаторлар хоссалари, таркиби, структураси, микроструктураси орасидаги ўзаро боғлиқликни тадқиқ қилишни, сорбент-фотокатализаторларнинг сорбцион ва кинетик хоссаларини ҳамда оксидланиш ва фотодеградация реакцияларидаги каталитик механизмларни аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти 7 та янги бирикма тузилишининг халқаро Кембриж маълумотлар базасига киритилганлиги, экологик аҳамиятга эга бўлган янги сорбцион ва фотокаталитик материаллар яратилганлиги, улардан саноат ва маиший оқава сувларини тозалашда қўлланилганлиги, фотосинтетик фаолликни аниқлаш асосида сувни экотоксикологик баҳолашнинг патентланган янги усулининг ишлаб чиқилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Металл оксидлар, органик кислоталар ва N-гетероҳалқали лигандлар ҳосилалари асосидаги сорбцион ва фотокаталитик материаллар бўйича олинган илмий натижалар асосида:

рух комплекси асосидаги янги препаратни яратиш учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№IAP 03236, 31.03.2003 й.). Натижада экологик мувозанатни сақлаган ҳолда шоли уруғини экиш олди ишлови самарадорлигини оширувчи янги препарат олиш имконини берган;

фотосинтетик фаоллик асосида сувнинг экотоксикологик баҳолаш учун Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтиро патенти олинган (№IAP 04167, 06.09.2007 й.). Натижада яратилган янги биотестлаш усули биопрепаратларни сув ўсимликларининг ҳаётлилигига таъсири орқали сувнинг ифлосланиш даражасини тезкор таҳлил қилиш имконини берган;

еттита янги бирикмаларнинг рентген тузилиши таҳлили натижалари Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CIF: FUZZAB02, XOCFAW,

FUZZAB01, QEQPOR, BOVMAB, IMIXEN, EVAMUK). Натижада базага киритилган янги кимёвий бирикмалар ўхшаш бирикмаларни синтез қилиш ва тузилишини тавсифлаш имконини берган;

сорбция ва фотодеградация бўйича олинган маълумотлардан юқори импакт-факторли (IF) 117 та хорижий журналларда намуналарнинг кристалл ва молекуляр тузилиши, сорбцион ва фотокаталитик хоссали янги материалларни яратиш ва физик-кимёвий таҳлили учун фойдаланилган (Chemistry of Materials, 2015, V.27, RG, IF=8.68; Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, V.17, RG, IF=4.20; Chemical Engineering Journal, 2018, V.339, Elsevier, IF=6.735; Environmental science & technology, 2018, V.52, Science Citation Report, IF=6.653; Catalysis Today, 2018, Elsevier, IF=4.667; Journal of Cleaner Production, 2019, V.215, Elsevier, IF=5.651). Натижада металоксид ва ғовак матрицалар асосидаги сорбент-фотокатализаторларни йўналтирилган синтезини амалга ошириш имконини берган;

сувни тозалашни тезлаштириш ва тозалик даражасини ошириш бўйича услубий тавсиянома Сурхондарё вилояти экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш бошқармаси амалиёти маиший чиқинди сувларни сорбцион тозалаш жараёнига жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф-муҳитни муҳофаза қилиш бўйича давлат қўмитасининг 2018 йил 29 январдаги 03-03-752-сон маълумотномаси). Натижада маиший чиқинди сувларни тозалаш самарадорлиги ва тезлигини ошириш имконини берган;

сорбент-фотокатализаторларнинг олиниш усуллари Япониянинг Кюсю университетининг мақсадли илмий тадқиқотида фойдаланилган (Япония Кюсю университетининг 2019 йил 12 мартдаги маълумотномаси). Натижада энергетик ва экологик янги фотокатализаторлар олиш имконини берган;

сорбент-фотокатализаторлар ОТ-Ф7-48 «Полимер материаллар сиртига иммобилланган металллар нанозаррачаларининг фазавий ўзгаришлари механизмини тадқиқ қилиш» мавзусидаги фундаментал лойиҳада технологик ва экологик мақсадлар учун янги сорбцион материалларни яратиш ва чиқинди сувлардан металл ионларини тозалашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2019 йил 1 мартдаги 89-03-863-сон маълумотномаси). Натижада чиқинди сувларни детоксификациялашни сорбентлар ёрдамида кимёвий таҳлил маълумотлари билан таққослаш имконини берган;

синтез қилинган координацион бирикмалардан ФА-Ф7-012 рақамли «Полифункционал таъсирли янги аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, тузилиши, реакция қобилиятлари ва биологик хоссаларининг илмий асослари» мавзусидаги фундаментал лойиҳада биологик фаол хусусиятларнинг молекула тузилишига, марказий атом қуршовига ва лигандлар табиатига боғлиқлигини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2019 йил 14 мартдаги 4/1255-704-сон маълумотномаси). Натижада янги аралаш лигандли комплексларнинг таркиби, тузилиши, лигандларнинг металл ионлари билан координацияланишини тавсифлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 46 та, жумладан, 35 та халқаро ва 11 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 67 та илмий иш чоп этилган, шулардан, иккита патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фан доктори диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 19 та мақола, жумладан, 2 та республика ва 17 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Экологияда қўллаш учун сорбцион ва фотокаталитик хоссаларга эга материалларни тадқиқ қилиш**» деб номланган биринчи бобда адабиётлар таҳлили келтирилган бўлиб, унда экология учун сорбцион ва фотокаталитик хоссаларга эга материаллар, фаолланган кўмир олиш ва унинг хоссаларини ўрганишга, саноат чиқиндиларини сорбентлар олишда қўллашга, сувни фотокалитик усулда тозалаш ҳамда фото-Фентон системаларга доир адабиётларнинг ҳозирги ҳолати таҳлил қилинган.

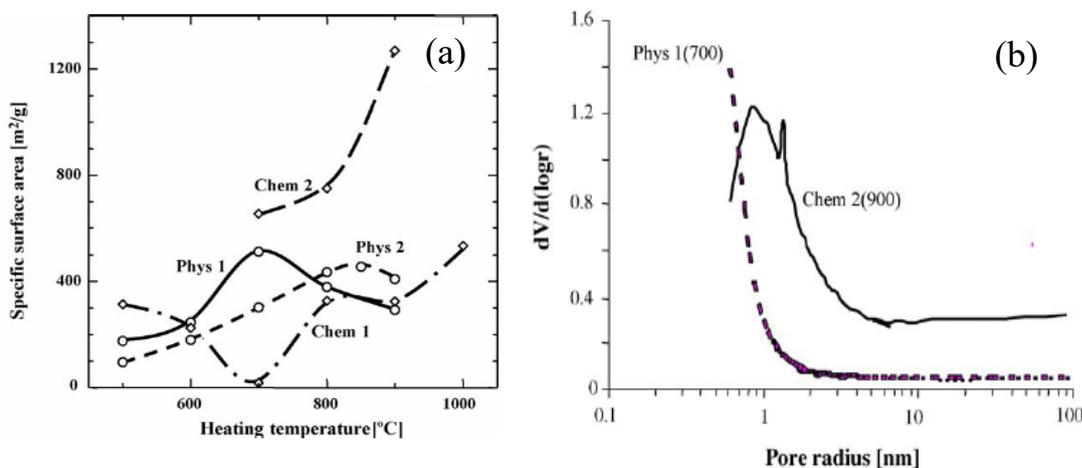
Адабиётлардаги манбаларда мавжуд бўлган тенденциялар таҳлили шуни кўрсатадики, сорбцион ва каталитик хоссалари яхшиланган каталитик материалларни олиш долзарблигича қолмоқда, анъанавий материалларга қараганда олинишининг соддалиги, мультисорбция қобилятига эгалиги, иқтисодий самарадорлиги ва экологик ҳавфсизлиги жиҳатидан афзаллиги уларнинг ривожланиш истиқболларига эга эканлигини кўрсатади.

Диссертациянинг «**Каталитик хусусиятларга эга N-гетероциклик бирикмаларнинг координацион бирикмаларини ва сорбент-фотокатализаторларни олиш. Сорбцион ва фотокаталитик экспериментлар ўтказиш методикаси**» деб номланган иккинчи бобда тадқиқот объекти ва усуллари келтирилган, дастлабки органик лигандлар, Zn(II), Mo(VI), V(V) нинг 2-амино-1-метилбензимидазол, гармалин ва N-сақлаган гетероҳалқали гидроксам кислоталар билан комплекс бирикмалари

синтези, фаолланган кўмир, фотокаталитик материалларни олиш усуллари, шунингдек сорбцион ва каталитик экспериментларни ўтказиш методикаси баён қилинган. Шунингдек, элемент анализ, ИҚ, УБ, ДҚЭС, РФА, РСА, ДТА, ААС, ICP-MS, SEM-EDX, TEM, MS, XPS, солиштирма сиртни ўлчаш, микротузилиш тадқиқоти ва бошқа тузилишни аниқлаш усуллари тавсифи келтирилган.

Диссертациянинг «Фаолланган кўмир ва ишлаб чиқариш чиқиндилари асосидаги сорбентларнинг тадқиқоти» деб номланган учинчи бобида қоғоз саноати чиқиндиларидан олинган фаолланган кўмир асосидаги сорбентларнинг структурасини ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга, шунингдек уларнинг оғир металл ионлари, фосфатлар ва органик бўёқларга нисбатан сорбцион хоссаларига доир натижалар келтирилган.

Фаолланган кўмир ва аморф $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ дан иборат бўлган ғовакли матрицалар - қоғоз-пластик ёнилғини (RPF) физик ва кимёвий фаоллаштириб (K_2CO_3) олинди. Физик фаоллаштириб олинган намуналар таркибидаги золнинг миқдори (≤ 45 мас.%) кимёвий фаоллаштирилганларга (≤ 28 мас.%) нисбатан анча юқори. Икки босқичли кимёвий фаоллаштирилган намуналарнинг максимал нисбий майдон юзаси ($1300 \text{ м}^2/\text{г}$ га яқин) эса физик фаоллаштириб олинган намуналарга ($500 \text{ м}^2/\text{г}$ га яқин) нисбатан катта (1-расм). Ғовакларнинг тақсимланиши физик фаоллаштирилган намуналар учун микроғовакли структурани, кимёвий фаоллаштирилганлар учун эса мезоғовакли структурани кўрсатди (1б-расм).



1-расм. Ҳарорат таъсирида фаоллашган намуналарнинг $S_{\text{ВЕТ}}$ (а) ва физик (Phys1(700)) ҳамда кимёвий (Chem2(900)) фаоллаштирилган намуналарнинг ўлчамлари бўйича ғовакларнинг тақсимланиши (б)

Намуналар оғир металл ионлари (Ni^{2+}), экологик заҳарли оксианион (PO_4^{3-}) ва органик бўёқлар (метилен кўки (МВ)) бўйича юқори мультисорбцион хоссани кўрсатди. Физик фаоллаштирилган намуналар Ni^{2+} ва фосфат ионларига, кимёвий фаоллаштирилган намуна эса МВ га нисбатан юқори сорбцион сиғимни намоён этди (1-жадвал).

Катта ўлчамдаги МВ молекуласи билан кичик ҳажмдаги ғовакларнинг бир-бирига мос келмаслиги сабабли иккита намунада МВ нинг сорбцияланиш тезлиги деярли бир хил ($k_2(\text{Phys1})=0,13$ ва $k_2(\text{Chem2})=0,15$ г/ммоль·мин) ҳамда нисбатан кичик.

Бундан ташқари органик толалар ва ноорганик тўлдирувчилардан (каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), кальцит (CaCO_3) ва тальк ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)) ташкил топган қоғоз шламларини майдалаш, куйдириш ва/ёки физик фаоллаштириш йўли билан сувдаги зарарли ноорганик ва органик катион ва анионларни йўқотиш учун арзон, юқори самарали сорбентлар олинди.

1-жадвал

Физик (Phys1 (700)) ва кимёвий (Chem2 (900)) фаоллаштирилган намуналарнинг хоссалари

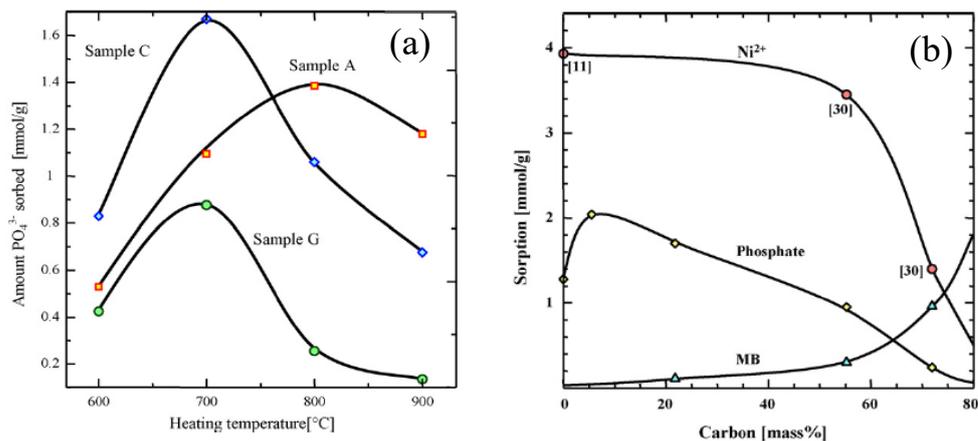
Сорбат	Намуналар	Лангмюр параметрлари				Фрейдлих параметрлари		
		Q_0 (ммоль/г)	b (л/ммоль)	R^2	ΔG (кЖ/мол)	K_F (ммоль/г)	n	R^2
Ni^{2+}	Phys1(700)	3.45	2900	0.9986	-36.9	2.93	10.9	0.6403
	Chem2(900)	1.40	1.23	0.9943	-17.6	0.81	4.28	0.8789
PO_4^{3-}	Phys1(700)	0.95	27.8	0.9591	-25.4	0.87	38.3	0.1469
	Chem2(900)	0.24	2.00	0.9539	-18.8	0.13	2.53	0.961
МВ	Phys1(700)	0.30	11160	0.9976	-40.2	0.32	62.9	0.8839
	Chem2(900)	0.96	5230	0.9970	-38.3	2.07	6.20	0.9964

Қоғоз шлам 800 °С га қадар қиздирилганда дастлабки ноорганик фазалар парчаланиб, аморф $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CAS) ҳосил бўлади ва у 900 °С да гехленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) ва анортитга ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) кристалланади. Куйдирилган намуна (С) ва майдаланган гранула намуналари (G) кўринишидаги қоғоз шламнинг органик қисми ҳавода қиздирилганда тўлиқ ёниб кетсада, N_2 атмосферасида физик фаоллаштириш йўли билан олинган намуна (А) фаолланган кўмирга айланди. Физик фаоллаштирилган А намуна С намунага (20 м²/г) нисбатан каттароқ $S_{\text{ВЕТ}}$ (70 м²/г 600°С да) ни намоён қилди. 800°С дан юқори ҳароратда қиздириш натижасида заррачаларнинг ўзаро бир-бирига ёпишиши $S_{\text{ВЕТ}}$ нинг кескин камайишига олиб келсада, G намунанинг $S_{\text{ВЕТ}}$ қиймати (37 м²/г) механик фаоллаштириш натижасида кичик заррачалар шаклланишига олиб келиши оқибатида сезиларди ортди.

Сорбция бўйича тажрибалар шуни кўрсатдики, 700 °С га қадар қиздирилган С ва G намуналарда ҳамда 800 °С дан юқори ҳароратда қиздирилган А намуналарда фосфат иони максимал даражада сорбцияланади (2а-расм). Фосфат ва МВ ларнинг сорбция изотермаси Фрейдлих моделига нисбатан Ленгмюр модели билан яхшироқ тавсифланди. С700, А800 ва G700 намуналарининг сорбцион сиғими мос равишда 2,04, 1,70 ва 1,38 ммоль/г ни ташкил этди. А800 намунасида МВ сорбциясининг Q_0 ва k_2 қийматлари мос равишда 0,11 ммоль/г ва 107 г/ммоль·мин ни ташкил этди. А намунанинг мультисорбцион хусусияти намунада аморф ҳолдаги CAS ва AC ларнинг

мавжудлиги балан изоҳланади. Фосфат ва МВ ларнинг сорбция кинетикаси псевдо иккинчи-тартибли модел билан яхши тавсифланди. Фосфат ионларининг сорбция тезлиги константаси $G700(k_2=6,57) < A800(k_2=0,004) < C700$ қаторда ортади.

Хар хил намуналар учун олинган маълумотларни таққослаш шуни кўрсатдики, таркибида 50–60 мас. % углерод сақлаган намуналар оғир металл ионлари (Ni^{2+}), зарарли оксианионлар (фосфатлар) ва органик бўёқларни (МВ) бир вақтнинг ўзида ютиши учун оптимал ҳисобланади (2b-расм).



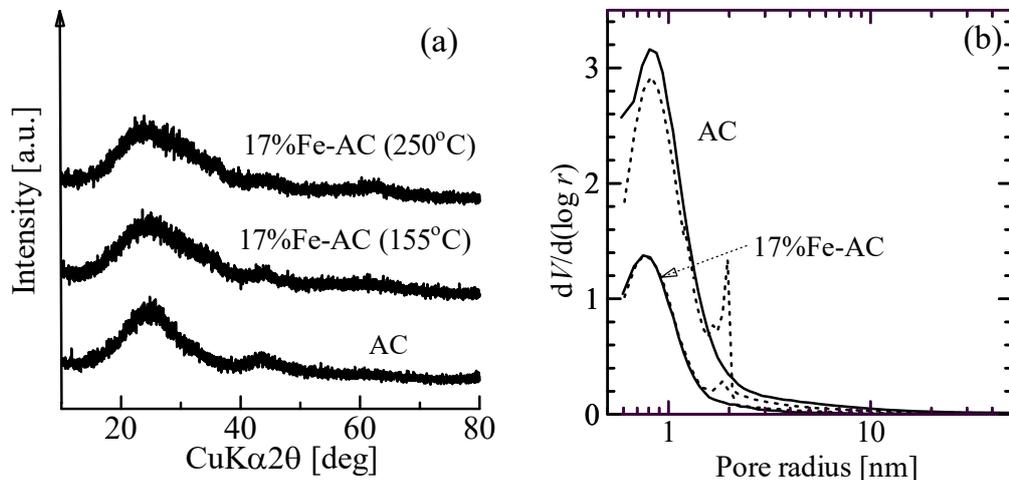
2-расм. Фосфат ионларининг иссиқлик ҳароратига (a) ва Ni^{2+} , фосфат ҳамда МВ нинг сорбцияси ўзгаришининг намуна таркибидаги углерод миқдорига боғлиқлиги (b)

Диссертациянинг «Ғовакли матрица ва металоксидлар, металлокомплекслар асосидаги материалларнинг сорбцион ва каталитик хоссалари» деб номланган тўртинчи бобида ғовакли тузилишга эга углеродли, полимер матрица, металл оксидлар, шунингдек гомоген ва гетероген шароитда металл комплекслари асосида олинган материалларнинг физик-кимёвий, сорбцион хоссалари ва каталитик хоссалари ўрганилган.

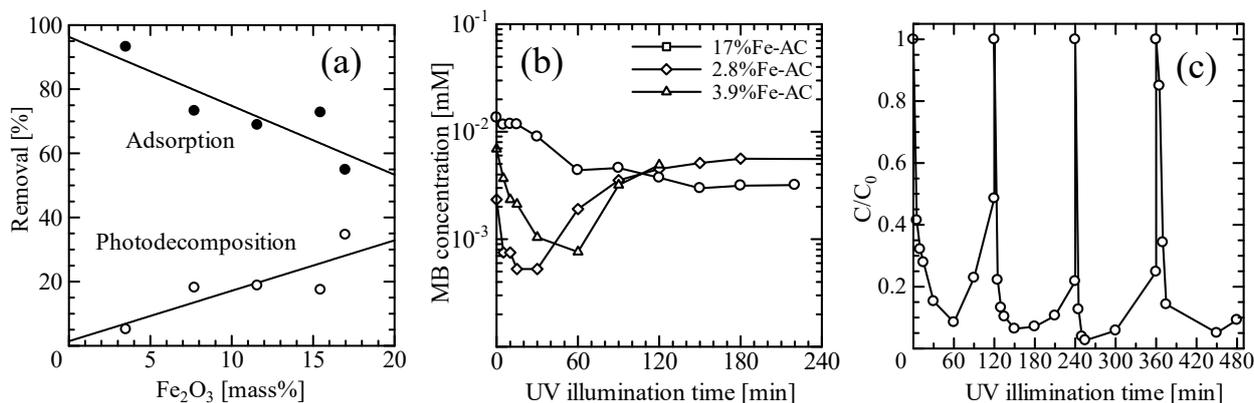
Яримўтказгич хусусиятига эга бўлган нанозаррачалар шаклидаги металл оксидларини АС структурасига киритиш орқали сорбцион хусусиятлари яхши бўлган фотокаталитик материалларни олиш мумкин. Кукунсимон фаоллашган кўмир ва Fe_2O_3 (Fe-AC) лар асосидаги материаллар микроғовакли АС га Fe(III) нитрат эритмасини шимдириб, сўнгра уни 250 °C да термик ишлов бериш йўли билан тайёрланди. Хар хил миқдорда Fe (~17 мас. %) бўлган Fe-AC намуналари микроғовакли ($S_{вет} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) (3а-расм) ва аморф (3б-расм) тузилишга эга бўлди.

Фаоллашган кўмирнинг Fe_2O_3 билан комбинацияси оксалат кислота (ОА) иштирокида УБ-нурланиш остида МВ нинг адсорбцияси ва фотодеградацияси учун жуда муҳимдир. МВ адсорбцияси қоронғиликда (24 соат) ўрганилди, Fe-AC намуналарининг адсорбцион изотермалари Ленгмюр моделига мос келди. Оксид билан намуналарни импрегнирлаш $S_{вет}$ қийматини 2 мартага камайишига олиб келди. Бир вақтнинг ўзида оксид миқдори ошиши билан адсорбцион сифим (%) (4а-расм) ва фотодеградация

тезлиги (4б-расм) камаяди, лекин МВ нинг фотодеградация миқдори (%) одатда ортади (4а-расм). Бироқ юқори тезликдаги фотодеградация сабабли УБ-нурланиш остида фотодеградация тажрибалари давомида МВ ни эритмага сезиларли даражада десорбциясига олиб келди (4b-расм). Ушбу салбий таъсир Fe нинг масса миқдори ~10% бўлган ва ғоваклар 25% га тўлган намуналар учун кўпроқ аниқланди.



3-расм. 155 ва 250 °C да қиздирилган AC ва 17% Fe-AC намуналарининг рентгенограммалари (a) ҳамда ғовак ўлчамларининг тақсимланиши (b)



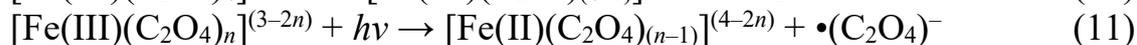
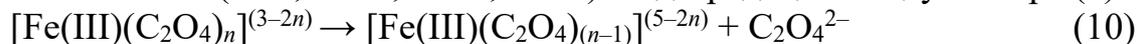
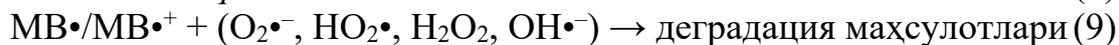
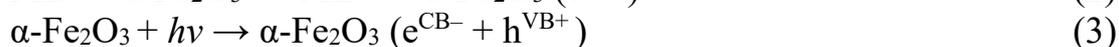
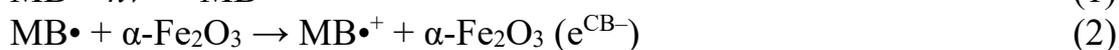
4-расм. Fe таркибига боғлиқ ҳолда Fe-AC намуналари учун МВ нинг адсорбция ва фотодеградацияси ўзгариши (C_0 (МВ)=0,13-0,15 ммоль/л, C_0 (ОА)=0,43 ммоль/л ва рН=3,4) (a); 250°C да иссиқлик билан ишлов берилган Fe-AC намуналарида фотодеградация жараёнида МВ концентрациясининг ўзгариши: \diamond -2,8%; \triangle -3,9%; \circ -17% (b); циклик занжирда МВ концентрациясининг ўзгариши (c)

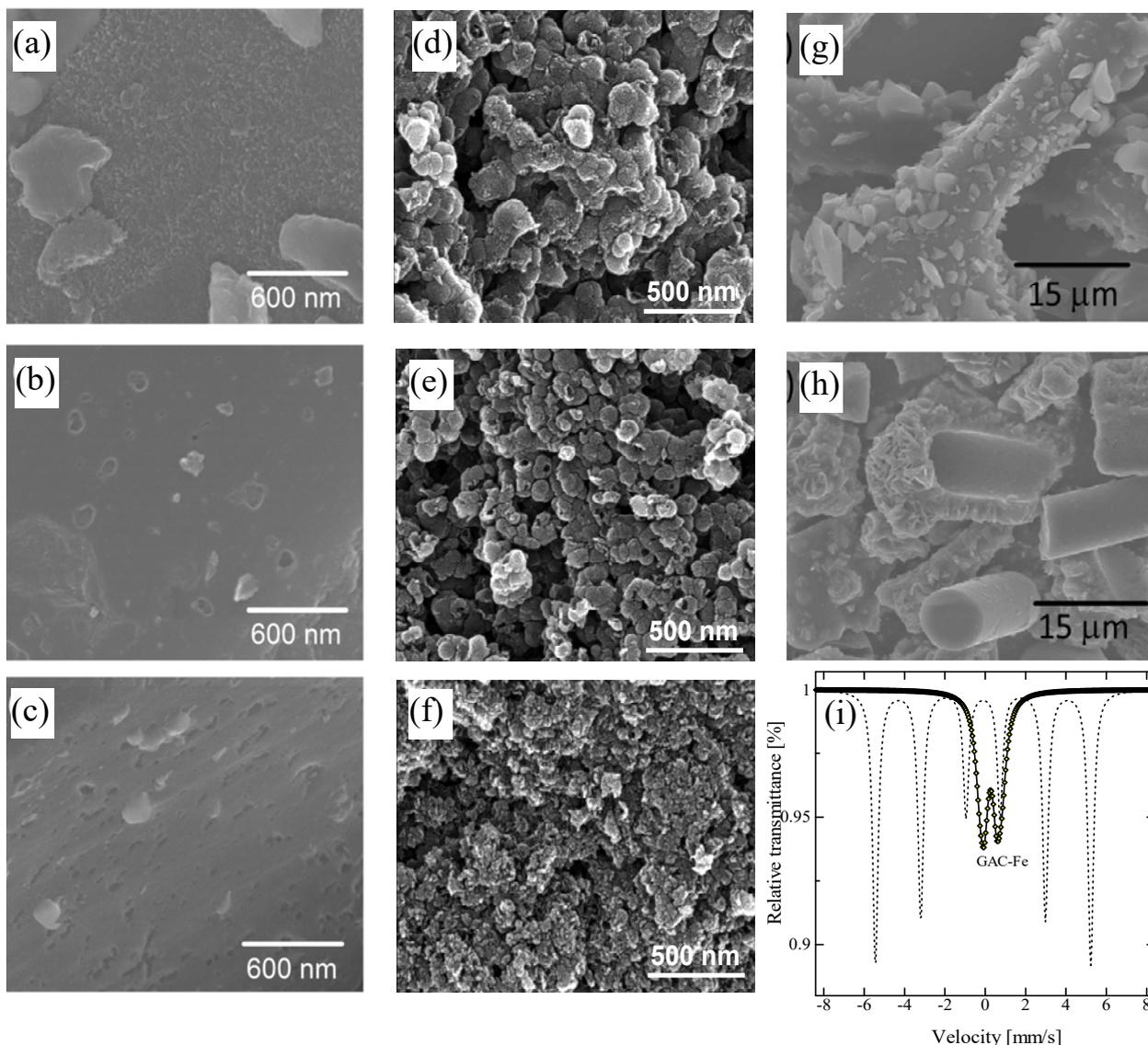
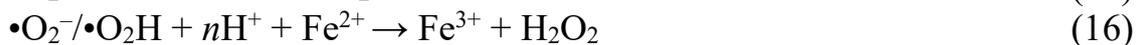
Эксперимент учун дастлабки концентрация $C_0(\text{МВ})=0.08$ ммоль/л, намуна миқдори 100 мг/л бўлган стандарт шароит танланган. Бунда ОА нинг оптималъ концентрацияси $C_0(\text{ОА})=0,43-0,98$ ммоль/л оралиғида ва рН~3 да бўлиб, бунда УБ-нурланишнинг бошида металл оксиди ва юқори фаол темир оксалат комплексларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳосил бўлган ортиқча $\bullet\text{OH}$ радикаллар рН нинг ошиши ва эритмадаги темир ионлари концентрациясининг камайиши ҳисобига фотодеградациянинг тўхташига олиб келди. Гетероген ва гомоген фотокатализнинг комбинацияси Fe_2O_3

заррачалари юзасида фотокаталитик жараёнлар ва ОА эритмасида темир оксидининг эриши ҳисобига фотоактив комплекс ҳосил бўлиши билан боғлиқ. МВ ва ОА нинг бир вақтда минераллашуви умумий органик углерод (ТОС) таҳлили натижалари билан исботланди. 4 та циклдаги тажрибалар асосида Fe-AC катализаторининг циклик ишлатилиши исботланди (4с-расм).

Гранула ҳолида мезоҶовакли AC га (BAU маркали) молекула ўлчами билан бир-биридан фарқланадиган темир оксалат (OA), темир хлорид (CL) ва темир *трис*-бензогидроксамат (HA) лар иштирокида темир оксиди (BAU-OA, BAU-CL, BAU-HA) шимдирилди. OA эритмасида МВ адсорбцияси ва фотодеградацияси УБ- ва қуёш нури таъсирида нурлантириш шароитида ўрганилди. Матрицани шимдириш шароитида металхелатлар кўмирнинг микроҶоваклари ҳамда сиртки юзасини самарали тўлдиради. 250 °C да иссиқлик билан ишлов берилгандан кейин олинган BAU-OA, BAU-HA ва BAU-CL намуналарнинг нисбий майдон юзаси ($S_{\text{ВЕТ}}$) ва Ҷоваклар ҳажми (V_{P}) тегишли равишда 111; 4 ва 50 м²/г ҳамда 0,07; 0,01 ва 0,01 мл/г ташкил қилди. XRD натижалари BAU-OA ва BAU-HA (FeOОН ва Fe₂O₃) намуналарида қисман кристалликни, BAU-CL нуманасида эса бутунлай аморфликни кўрсатди. SEM натижалари ва Массбауэр спектри BAU-OA, BAU-HA ва BAU-CL намуналари учун кўмир матрицасида оксид нанозаррачаларининг текис тақсимланишини ва BAU-HA намунасида Ҷовакларнинг тўсилганлигини исботлайди (5-расм). BAU-OA ва BAU-CL намуналарида адсорбцион қобилиятнинг катта бўлиши $S_{\text{ВЕТ}}$ ва V_{P} ларнинг юқори бўлиши билан боғлиқ. Шунингдек BAU-HA МВ га нисбатан яхши абсорбцион қобилиятни намоён этди. Сорбция изотермаси Фрейндлих моделига нисбатан Ленгмюр моделига кўпроқ мос келди. Қуёш ва УБ-нурланишдаги МВ нинг фотодеградацияланиш тезлиги BAU-CL ва BAU-HA га нисбатан BAU-OA ($C_0(\text{МВ})=0.015-0.025$ ммоль/л, $m_{\text{намуна}}=10$ мг/л, $C_0(\text{OA})=0.43$ ммоль/л) намунаси учун юқори.

OA эритмасида темир оксидларини эритиб, гетероген (1-9 тенглама) ва гомоген (10-17 тенглама) катализнинг комбинациясига эришилди. Фотодеградация вақтида рН~3 да ионлар концентрацияси $[\text{Fe}^{3+}] \sim 1$ ppm -ОН-радикалларни юқори фотоактив заррачаларнинг $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ ва $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ишлаб чиқариши билан боғлиқ.

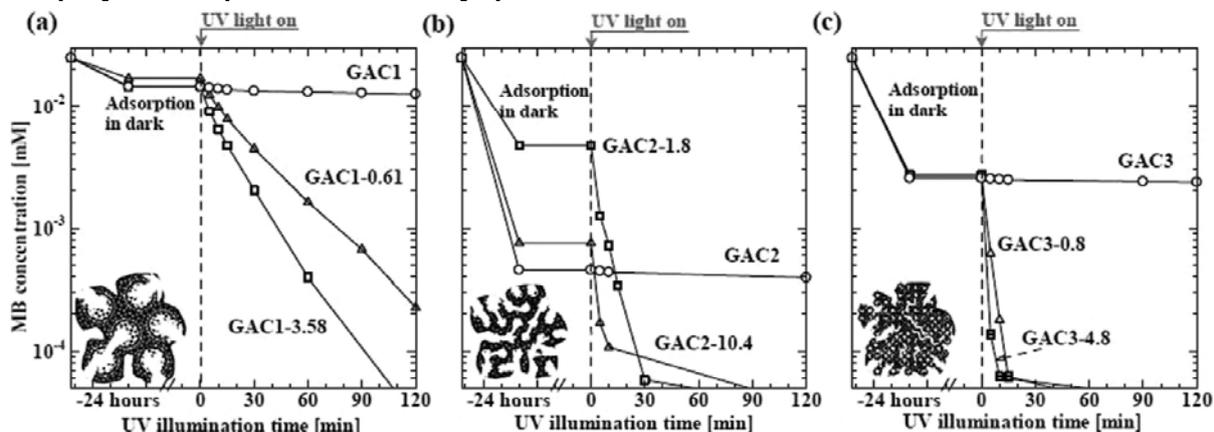




5-расм. BAU-CL-Fe (a), BAU-OA-Fe (b), BAU-NA (c), GAC1-Fe (d), GAC2-Fe (e), GAC3-Fe (f), ACFT(PS-A20)-Fe (g), Fe-ACFT(PS-A20)-Fe(h) намуналарнинг SEM ва Массбауер спектри (i)

Аморф углерод билан қопланган глобулалари графитли углеродли нанозаррачалардан ташкил топган пиролизтик углерод ва углерод агрегатларининг (GAC) сферик гранулалари фаоллашган углерод-углеродли композитлар темир оксиди (мас. % Fe = 0,6–10) билан шимдирилди. XRD натижалари GAC-Fe композитларининг графит, аморф ҳолдаги углерод ва аморф темир оксидидан иборат эканлигини тасдиқлади. МВ бўйича $S_{\text{ВЕТ}}$ қиймати ва сорбцион сиғими катта бўлган GAC-Fe композитлари учун юқори фотодеградация тезлигини намоён қилди (6-расм). Эритмадан МВ ни умумий ажратиш H_2O_2 ни қўшмасдан адсорбция ва фотодеградация жараёнларини

бирга қўллаш орқали амалга ошди. Умумий органик углеродни (ТОС) таҳлил қилиш натижалари шуни кўрсатдики, оксалат кислотани сақлаган сувли эритмада МВ нинг рангсизланиши органик бирикмаларнинг CO_2 ва H_2O га қадар тўлиқ парчаланишига тўғри келди.



6-расм. а) GAC1, (b) GAC2 ва (c) GAC3 намуналари иштирокида МВ концентрациясининг қоронғиликда адсорбцияланиши ва УБ-нур таъсирида фотопарчаланишида ўзгариши; $C_0(\text{MB})=0,025$ ммоль/л ва $C_0(\text{OA})=0,43$ ммоль/л

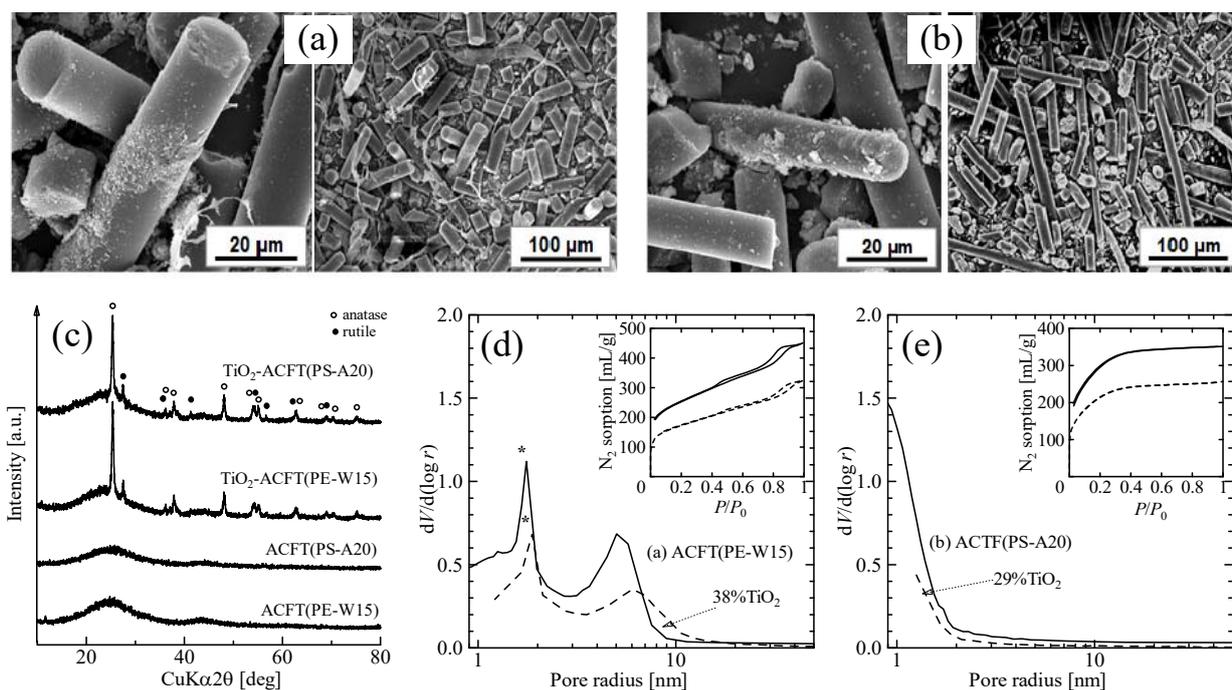
Фаоллашган кўмир тола АCF (A20 маркали) ва полиэфирли толадан ташкил топган намоб композицион материал (PS-A20), шунингдек АCF (W15 маркали) ва полиэтилен пульпадан иборат композитларни (PE-W15) Fe(III) нитрат билан шимдириб, сўнгра 250°C ҳароратда куйдирилди. Таркибида ҳар хил миқдор Fe 0, 5,3 ва 31,5 мас. % бўлган олинган Fe-ACFT (PS-A20) намуналар микроғовакли бўлиб, $S_{\text{вет}}$ қиймати мос равишда 1000, 750 ва 150 $\text{m}^2/\text{г}$ га тенг. Fe нисбати 0,2 и 35 мас. % бўлган Fe-ACFT (PE-W15) намуналар эса мезоғовакли бўлиб, уларнинг $S_{\text{вет}}$ қиймати мос равишда 830, 790 и 320 $\text{m}^2/\text{г}$ га тенг. Сувли эритмадан МВ адсорбцияси Фрейндлих моделидан кўра кўпроқ Ленгмюр моделига мос келди. 35% Fe-ACFT мезоғовакли намуна (PE-W15) микроғовакли 31% Fe-ACFT намунага (PS-A20) нисбатан эритмадан МВ сорбцияси бўйича юқори сорбцион сифимни намоён қилди.

Гранула қилинган ва кукун ҳолидаги АС бўлгани сингари АCF, Fe_2O_3 , ОА ва УФ-нур комбинацияси ҳам МВ нинг адсорбция ва фотодеградацияси учун жуда муҳим. Fe_2O_3 ни импрегнирлаш $S_{\text{вет}}$ ни, шунингдек адсорбцион қобилият ва фотодеградациянинг тезлик константасини (k_{app}) камайтирсада, МВ нинг фотодеградацион миқдорини (%) оширди. Юқори тезликдаги фотодеградация УБ-нурланишда МВ нинг эритмага десорбцияланишига олиб келди. Ушбу таъсир мезоғовакли Fe-ACFT (PE-W15) намуналар учун кўпроқ аниқланди. Эритмадан МВ нинг йўқолиб кетиши Fe-ACFT нинг фотокаталитик фаоллиги, эритмада адсорбция эффекти ва гомоген катализ билан изоҳланади.

Эксперимент $\text{pH}\sim 3$ ($C_0(\text{OA})=0,98$ ммоль/л, $C_0(\text{MB})=0,02-0,05$ ммоль/л), намуналар миқдори 100 мг/л шароитда олиб борилди. $\text{pH}\sim 3$ қийматда УБ-нурланиш бошида Fe (22-26 ppm) ионларининг эриши ва юқори фотофаолликка эга Fe(III)-ОА комплексларининг ҳосил бўлиши натижасида

гетероген ва гомоген катализ комбинациясига эришилди. УБ-нурланиш вақтида кўпроқ •ОН радикаларининг пайдо бўлиши рН қийматининг кўтарилиши ва Fe^{3+} ионларининг 2 ppm га қадар пасайишига олиб келди. МВ ва ОА нинг бир вақтда деярли тўлиқ минераллашуви (91%) ТОС таҳлил қилиш орқали ҳам исботланди.

АС нинг гетероген фотокатализга таъсирини тасдиқлаш учун наноструктурланган TiO_2 (P25) нинг сувли суспензиясига толали композит материални ботириш йўли билан АСFT га TiO_2 киритилди (TiO_2 -АСFT). Олинган материал $250^\circ C$ ҳароратда 1 соат давомида қиздирилди. SEM (7a,b-расм) ва XRD маълумотлари АСFT да титан оксиди нанозаррачалари анатаз шаклида (7c-расм) текис тақсимланганлигини кўрсатди.



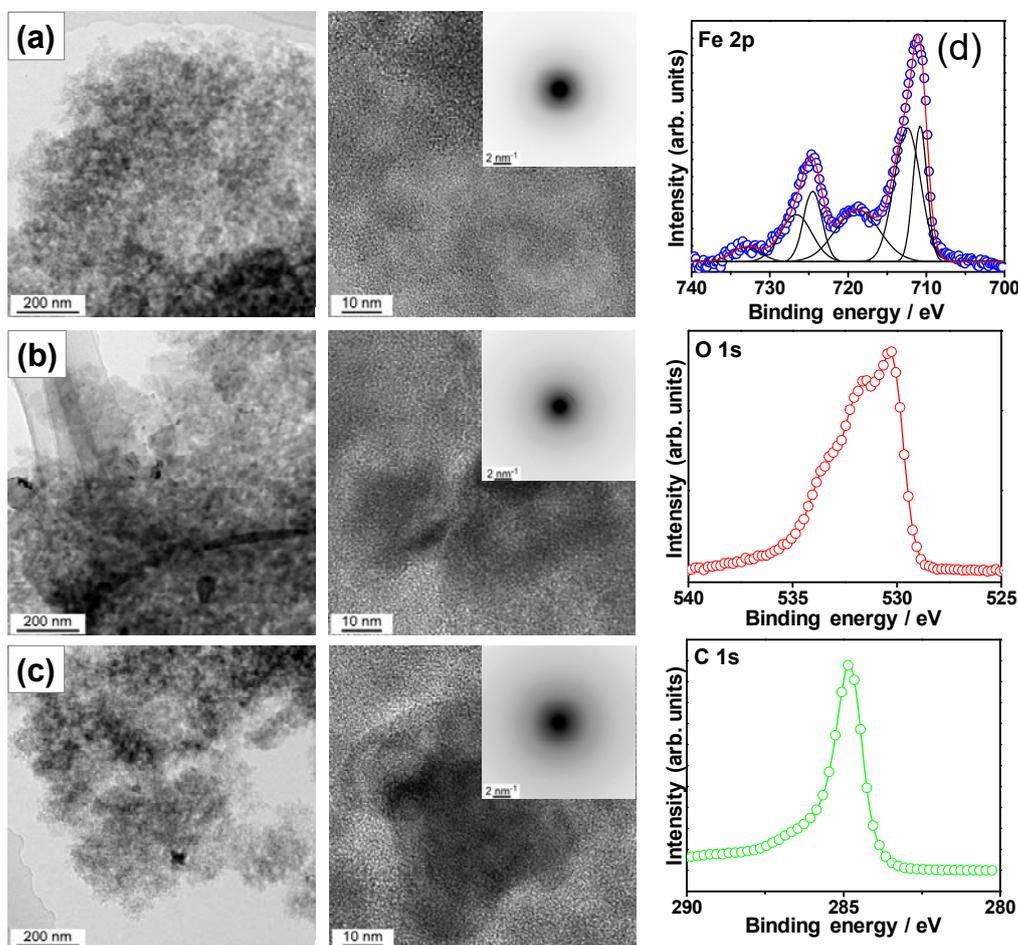
7-расм. Турли миқдорда TiO_2 сақлаган АСFT намуналарининг SEM натижалари: (a) 35% TiO_2 -АСFT (PE-W15); (b) 29% TiO_2 -АСFT (PS-A20); (c) намуналарнинг рентгенограммалари; намуналардаги ғовакларнинг тақсимланиши (d) 38% TiO_2 -АСFT (PE-W15); (e) 29% TiO_2 -АСFT (PS-A20)

Олинган намуналарнинг адсорбцион ва фотокаталитик фаоллиги газ-фазали ацетальдегид (АСН) нинг ва метилен кўки (МВ) эритмасининг қоронғида ҳамда УБ-нур остида адсорбцион ва фотодеградациясини ўлчаш орқали баҳоланди. 7d,e-расмдан кўриниб турибдики, таркибида 29 мас.% TiO_2 бўлган TiO_2 -АСFT (PS-A20) намунаси $S_{ВЕТ}=738$ м²/г қиймати билан микроғовакли бўлса, 35 мас.% TiO_2 бўлган TiO_2 -АСFT (PE-W15) намунаси эса $S_{ВЕТ}=586$ қиймати бўйича мезоғовакли бўлди.

Сувли эритмадаги МВ адсорбция изотермаси Ленгмюр модели билан яхши тавсифланди. Мезоғовакли 35% TiO_2 -АСFT (PE-W15) намунаси микроғовакли 29% TiO_2 -АСFT (PS-A20) намунага нисбатан сувли эритмада МВ га нисбатан юқори сорбцион қобилиятни намоён этди. TiO_2 заррачаларини киритиш $S_{ВЕТ}$

қиймати камайтирди, натижада адсорбцион қобилият ҳамда фотодеградациянинг тезлик константаси (k_{app}) ҳам пасайди, МВ нинг фотодеградацияланиш миқдори (%) эса ортди. Юқори тезликдаги фотодеградация УБ-нурланишда МВ нинг эритмага десорбцияланишига олиб келди. Шунга ўхшаш УБ-нур таъсирида АсН нинг минерализация маҳсулотлари фотокатализатор юзасидан осонликча десорбцияланиши кузатилиб, бу таъсир мезоғовакли намуна TiO_2 -АСФТ (PE-W15) да кўпроқ намоён бўлди.

Бундан ташқари фотокаталитик системаларни осон ажратиш ва бир неча бор ишлатиш учун икки хил Fe(III) тузлари (темир нитрат ва темир оксалат) иштирокида аморф Fe_2O_3 нанозаррачалари кўндаланг боғлар билан ўзаро тикилган стирол-дивинилбензолли ғовакли полимер матрицага (Porolas) қўшимча равишда киритилди. Fe_2O_3 -Porolas композитлар Porolas га Fe(III) тузларини шимдириб, сўнгра $250^\circ C$ ҳароратда 1 соат давомида куйдириб олинди.



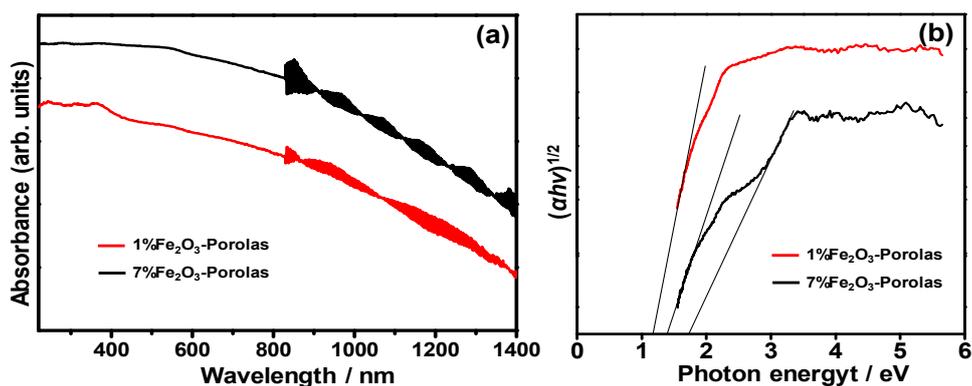
8-расм. Намуналарнинг TEM ва HRTEM маълумотлари: (a) Porolas, (b) 1% Fe_2O_3 -Porolas; (c) 7% Fe_2O_3 -Porolas; (d) 1% Fe_2O_3 -Porolas намунасининг XPS спектри

Таркибида 0, 1 ва 7 мас. % Fe_2O_3 нанозаррачалар бўлган Fe_2O_3 -Porolas намуналари макро ва мезоғовакли бўлиб, $S_{вет}$ қийматлари мос равишда 655, 313 и 49 m^2/g га тенг. Таркибида 7% Fe_2O_3 бўлган Fe_2O_3 -Porolas композити 1% Fe_2O_3 бўлган Fe_2O_3 -Porolas композитига нисбатан сувли эритмадан МВ га

нисбатан юқори адсорбцион қобилиятни намоён қилди. МВ концентрациясининг пасайиши Fe_2O_3 нанозаррачаларининг фотокаталитик фаоллиги (гетероген фотокатализ), адсорбция эффекти ва сувли эритмадаги гомоген фотокатализ билан изоҳланади. Porolas нинг тўрсимон тузилиши ва юқори дисперсли Fe_2O_3 нанозаррачалари қўшимча равишда Fe_2O_3 -Porolas композитининг фотокаталитик фаоллигини оширишга ёрдам берди. Тадқиқотлар натижасида МВ нинг тўлиқ рангсизланиши (96-98%) ва ТОС нинг 97% дан юқори бўлишига эришилди, бу эса сувли эритма МВ ва ОА нинг бир вақтда минераллашуви тасдиқлайди.

Оқава сувларни фотокаталитик қайта тозалаш тизимида қўллаш ва энгил ажралиши учун Fe_2O_3 -Porolas композитини осон ва арзон тайёрлаш мумкин.

Fe_2O_3 -Porolas композитининг оптик хусусиятлари СДО-спектрлари ёрдамида ўрганилди. 9а-расмда 1% Fe_2O_3 -Porolas ва 7% Fe_2O_3 -Porolas намуналарининг ютилиш спектрлари келтирилган. Fe_2O_3 -Porolas композити учун ютилиш спектрларининг бошланиши 800 нм дан юқори, Fe_2O_3 эса деярли барча кўринадиган нурни ютиши мумкин. 7% Fe_2O_3 -Porolas билан солиштирилганда 1% Fe_2O_3 -Porolas композитида Fe_2O_3 ва Porolas фазалари орасида яқинроқ алоқа бўлганлиги туфайли улар кўринадиган нурни кенг соҳада ютади. Fe_2O_3 микдорининг ортиши билан ютилиш спектрларининг жадаллиги ҳам ортади, бу эса тайёр композитларнинг рангидаги фарққа мос келади (9а-расм). Нурни ютиш қобилияти Fe_2O_3 нинг ультрадисперс нанозаррачалари билан яқин алоқани ҳосил қилиш орқали сезиларли даражада яхшиланиши мумкин деган хулосага келинди, бу эса фазалар орасидаги таъсир баръерининг камайишига ва ярим ўтказгичда электрон боғланишининг кучайишига олиб келади. Бу кўп микдордаги фотоиндуцирланган электронлар ва тешикларни ҳосил қилишда фойдали бўлиб, композитларнинг фотокаталитик хусусиятларини яхшилади. Яримўтказгичларга асосланган фотокатализаторларнинг энергия даражаси ва тақиқланган соҳаси кенглиги (9б-расм) уларнинг фотокаталитик хусусиятларини аниқлашда ҳал қилувчи роль ўйнайди.

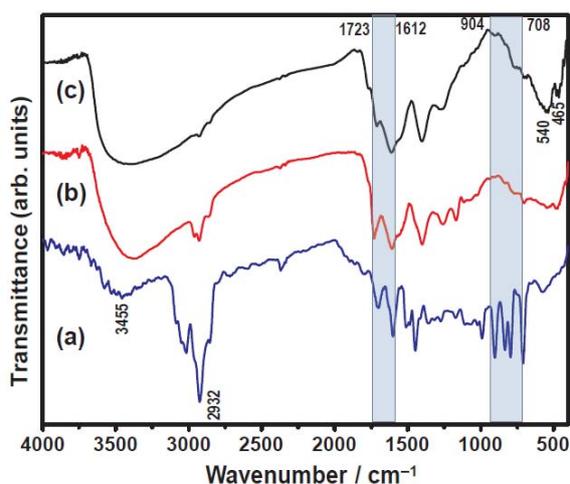


9-расм. 1% Fe_2O_3 -Porolas ва 7% Fe_2O_3 -Porolas ларнинг ДҚС (а) ва Таука боғлиқлиги (б)

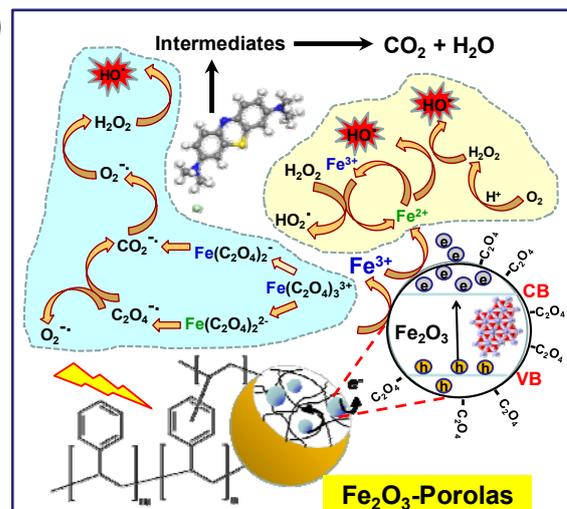
Хар иккала Fe_2O_3 -Porolas композитларининг ИҚ-спектрларида деярли ҳеч қандай тафовут кўринмайди, фақат Porolas спектрига нисбатан чўққиларнинг кенгайиши бундан мустасно бўлиб, бу эса ультрадисперс

темир оксиди нанозаррачалари Porolas нинг кимёвий структурасини ўзгартирмаслигидан ёки Fe_2O_3 миқдори матрицага таъсир этмайдиган даражада камлигидан далолат беради (10-расм).

Гетероген ва гомоген фотокатализ жараёнларини ҳисобга олган ҳолда фотокатализатор-сорбентларнинг таъсир механизми 11-расмда таклиф этилган. Компьютерда моделлаштириш шуни кўрсатдики, ортиқча оксалат молекулалари Fe_2O_3 ва FeOOH нанозаррачалари юзларидаги адсорбцион жойларни эгаллайди ва МВ молекулалари билан рақобатлашади. $\text{Fe}_2\text{O}_3(10-2)$ сиртида органик молекулалар ва сувнинг бир вақтнинг ўзида адсорбцияланиши $\text{FeOOH}(120)$ сиртида адсорбцияланишига нисбатан кучли (экзотермик) [$E_{\text{ads}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - E_{\text{ads}}(\text{FeOOH}) = -3,77$ ккал/моль].



10-расм. ИК-спектрлар: Porolas (a), 1% Fe_2O_3 -Porolas(b); 7% Fe_2O_3 -Porolas (c)



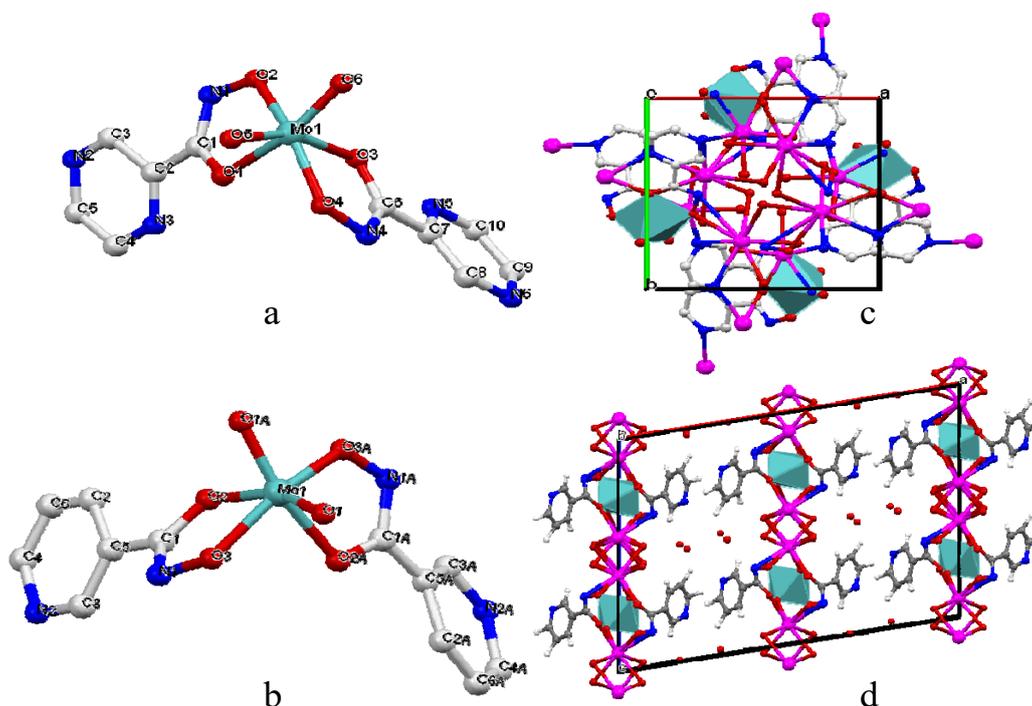
11-расм. Кўринадиган нур билан нурлантирилганда Fe_2O_3 -Porolas композитида МВ нинг фотодеградацияланиши схемаси

Бундан ташқари янги гомоген оксидланиш катализаторларини олиш учун V(IV) ва Mo (VI) ларнинг хар хил кристалл структураларга эга бўлган оксокомплекслари синтез қилинди.

Комплекс $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{NHA}-2\text{H})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ комплекс анион $[\text{MoO}_2(\text{NHA}-2\text{H})_2]^{2-}$, кристаллизация сув ва K^+ катионидан ташкил топган. K^+ ионларининг комплекс анион билан ўзаро таъсири гидроксамат фрагментидаги азотдан эмас, балки пиразин гетероциклидаги азот атомлари иштирокида кетиши аниқланди. РНА ни Мо (VI) билан комплекс ҳосил қилишида беш аъзоли хелат цикл ҳосил бўлиши учун лиганд хар иккала кислород атомлари ёрдамида металл атоми билан боғланади. Мураккаб анионнинг тузилиши 12а-расмда берилган, геометрик параметрлари эса CIF (IMIXEN) архивида мавжуд. Металлциклдаги боғ узунликлар ва бурчаклар Мо (VI) комплекслари учун ўхшаш қийматларга эга ва РНА моногидрати (CIF: FUZZAB02, XOCFAW) структураси маълумотлари билан мос келади. РНА молекуласи кето шаклда, Z-конфигурациясида мавжуд (C=O 1,249(4), C-N 1,330(4), N-H 0,69 (3) Å, O-C-N 120,5(3)°). Сув молекулалари РНА молекулаларини

димерларга бирлаштиради. Бу димерлар NH...N молекулалараро водород боғлари ёрдамида икки ўлчовли тармоқларни шакллантириш учун бирлаштирилган. Лигандларнинг (РНА-2Н)²⁻ енол шаклининг мавжудлиги РНА билан солиштирилганда геометрик характеристикаларнинг ўзгариши билан тасдиқланади, яъни С – О боғнинг узайиши ($\Delta = 0,02-0,05 \text{ \AA}$), С – N ($\Delta = 0,03 \text{ \AA}$) ва N – О ($\Delta = 0,04 \text{ \AA}$) боғларнинг қисқариши, шунингдек ОСN 120(1)°, 122(2)° ва СНО 111(1)°, 113(1)° (sp^2 гибридланиш) бурчаклари қийматларининг ўзгариши.

Мо полиэдри геометрияси оксобирикмалар учун бўлган барча хусусиятларни сақлайди: МоО₂ гуруҳининг *цис*-конфигурацияси, оксолиганднинг (O_m) муҳим структуравий *транс*-таъсирини ва O⁶ октаэдрнинг типик бурчак бузилишларини намойиш этади. Бироқ Мо(VI) нинг координацион полиэдри K₂[МоО₂(ННА-2Н)₂]²⁻ дан катта бузилишлари билан фарқ қилади. Мо – O_m, Мо – O_{cis}, Мо – O_{trans} масофа ва O_mМоO_m бурчак молебденли комплексларга хос. Сув молекулалари ва K⁺ катионлари комплекс анионларни 4₁ ўқ бўйлаб спиралсимон занжирда боғлайди. Н₂О молекулалари гидроксамат фрагментидаги О ва N атомлари ҳамда МоО₂ гуруҳидаги О атомлари орасида водород боғланишни вужудга келтиришда донорлик вазифасини бажаради. Мураккаб анионлар сув молекулалари билан x ҳамда y ўқ бўйича жойлашган занжирлар орқали, кейин эса қатламларга боғланган. Водород боғланишлар ва K⁺ катионлар системаси Н₂О молекулалари билан тўлдирилган бўшлиқлар билан кучли уч ўлчамли каркасларни ҳосил қилади (12 с -расм).



12-расм. (a) [MoO₂(ННА-2Н)₂]²⁻ ва (b) [MoO₂(РНА-2Н)₂]²⁻ тузилиши; (c) K₂[MoO₂(РНА-2Н)₂] 4Н₂О ва (d) [K₂МоО₂(ННА-2Н)_n] 4nН₂О тахлами

[K₂МоО₂(ННА-2Н)_n] 4nН₂О кристалларининг структура бирликларини комплекс анионлар (икки даражали ўқ бўйича жойлашган), катионлар ва

кристаллизацион сув молекулалари ҳосил қилади (12d-расм). Лигандларнинг (РНА-2Н)²⁻ енол шаклининг мавжудлиги РНА билан солиштирилганда геометрик характеристикаларнинг ўзгариши билан тасдиқланади, яъни С – О боғининг узайиши ($\Delta = 0,02-0,05 \text{ \AA}$), С – N ($\Delta = 0,03 \text{ \AA}$) ва N – O ($\Delta = 0,04 \text{ \AA}$) боғларнинг, шунингдек OCN 120(1)°, 122(2)° ва CNO 111(1)°, 113(1)° (*sp*² гибридизация) бурчак қийматларининг қисқариши билан тавсифланади (12b-расм). Аксинча, ННА молекуласининг алоҳида структуравий бирлиги RCONHOH нинг энг кенг тарқалган кето-шаклида мавжуд ва Z-конфигурацияга эга: C=O 1,284(14), C-N 1,343(14), N-H 0,92(4) А, CNO 117,0(1)°. ННА структурасида молекулалараро ягона водород боғланиш аниқланиб, у ННА молекулаларини бир занжирда боғлайди (CIF: FUZZAB01).

Мо полиэдри *d*⁰-металларнинг оксобирикмаларига хос бўлиб, МоО₂²⁻ даги молибден атомига иккиламчи боғлар билан боғланган охириги О-атомларининг цис-конфигурациясида ва оксолиганднинг сезиларли *транс*-таъсирининг намоён бўлиши ўзига хосдир. Молибден ва кислород атомлари орасидаги боғлар нозквивалент бўлиб, бу эса Мо координацион октаэдрининг чизикли ва бурчакли бузилишига олиб келади.

К₂[МоО₂(ННА-2Н)₂] \cdot 8Н₂О кристалларининг ҳосил бўлишида кристаллизацион сув молекулалари боғловчи вазифасини ўтаб, ионлар билан бирга мураккаб анионларни қатламларга параллел равишда боғлайди (CIF:QEQPOR). (12d-расм). Оралиқ қатламлар лиганднинг гетероциклик ҳалқалари ва Н₂О молекулаларини ўз ичига олади. Қатламлар орасидаги сув молекулалари уларни бир-бирига боғлайди. ННА структурасида бўлгани каби комплексдаги гетероҳалқадаги азот атоми молекулалараро ўзаро боғланишларни ҳосил қилишда иштирок этмайди. С(О)ННОН электрон акцептор гуруҳ пиридин ҳалқада электрон зичликни қайта тақсимланишига олиб келади ва кванткимёвий ҳисоблашлар бўйича тахмин қилинганидек, С атоми N (2) атомига нисбатан кўпроқ манфий зарядга эга бўлади.

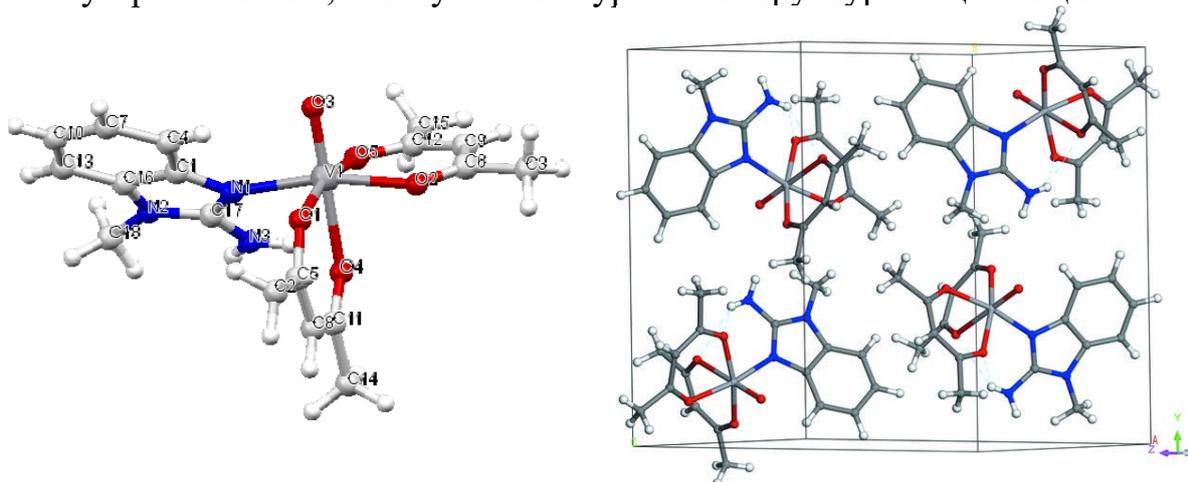
Юқори зарядланган мураккаб анионлар орасидаги итарилиш кучлари етарлича кучли бўлиб, сув молекулалари бўлмаганда барқарор кристалл панжарани ҳосил қилмайди. Гарчи барча молекулалар катион билан боғланмаган бўлса-да, уларнинг барчаси водород боғланишида иштирок этади. Ион-дипол тортишиш ва кучли водород боғланишлари туфайли сув молекулалари кристалл панжарада ушланиб турилади, бу эса комплекс структурасини янада барқарор қилади.

Бис(ацетилацетонато-к²О,О¹) (2-амино-1-метил-1Н-бензимидазол-кN³) оксидованадий (IV), [VO(C₅H₇O₂)₂(C₈H₉N₃)] (CIF:BOVMAB) аралаш лигандли комплекс бирикмасида V(IV) атоми бузилган октаэдрик тузилишда координацияланган. Ванидил гуруҳи ва N-гетероҳалқали лиганд бир-бирига нисбатан *цис*-ҳолатда жойлашган. Координацион боғ бензимидазол лиганддаги N атомида жойлашган. *exo*-NH₂ гуруҳдаги H атомлари ва ацетилацетондаги O атомлари орасидаги ички водород боғланишлар кристалл структурани барқарорлаштиради (13-расм).

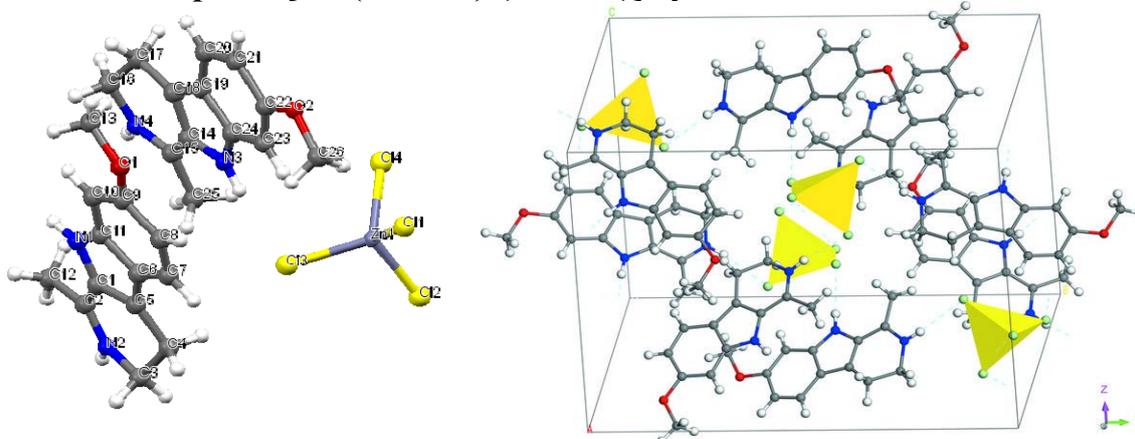
(7-метокси-1-метил-4,9-дигидро-3Нβ-карболиния) тетрахлоридцинкат, (C₁₃H₁₅N₂O)₂[ZnCl₄] (CIF (IMIXEN) комплекс бирикмаси ди(гармалиний) тетрахлоридцинкат деб ҳам номланиб, унда Zn(II) хлоридли лигандлар билан

бузилган тетраэдрик ҳолатда координацияланган. Катионда метокси- ва метил гуруҳлари халқа билан бир текисликда ётади (максимал четланиш мос равишда 0,232(4) ва 0,259(4) Å). Кристалда катион ва металл комплекс анионлари N—H...Cl водород боғлари орқали ўзаро таъсирлашади. Ушбу таъсирда ҳар бир хлор атоми иштирок этиши натижасида тўрсимон тузилиш ҳосил бўлади (14-расм).

FGRN, C₁₄H₁₄F₃NO₄ (CIF:EVAMUK) бирикмасида 3,3,3-трифторпируват фрагменти син-конфигурацияга эга ва индол текислиги билан компланар эмас (торсион бурчак = 84.87 (5) °). Кристалда молекулалар молекулаларо O—H...O водород боғланиш орқали инверсион боғланган димер ҳосил қилади. Ушбу димерлар молекулаларо водород боғлари N—H... O=C(CF₃) билан ўзаро боғланиб, икки ўлчамли тўрсимон структурани ҳосил қилган.



13-расм. [VO(C₅H₇O₂)₂(C₈H₉N₃)] тузилиши ва тахлами



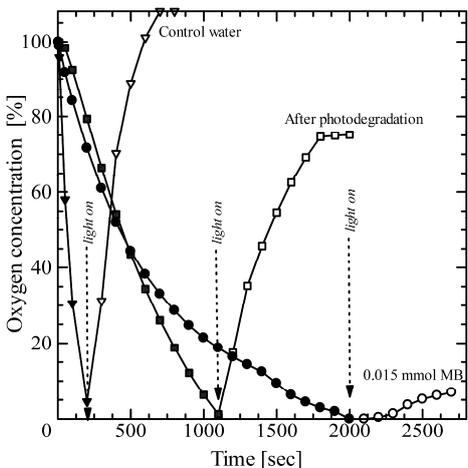
14-расм. (C₁₃H₁₅N₂O)₂[ZnCl₄] тузилиши ва тахлами

Суюқ системаларда гидроксам кислотанинг депротонирланган шаклини сақлаган Mo(VI) и V(IV) комплекслари 120°C да ацетонитрил ёки этанол ва сув каби протонланган эритувчиларда бирламчи ва иккиламчи бензил спиртларини альдегид ва кетонларга қадар 97% унум билан оксидлаш учун каталитик хусусиятни намоён этади.

Кристалл структурани аниқлаш бўйича маълумотларга кўра ҳажмий бўшлиқлар асосида полимер қаватли структурага эга комплекс [K₂MoO₂(NHA-2H)_n]·4nH₂O уч ўлчамли структурага эга комплекс K₂[MoO₂(PNA-2H)₂]·4H₂O га нисбатан юқори каталитик фаолликка эгали аниқланди.

Каталитик механизм пероксованадат ва пероксомолибдатларнинг ҳосил бўлиши асосида ички сферада спиртнинг оксидланиши билан кетади. Бу эса кўшимча кислород атоми металл атоми билан координацияланиши учун металл-лиган боғнинг заифлашишини талаб этади. *Транс*-таъсир туфайли бу жараён осонлашади ва пероксокомплексларнинг ҳосил бўлишига ёрдам беради. Ушбу жараён механизми оралик моддаларни ўз ичига олган радикал механизм бўйича кетади.

Диссертациянинг «Сорбентлар ва фотокатализаторларни экотоксикологик баҳолаш ҳамда сувни тозалашда қўлланилиши» деб номланган бешинчи бобида олинган сорбентларни сувни тозалаш ва экологик мониторингда қўллаш натижалари келтирилган. Фотосинтетик фаоллик асосида сувнинг ифлосланишини баҳолаш бўйича маълумотлар келтирилган бўлиб, тасдиқ сифатида сувни фотокаталитик тозалаш учун олинган материалларни синовдан ўтказиш учун Сурхондарё вилояти Термиз шаҳри «Сув оқава» ДУК, Сурхондарё вилояти Экология ва атроф муҳит муҳофазаси бошқармасидан олинган синов актларини келтириш мумкин. Гармалин ва уларнинг комплекс бирикмалари баъзи сув ўсимликларининг фотосинтетик фаоллигини камайишига ҳамда ўсишини пасайишига сабаб бўлиши натижасида уларнинг ривожланишига тўсқинлик қилади. Шу билан бирга фотокаталитик қайта ишлангандан кейин олинган сув *Lemna minor* нинг фотосинтетик фаоллигини деярли камайтирмайди (15-расм). Олинган материаллар заҳарли эмаслиги сабабли уларни оқава сувларни тозалаш учун қўллаш мумкин.



15-расм. Сув намуналарини *Lemna minor* га синаш натижалари

Сувни тозалаш ва атроф-муҳит мониторинги учун олинган сорбентларни қўллаш натижалари тақдим этилди. Олинган маълумотлар ГОСТ нинг талаб қилинадиган стандартларига мувофиқ мультиадсорбцион ва фотокаталитик қобилят туфайли эритманинг тозаланиши ва детоксификация қилинишини кўрсатди. Лаборатория тадқиқотлари натижаларини тўқимачилик бўёқлари чиқинди сувларини тозалаш учун саноат миқёсидаги тозалаш иншоотларида давом эттириш лозимлиги кўрсатиб ўтилди. Таклиф этилган тозалаш ва баҳолаш усуллари қатор афзалликларга эга:

- қуёш энергиясидан фойдаланиш натижасида энергия сарфини қисқартириш ва босим остида кислородни етказиб беришга эҳтиёж йўқлиги;
- фаолланган кўмирга фотокатализаторни киритиш орқали эритмани тозалаш тезлиги ва тозалаш даражасининг ошиши;
- оксалат кислота иштирокида фаол гидроксирадикалларни ҳосил бўлиши ҳисобига сорбцион ва фотокаталитик тозалашнинг бирлашиши;
- эритмада органик бирикмаларнинг CO₂ ва H₂O га қадар тўлиқ минерализацияси.

ХУЛОСАЛАР

1. Фаолланган кўмир ва аморф $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS) дан иборат бўлган мультисорбцион хоссага эга янги ғовакли материаллар қоғоз чиқиндилари ва пластик ёнилғини (RPF) физик ва кимёвий фаоллаштириш йўли билан олинади.

2. Таркибида 50-60 мас.% микдорда углерод бўлган физик фаоллаштирилган материалларда CAS микдорининг юқори бўлиши ҳисобига бир вақтнинг ўзида оғир металллар (Ni^{2+}), зарарли оксианионлар (фосфат) ва органик бўёқларнинг (MB) сорбциялаш тавсия этилади.

3. Кукун, гранула ҳамда тола кўринишида фаоллаштирилган кўмир, ноионоген стирол-дивинилбензол сополимери ва Fe_2O_3 (Fe-AC) асосида микро- ва мезоғовакли адсорбцион ҳамда фотодеградацион хоссаларга эга янги материаллар олинди. Ушбу материаллар УБ-нурланиш таъсирида оксалат кислота иштирокида MB нинг фотодеградацион минераллаштириш учун фотоактив темир оксалат металкомплексининг ҳосил бўлиши ҳисобига гетероген ва гомоген фотокатализ комбинациясининг содир бўлиши билан изоҳланади.

4. Қоронғида MB нинг адсорбцияланиши Fe-AC нинг нисбий юзаси ва ғоваklar ҳажмига боғлиқлиги кузатилди, мезоғовакли намуналардан фарқли ўлароқ микроғовакли намуналар MB ни яхши десорбциялаш хусусиятига эга бўлиб, улардан сорбция, десорбция ва фотодеградация орасидаги мувозанатни ўрнатиш учун 4 дан 10 циклга қадар фойдаланиш мумкинлигини кўрсатади.

5. Фаолланган кўмир толасини темир оксиди ва титан диоксиди билан импрегнирлаш йўли орқали полиэфир толали микроғовакли материаллар (PS-A20), полиэтилен пульпали (PE-W15) ҳамда ноионоген стирол-дивинилбензол сополимери (Porolas) асосидаги мезоғовакли материаллардан ташкил топган, шунингдек яхши адсорбцион, гомоген ва гетероген фотокаталитик фаолликни кўрсатувчи янги типдаги фотокатализатор-сорбентлар сифатида тавсия этилади.

6 Янги синтез қилинган аралаш лигандли комплексларда РНА, ННА, МАВ, гармалин молекулаларининг тузилиши ва координацияланиш усуллари илк бор аниқланди. 3 та лиганд ва 4 та Zn(II) , Mo(VI) , V(V) комплексларининг кристалл, молекуляр ва электрон тузилишлари аниқланди ҳамда $[\text{GLN+H}][\text{ZnCl}_4]$ комплексида барқарор бензимидазолий ион жуфтнинг ҳосил бўлиши билан изоҳланади.

7. Спиртларни суюқ фазали оксидлаш реакцияларида металл комплексларининг каталитик таъсири ацетилацетон ва НА ионлари билан бидентат координацияланган N^1O^5 -конфигурацияли ($[\text{VO(MAV)(acac)}]_2$) ҳамда O^6 -конфигурацияли ($\text{MoO}_2(\text{HA})_2$) бузилган октаэдрик комплексларнинг электрон тузилиши ва металл иони ташқи электрон поғонасини ўзгартириш билан намоён бўладиган транс-таъсирга боғлиқлиги билан изоҳланади.

8. Олинган патентлар, мақолалардаги ҳаволалар ва биотестлаш асосида сорбент-фотокатализаторларни олиш ва улар ёрдамида токсик моддаларнинг сувли эритмаларини зарарсизлантириш бўйича ишлаб чиқилган усуллар Кюшю университетининг (Минерал хом-ашёлар технологияси кафедраси; Япония) «Кончилик соҳаси учун янги экологик системаларни яратиш» мавзусидаги илмий лойиҳада қўлланилган, шунингдек сорбент-фотокатализаторлар оқава сувларни Cu(II) , фосфат ва аммоний ионларидан тозалаш учун тавсия этилади.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017. K.01.03
ON THE AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

KADIROVA ZUKHRA CHINGIZOVNA

**SORPTION AND PHOTOCATALYTIC MATERIALS BASED ON
METAL OXIDES AND METAL COMPLEXES OF
ORGANIC ACIDS DERIVATIVES AND N-HETEROCYCLIC LIGANDS**

**02.00.01 – Inorganic chemistry
02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Ташкент-2019

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.DSc /K3.

The dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical-Technological Institute.. The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, English, Russian (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «Ziyonet» information-educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific supervisor:	Parpiyev Nusrat Doctor of Chemical Sciences, professor, academic
	Sharipov Khasan Doctor of Chemical Sciences, professor
Official opponents:	Ruzimuradov Olim Doctor of Chemical Sciences
	Wagata Hajime Doctor of Engineering, professor
	Kattaev Nuriddin Doctor of Chemical Sciences
Leading organization:	Institute of General and Inorganic chemistry

The defense of the dissertation will take place on «___» _____ 2019 at «___» at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National university Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871)227-12-24; fax: (99824)246-53-21, 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number_____) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Administrative bulding of the Nation University of Uzbekistan, 2nd floor, 4th room)

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____ 2019

Protocol at the registtation № _____ dated «___» _____ 2019

Kh. Akbarov
Chairman of Scientific Council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific Council
on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

M. Mukhamediev
Chairman of Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral (DSc) dissertation)

The urgency and relevance of the theme of dissertation. Nowadays, targeted design of new sorption and oxidative photocatalytic materials and their application in various technological processes in industry, metallurgy, chemical industry, including purification of air, waste and surface waters from organic and inorganic pollutants, are important in the world. Development of low-cost and highly efficient, environmentally friendly sorbents-photocatalysts, improvement of their physical-chemical, sorption and catalytic properties are especially important in this regards.

Worldwide practice of modern research concerned development of the targeted synthesis conditions for the sorbents-photocatalysts with defined physical-chemical properties are carried out on the new principle basis of the of sorption and photocatalytic activity combination at the nano-level. Due to nanoparticles specific surface area and reactivity increase, the distance to the surface reaction zone is reduced, and more efficient separation of photogenerated charge carriers occurs. Many theoretical research studies related to synthesis and study of the structure of new potential metal complex catalysts, and selection of catalyst support matrixes with targeted incorporation into it various metal oxides nanoparticles, and study of the kinetics, and sorption mechanism, and photoreactions, as well as, ecotoxicological evaluation of the materials based on the photosynthesis parameters are conducting by the world's leading scientists to obtain sorbents-photocatalysts.

With the aim to development of chemical industry in our country, special attention is paid to design of new types of sorbents and catalysts which are meet modern requirements. Certain results were achieved on the basis of the regulatory measures taken in this direction, especially, development a scientific basis of the sorbents and catalysts production based on waste products, large-scale measures were implemented in the field of supplying the local market with the import-substituting chemical sorbents. The Strategy of Actions for the Development of the Republic Uzbekistan¹ outlines important tasks aimed to «development the production of the innovative types of products and technologies, ensuring on this basis the competitiveness of domestic goods in foreign and domestic markets». Development of highly efficient and environmentally friendly technologies of the sorption and catalytic materials preparation based on local raw materials, waste management and environmental safety become important in this regard.

This dissertation research serves to a certain extent to fulfill the tasks stipulated by the Decree of the President of the Republic Uzbekistan UP-49-47 dated February 7, 2017 «On the Strategy of Actions for the Development of the Republic Uzbekistan», Decrees of the President of the Republic Uzbekistan No. 3983 «On Measures on the Accelerated Development of the Chemical Industry of the Republic Uzbekistan» dated October 25, 2018, No. 3479 «On Measures for the

¹ Strategy of Actions for the Development on five priority directions of the Republic Uzbekistan in 2017-2021 years, Annex № 1 to Decree of the President of the Republic Uzbekistan dated February 7, 2017, № VII-4947, p. 3.2.

Stable Provision of the National Economy Sectors with Demanded Types of Products and Raw Materials» dated January 17, 2018, as well as, other Legislative documents adopted in this field.

Relevant research priority areas of science and developing technology of the Republic. This study has been carried out in accordance with the priority direction of development of science and technology of the Republic: VII. Chemical technology and nanotechnology.

Review of foreign scientific research on the dissertation theme². Scientific studies aimed to determination of regularities of preparation the sorption and photocatalytic materials based on metal oxides and metal complexes of organic acid derivatives and N-heterocyclic ligands are carried out at leading research centers of the world higher educational institutions, including: Tokyo University of Science (Japan), Stockholm University (Sweden), Tokyo Institute of Technology (Japan), University of California Irvin (USA), University of Erlangen-Nurnberg (Germany), Technical Institute of Physics and Chemistry (China), St. Petersburg State University (Russia), National University of Uzbekistan, Institute of Bioorganic Chemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry (Uzbekistan).

A number of the following scientific results have been obtained as a result of research on the production of metal complexes, sorbents-photocatalysts and their application, including: mixed ligand complexes with nitrogen heterocycles have been prepared (Institute of General and Inorganic Chemistry, Institute of Bioorganic Chemistry, Uzbekistan), oxomolybdenum and vanadium complexes with catalytic activity in oxidation reactions have been synthesized (Stockholm University, Sweden), promising application areas of photo-electrochemical processes under the solar light action have been identified (Tokyo University of Science, Japan), new environmental sorption photocatalytic materials have been prepared on the basis of waste disposal (Tokyo Institute of Technology, Japan), installations for photocatalytic decomposition of water have been designed (University of California Irvin, USA), and synthetic aspects of photocatalytic processes for organic synthesis have been revealed (University of Erlangen-Nurnberg, Germany), functional photocatalytic film coatings (Technical Institute of Physics and Chemistry (China), heterostructured nanocomposite photocatalysts (St. Petersburg State University, Russia), sorption materials for water and air purification (National University of Uzbekistan, Institute of General and Inorganic Chemistry, Uzbekistan) have been fabricated.

Due to identification the regularities of preparation and determination the «composition-structure-microstructure-properties» relationship of new mixed-ligand complexes and their practical use in the sorption and photocatalytic materials production, researches are being conducted in the world on a number of priority areas, including: targeted production of new highly effective sorbents-photocatalysts, and determination sorption, catalytic, physicochemical properties

² Review of international research on theme of dissertation prepared on materials <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> and etc.

of sorbents-photocatalysts, and definition of a catalytic mechanism with participation of metal complexes, and synthesis of new sorption and photocatalytic materials for the environmental problems solution, and ecotoxicological control based on photosynthetic activity.

Problem development status. Scientific research aimed to the sorbents-photocatalysts preparation and their use in the purification of waste and surface waters, and ecotoxicological control based on photosynthetic activity carried out in the leading scientific centers of the world. Special attention is attracted by the researches of A.Fujishima, L.Jiang, H. Kisch, S.Ardo, M. Miyauchi, A.V. Emelin.

Analysis of the literature data showed that systematic studies on the synthesis, structure study and catalytic activity of the mixed-ligand complexes based on 2-amino-1-methylbenzimidazole, nicotine and pyrazinehydroxamic acids were not conducted. Studies of heterocyclic metal complexes with catalytic activity are devoted to the work of such scientists as A.D. Garnovsky, V.Yu. Kukushkin, F. Kuhn, M. Karkas, and et al.

Study of coordination compounds is carried out in Uzbekistan by scientists of the schools of academicians - N.A. Parpiev, B.T. Ibragimov, professors - Kh.T.Sharipov, T.A. Azizov, Kh.H. Turaev, A.A. Shabilalov, B.V. Umarov, U.Khudoybergenov, M.M. Ishanhodzhaeva, Sh.A. Kadirova. Various polymeric sorbents and photocatalysts used in chemical technology, medicine and other national economy sectors are prepared by professors M.P. Yunusov, T.M. Babaev, M.G. Mukhamediev, Z.A. Smanova, O.N. Ruzimuradov. However, despite the extensive material data on sorbents and catalysts, the production of new sorbents-photocatalysts, their sorption, complexing properties have not been studied.

Relevance of the dissertation research plans of the scientific-research works of higher educational institutions. The dissertation research was carried out within the framework of the research plan of the Fundamental Project of the Tashkent Chemical-Technological Institute F7-22 «Study of the nature of chemical bonding in the molecular organized heterophase nanometallic complex materials for the targeted formation of the photocatalysts action mechanism» (2012-2016), the Applied Project of SE "Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth " №YA-06-05 "Design of the metal sulphide materials for photocatalytic purification of water and air pollutants from organic pollutants"(2017-2018 y.).

The aim of the research work is preparation of the sorption and photocatalytic materials based on metal oxides, organic acids and N-heterocyclic ligands, study of their physical-chemical and catalytic properties.

The tasks of the research work:

determination the synthesis conditions for the mixed ligand Zn (II), Mo(VI), V(V) coordination compounds with 2-amino-1-methylbenzimidazole, harmaline and N-containing heterocyclic hydroxamic acids, the structural features, the nature of chemical bonds and fundamental regularity "composition-structure-property";

single crystals growth and study the crystal and electronic structures of the complexes, determination the dependence of catalytic activity on the structural

features of the electron ion configurations and the ligand coordination mode;

preparation of activated carbons and sorbents-photocatalysts based on them, determination the relationship between the composition, structure, microstructure and properties of sorbents-photocatalysts based on porous matrixes, metal oxides and coordination compounds;

study of relationship the sorption properties related to inorganic and organic pollutants from the sorbents-photocatalysts microstructure, complexation and sorption conditions;

determination of selectivity, sorption kinetics and photocatalytic processes of heterogeneous and homogeneous catalysis;

laboratory tests implementation of the prepared sorbents-photocatalysts for industrial objects, development of recommendations on the materials possible application areas for ecotoxicological method of the water pollution assessment, and the industrial and domestic wastewater purification.

The objects of the research work are activated carbon (AC), titanium oxide, iron oxide, 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB), hydroxamic acids (HA)-nicotinhydroxamic acid (NHA) and pyrazinhydroxamic acid (PHA), harmaline (GLN), polymer matrix based on polystyrene and divinylbenzene (Porolas), oxocomplexes of molybdenum, vanadium and transition metals.

The subject of the research work is the composition, structure, properties of complexes of organic acids and nitrogen-containing heterocycles derivatives, sorbents-photocatalysts, catalysis of oxidation and photodegradation reactions, physical-chemical properties, sorption, kinetics and thermodynamics of processes, ecotoxicological assessment.

Methods of the research. The research methods used are Fourier transform infrared (IR) and electron (UV) spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy (DRS), elemental, X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), mass spectrometry with inductively connected plasma (ICP-MS), atomic absorption spectroscopy (AAC), scanning electron microscopy with energy-dispersive analysis (SEM-EDX), transmission electron microscopy (TEM), Massbauer spectroscopy (MS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), adsorption of liquid nitrogen.

Scientific novelty of the research work is as follows:

new complex compounds of Zn(II), Mo(VI), V(V) with 2-amino-1-methylbenzimidazole, harmaline and N-heterocyclic hydroxamic acids have been synthesized for the first time;

structure and coordination modes of the PHA, NHA, MAB, GLN molecules in new complexes were identified, the crystal and molecular structures of 3 ligands and 4 complexes with Zn(II), Mo(VI), V(IV) were determined, the benzimidazole ionic pairs formation was proved in the $[\text{GLN}+\text{H}]_2[\text{ZnCl}_4]$ complex.

dependence of the metal complexes catalytic action from the *trans*-effect structural manifestation at the changes of the complex electronic structure and the metal ion outer electron shell in the distorted octahedral N^1O^5 configuration of $[\text{VO}(\text{MAB})(\text{acac})_2]$ and O^6 configuration of $[\text{MoO}_2(\text{HA}-\text{H})_2]$ with the bidentate

coordinated acetylacetonate and HA ions;

for the first time, new sorbents-photocatalysts with specified properties were obtained by combination of titanium oxide and iron oxide with activated carbon and a non-ionic styrene-divinylbenzene matrix;

sorption and kinetic characteristics of new obtained sorbents-photocatalysts related to acetaldehyde in the gas phase, and nickel, phosphate and methylene blue ions in solutions were determined, the sorption and photodegradation optimal conditions were found;

influence of the composition and structure of complexes formed in the solution and solid on the sorption and photodegradation of organic molecules was revealed, the mechanism of sorption, desorption properties were determined;

Practical results of the research work are as follows:

synthesis conditions for the mixed ligand Zn(II), Mo(VI), V(IV) coordination compounds with 2-amino-1-methylbenzimidazole, harmaline and N-containing heterocyclic hydroxamic acids have been developed;

a number of highly effective sorbents-photocatalysts based on activated carbon and non-ionic polymer matrix, which are not differ with foreign analogues, were obtained;

methodical recommendations for the analysis and sorption treatment of wastewater have been developed;

method of the ecotoxicological water quality assessment based on the photosynthetic activity study has been proposed;

the results of computer simulation of sorption processes in solution on the sorbents-photocatalysts surface made it possible to predict catalytic properties.

Authenticity of the research results were justified by using of modern highly informative methods of physical-chemical research (IR, UV, DRS, AAC, ICP-MS, DTA, XRF, XRD, SEM-EDX, TEM, MS, XPS, liquid nitrogen adsorption, quantum-chemical calculation methods). The conclusions were made on the basis of modern theories of the sorption kinetics and thermodynamics by using statistical data treatment.

Scientific and practical value of the research results. The scientific significance of the research results consists in study of the electronic structure of ligands and complexes, and identification the composition and coordination modes of the PHA, NHA, MAB, GLN donor atoms, and determination the relationship between the composition, structure, microstructure and properties of sorbents-photocatalysts, and finding of the sorbents-photocatalysts kinetic characteristics and the catalytic mechanism in oxidation and photodegradation reactions.

The practical significance of the research results consists in addition of 7 new structures to the Cambridge Structural International Database, fabrication of new sorption and photocatalytic materials for environmental purposes and organic synthesis, it's application in the processes of purification of industrial and domestic wastewater, development a new patented method of ecotoxicological assessment of water quality based on the photosynthetic activity study.

Implementation of research results based on the results of scientific research in field of determination of regularities for the production of materials with sorption and photocatalytic properties, which are based on metal oxides and metal complexes of the organic acids and N-heterocyclic ligands derivatives:

patent of invention of the Agency for Intellectual Property of the Republic Uzbekistan (No. IAP 03236, 31.03.2003) to preparation of new composition based on zinc complex. As a result, it was possible to obtain a new sowing efficiency effect with the preservation of the ecological balance;

patent of invention of the Agency for Intellectual Property of the Republic Uzbekistan (No. IAP 04167, 06.09.2007) to ecotoxicological assessment of water quality based on photosynthetic activity. As a result, new biotesting method allows to conduct an express analysis of the water pollution level by the effect of biologically active compounds on the aquatic plants vitality;

X-ray analysis of seven new compounds was included in the Cambridge Crystallographic Data Center (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, <https://www.ccdc.cam>, CIF: FUZZAB02, XOCFAW, FUZZAB01, QEQPOR, BOVMAB, IMIXEH, EVAMUK). As a result, new compounds introduced into the database are used in the synthesis and description of the similar compounds structures;

materials on sorption and photodegradation onto impregnated solid extractants were used in 117 foreign journals with high impact factor (IF) to analyze the crystal and molecular structures of substances, to fabrication and physical-chemical analysis of new materials with sorption and photocatalytic properties (Chemistry of Materials, 2015, V.27, RG, IF=8.68; Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, V.17, RG, IF=4.20; Chemical Engineering Journal, 2018, V.339, Elsevier, IF=6.735; Environmental science & technology, 2018, V.52, Science Citation Report, IF=6.653; Catalysis Today, 2018, Elsevier, IF=4.667; Journal of Cleaner Production, 2019, V.215, Elsevier, IF=5.651). The results give possibility to undertake targeted synthesis of sorbents-photocatalysts based on metal oxides and porous matrixes;

methodical recommendations on sorption purification of domestic wastewater were introduced in the practice of the Department of Ecology and Environmental Protection of the Surkhandarya Region to speed up and improve the degree of water purification (Certificate of the State Committee of Ecology and Environmental Protection of the Republic of Uzbekistan No. 03-03-752 dated on January 29, 2018). As a result, efficiency and rate of the domestic wastewater purification increases;

methods of the sorbents-photocatalysts preparation used as case studies at the University of Kyushu, Japan (reference letter of University Kyushu, Japan from March 12, 2019). As a result, it was possible to obtain ecological energy-saving new photocatalysts;

sorbent-photocatalysts were used for the design of new sorbent materials with technological and ecological purposes and wastewater cleaning from metal ions in

the framework of the Fundamental Project OT-F7-48 «Study of the mechanism of phase changes of the immobilized metal nanoparticles on the surface of polymeric materials» (Certificate of the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic Uzbekistan dated March 1, 2019, No. 89-03-863). As a result, it was possible to compare wastewater detoxification with sorbents using chemical analysis data;

synthesized coordination compounds were used to determine relationship of molecular structure and biologically active properties from the central atom environment and ligands nature in the framework of the Fundamental Project ФА-Ф7-012 «Scientific basis of synthesis, structure, reaction ability and biological properties of the new mixed ligand coordination compounds with polyfunctional effects» (Certificate of the Academy of Sciences of the Republic Uzbekistan dated March 14, 2019, No. 4/1255-704). As a result, it was allowed to describe the composition, structure, and coordination of ligands with metal ions in new mixed ligand complexes;

Approbation of research results. The results of the study were reported and discussed at 46 scientific and practical conferences, including 35 international and 11 domestic conferences.

Publication of research results. There are 67 scientific works were published on the topic of the thesis, including 2 patents and 19 scientific journal papers, which are published in 2 Republican and 17 foreign journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publication of the main scientific results of doctoral thesis.

The structure and volume of the dissertation. The structure of the thesis consists of an introduction, five chapters, conclusion, list of references, annex. The volume of the thesis is 200 pages.

MAIN CONTENT OF THE DISSERTATION

The introduction justifies actuality and relevance, aim and objectives of the study, and the object and subject matter are characterized, and the compliance of the study to the priority areas of the Republic development of science and technology are shown, the scientific novelty and practical research results are outlined, the scientific and practical significance of the research results are revealed, information on published works and dissertation structure are provided.

The **first chapter** of the thesis, entitled «**Study of materials with sorption and photocatalytic properties for environmental use**», provides a literature review, which is considered the current state of research in field of materials with sorption and photocatalytic properties for ecology, and activated carbon's production and properties, and industrial waste application for sorbents preparation, and photocatalytic water purification methods, and photo-Fenton system.

Analysis of current trends from literature sources showed preparation of the catalytic materials with advanced sorption and catalytic properties is relevant and

possesses development prospects due to obvious advantages over traditional materials, easy production, multi-adsorption, economic efficiency and environmental safety.

The **second chapter** of the thesis «**Preparation of coordination compounds of N-heterocyclic compounds with catalytic properties and sorbents-photocatalysts. Methodology of sorption and catalytic experiments**» shows the objects and methods of research, describes the synthesis of initial organic ligands, Zn(II), Mo(VI), V(V) complex compounds with 2-amino-1-methylbenzimidazole, harmaline and N-containing heterocyclic hydroxamic acids, preparation methods of the activated carbon and photocatalytic materials, as well as, methods of sorption and catalytic experiments. Methods of structure determination, such as, elemental analysis, IR, UV, EDRS, AAS, ICP-MS, DTA, XRD, PCA, SEM-EDX, TEM, MS, XPS, specific surface area measurement, microstructure research, etc., are described.

The **third chapter**, «**Study of sorbents based on activated carbons and wastes**», presents the results of study the structure and physicochemical properties of the prepared sorbents based on activated carbons from paper waste and their physico-chemical properties, sorption properties with respect to heavy metal ions, phosphates and organic dyes.

Porous materials consisting of activated carbon and amorphous $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ were prepared by physical (steam) and chemical activation (K_2CO_3) of refuse paper and plastic fuel (RPF). The ash content in the samples was higher in the physically activated sample (≤ 45 mass%) than in the chemically activated sample (≤ 28 mass%), in which it was decreased by the washing treatment. The maximum specific surface area obtained was higher in the sample chemically activated by a two-step process (about $1300 \text{ m}^2/\text{g}$) than in the physically activated samples (about $500 \text{ m}^2/\text{g}$) (Fig.1 a). The pore size distribution indicates the microporous structure of physically activated samples and mesoporous - for physically activated (Fig. 1.b).

The samples showed multisorption properties for representative of a heavy metal (Ni^{2+}), representative of a harmful oxyanion (PO_4^{3-}) and methylene blue organic dye (MB). The physically activated sample showed higher sorption capacity for Ni^{2+} and phosphate while the chemically activated sample showed a higher sorption capacity for MB (Table 1).

The MB sorption rates of the two samples are almost identical ($k_2(\text{Phys1})=0.13$ and $k_2(\text{Chem2})=0.15 \text{ g}/\text{mmol min}$) and relatively low due to the small pore size compared with the large MB molecule.

In addition, low cost, highly effective sorbents for removing harmful inorganic and organic cations and anions from water were prepared from paper sludge, which consists of organic fibers and inorganic fillers (kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), calcite (CaCO_3) and talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)), by grinding, calcining and/or physical activation of the paper sludge. Heating the paper sludge up to 800°C decomposes the original inorganic phases and forms amorphous $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS), which crystallizes to gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) and anorthite

(CaAl₂Si₂O₈) at 900°C. The organic part in the paper sludge burn out upon heating in air, as in the calcined sample C and the ground pellet sample G, but is converted to activated carbon in the activated powder sample A which was prepared by physical activation of paper sludge in wet N₂.

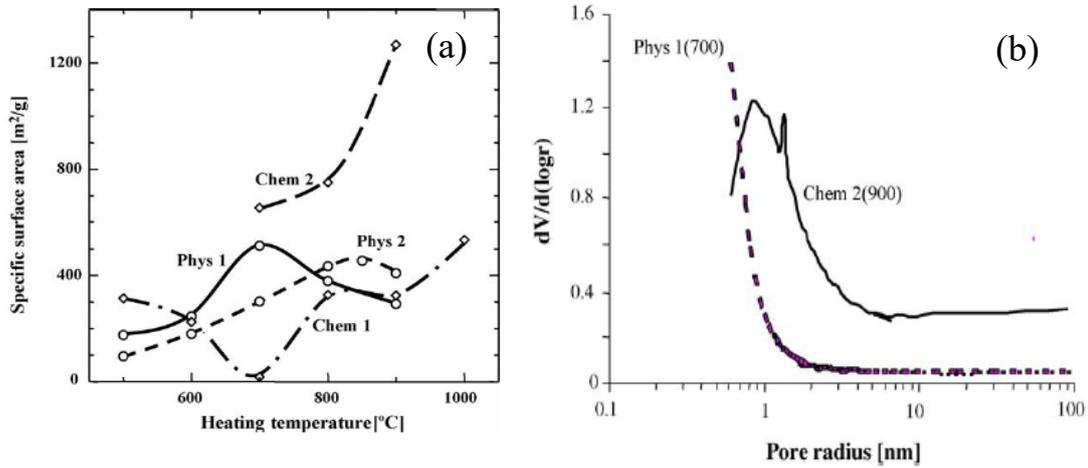


Fig. 1 Change of S_{BET} of the prepared activated samples as function of temperature (a) and pore size distributions of the physical (Phys1(700)) and chemical (Chem2(900)) activated samples as a function of activating temperature (b)

Table 1

Sorption properties of physically and chemically activated carbons

Adsorbate	Sample	Langmuir parameter				Freundlich parameter		
		Q_0 (mmol/g)	b (l/mmol)	R^2	ΔG (kJ/mol)	K_F (mmol/g)	n	R^2
Ni ²⁺	Phys1(700)	3.45	2900	0.9986	-36.9	2.93	10.9	0.6403
	Chem2(900)	1.40	1.23	0.9943	-17.6	0.81	4.28	0.8789
PO ₄ ³⁻	Phys1(700)	0.95	27.8	0.9591	-25.4	0.87	38.3	0.1469
	Chem2(900)	0.24	2.00	0.9539	-18.8	0.13	2.53	0.961
MB	Phys1(700)	0.30	11160	0.9976	-40.2	0.32	62.9	0.8839
	Chem2(900)	0.96	5230	0.9970	-38.3	2.07	6.20	0.9964

The physically activated sample A shows relatively higher S_{BET} values (70 m²/g at 600°C) than samples C (20 m²/g). The S_{BET} value of sample G (37 m²/g) is increased significantly by the mechanical activation which forms fine particles, but this parameter decreases steeply above 800 °C due to sintering.

Qualitative sorption experiments indicate that maximum sorption of phosphate occurs in samples C and G heated at 700 °C, but in sample A heated at 800 °C (Fig. 2). The sorption isotherms for phosphate and MB are fitted better by the Langmuir model than the Freundlich model. The saturation sorption capacities (Q_0) for phosphate were 2.04, 1.70 and 1.38 mmol/g in samples C700, A800 and G700, respectively. The Q_0 and k_2 value for MB sorption by sample A800 was 0.11 mmol/g and 107 g/mmol min, respectively. The multi-sorption properties of sample A are attributed to the presence of amorphous CAS and AC in the sample. The sorption kinetics of phosphate and MB are fitted best by the pseudo-second

order model. The rate constants for phosphate sorption increase in the order G700 ($k_2=6.57$) < A800 ($k_2=0.004$) < C700 ($k_2=0.053$ g/mmol min).

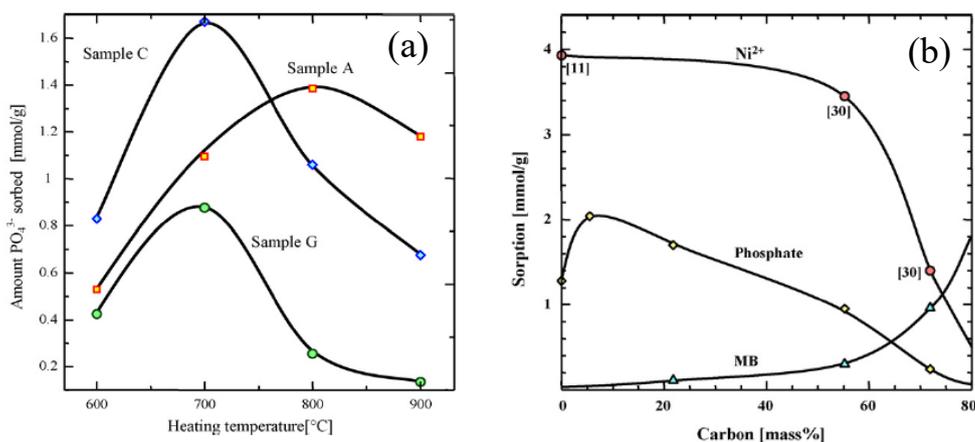


Fig. 2. Change of phosphate sorption of the three samples as a function of heating temperature (a) and change of Ni^{2+} , phosphate and MB sorption as a function of carbon content (b)

The sample with a carbon content of 50–60 mass% are suggested to be optimum for simultaneous uptake of heavy metals (Ni^{2+}), harmful oxyanions (phosphate) and organic dyes (MB) (Fig.2 b).

In the **fourth chapter** of the thesis «**Sorption and catalytic properties of materials based on porous matrices and metal oxides, metal complexes**», the physicochemical characteristics, sorption and catalytic properties of materials based on porous carbon, polymer matrixes and metal oxides, metal complexes in homogeneous and heterogeneous conditions are studied.

The materials on base of activated carbons and Fe_2O_3 (Fe-ACs) were prepared by pore volume impregnation of microporous AC by the Fe(III) nitrate solution followed by heat treatment at 250°C . The Fe-AC samples with different Fe contents (≤ 17 mass%) were amorphous (Fig. 3a) and microporous (Fig. 3b) ($S_{\text{BET}} > 1000$ m^2/g).

The combination of activated carbon with Fe_2O_3 was an essential for methylene blue (MB) adsorption and photodegradation under UV illumination in presence of oxalic acid (OA). The adsorption of MB was investigated in the dark and adsorption isotherms of Fe-AC samples were fitted to the Langmuir model. The impregnation of samples caused lowering of S_{BET} values in 2 times. With an increase in the amount of oxide in this case, the adsorption capacity (%) (Fig. 4a) and the rate of photodegradation (Fig. 4 b) decrease, but the amount of photodegradable MV (%) generally increases (Fig. 4a). However, the high rate of photodegradation led to a rapid significant desorption of MB into the solution during photodegradation experiments under UV illumination (Fig. 4 b). The high photodegradation rate led to the fast desorption of MB into solution during photodegradation experiments under UV illumination. This negative effect was more pronounced for samples with the Fe content < 10 mass% prepared with 25% of pore fillings.

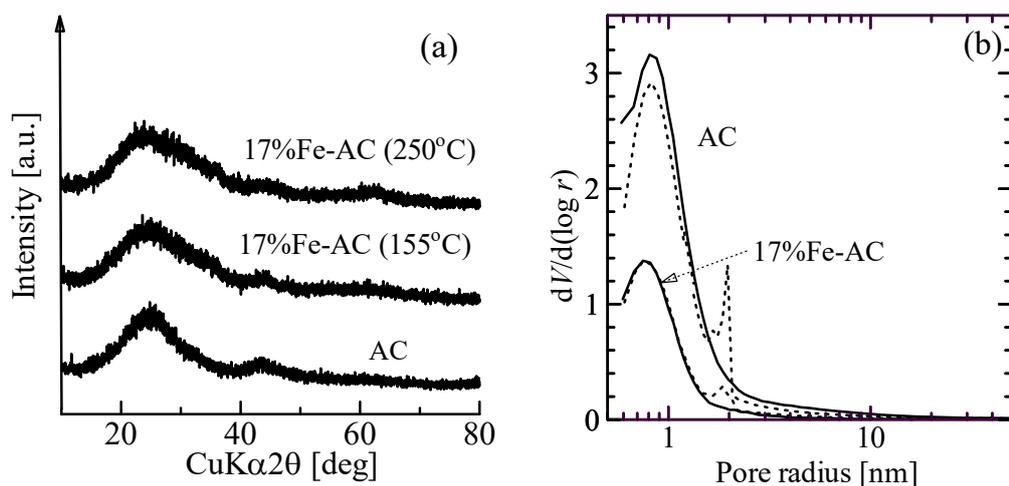


Fig. 3. XRD patterns of AC and 17% Fe-AC heated at 155 and 250°C (a) and porous size distributions (b)

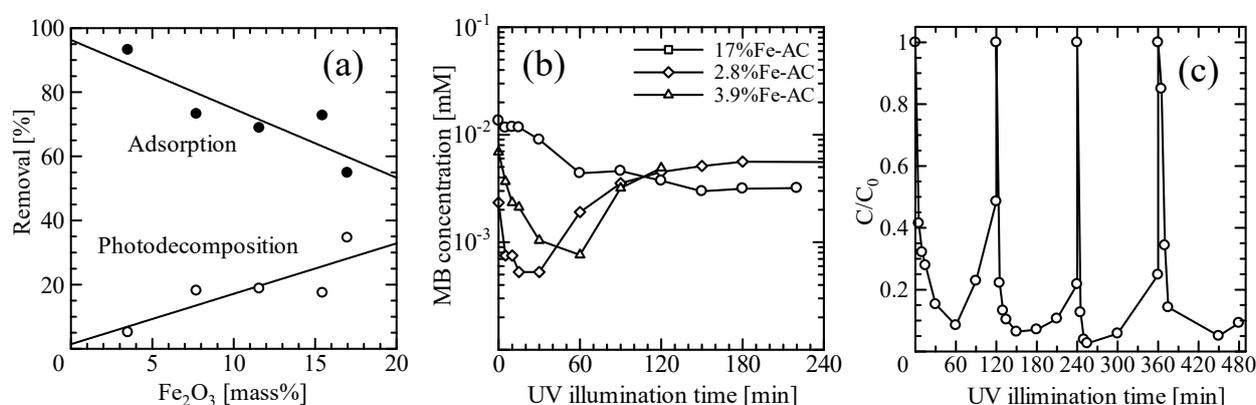


Fig. 4 Changes of MB adsorption and photodegradation in removing of MB by Fe-AC samples as a function of Fe content ($C_0(\text{MB})=0.13\text{-}0.15$ mM, $C_0(\text{OA})=0.43$ mM and $\text{pH}=3.4$) (a); changes of MB concentration during photodegradation process with Fe-AC samples heat treated at 250°C: \diamond -2.8%; \triangle -3.9%; \circ -17% (b); change in relative MB concentration during cyclic operation (c)

The standard experimental conditions are based on initial MB concentration of $C_0(\text{MB})=0.08$ mM, the sample content of 100 mg/L; meanwhile, the optimal OA concentrations are in range of $C_0(\text{OA})=0.43\text{-}0.98$ mM and $\text{pH} \cong 3$, which is resulted in metal oxide dissolution and formation of high photoactive iron OA complexes in the beginning of UV-illumination. The generated excess of $\bullet\text{OH}$ radicals lead to termination of photodegradation due to increase of pH and decrease of concentration of iron ions in bulk solution. The combination of heterogeneous and homogeneous catalysis was achieved by dissolution of iron oxide in an OA solution. Simultaneous mineralization of MB and OA was observed by TOC measurements. The cyclic usage is possible for the present Fe-AC samples as confirmed by 4-10 cycle run experiment (Fig. 4c).

The granular ACs impregnated by iron oxide (BAU-OA, BAU-CL, BAU-HA) were prepared using iron oxalate, iron chloride and iron *tris*-benzohydroxamate which are differed by molecular sizes. The MB adsorption and photodegradation in OA solution were investigated under UV and solar

illumination. The metal chelates effectively filled the micropores and external surfaces of the AC.

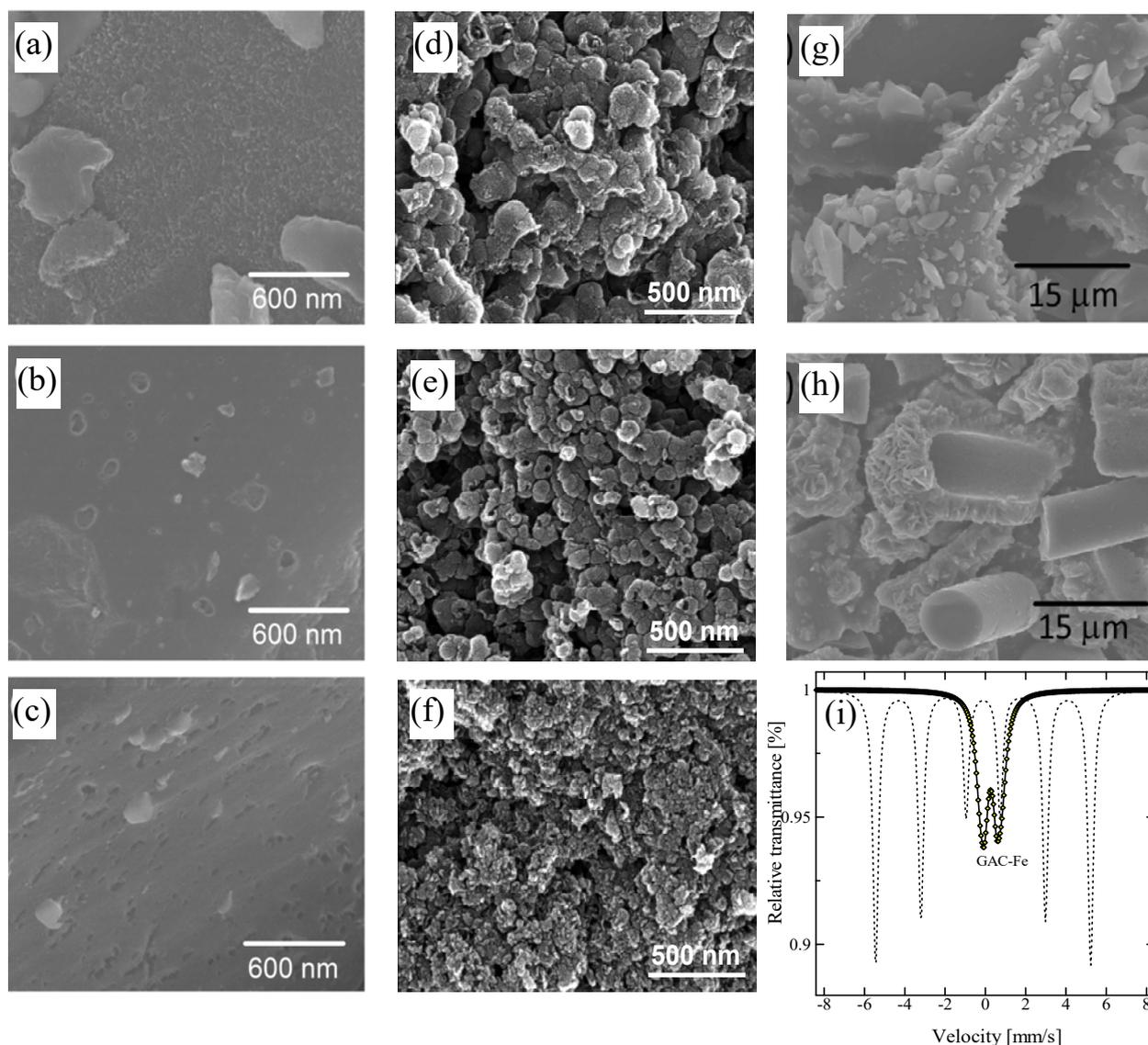
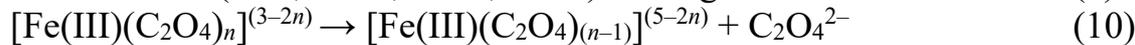
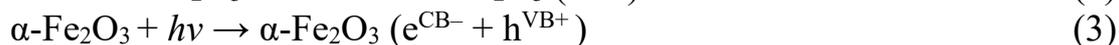
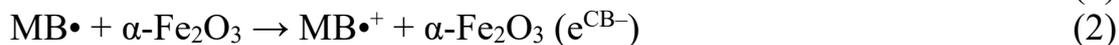


Fig. 5. SEM of the BAU-CL-Fe (a), BAU-OA-Fe (b), BAU-HA (c), GAC1-Fe (d), GAC2-Fe (e), GAC3-Fe (f), ACFT(PS-A20)-Fe (g), Fe-ACFT(PS-A20)-Fe(h) samples and Massbauer spectra (i)

The maximum specific surface areas (S_{BET}) and pore volumes (V_P) of the resulting BAU-OA, BAU-HA and BAU-CL samples were 111, 4 and 50 m^2/g , and 0.07, 0.01 and 0.01 mL/g , respectively. The XRD results showed low crystallinity in the BAU-OA and BAU-HA samples ($FeOOH$ and Fe_2O_3) while the BAU-CL sample was completely amorphous. The SEM data and typical Massbauer spectra confirm the uniform distribution of the oxide nanoparticles over the carbon matrix for samples BAU-OA, BAU-HA and BAU-CL and the blocking of pores in the sample BAU-HA (Fig. 5). The MB adsorption capacities of BAU-OA and BAU-CL samples are higher due mainly to the higher S_{BET} and V_{Pt} values, but BAU-HA also exhibit good MB adsorption ability. The sorption isotherms are better fitted to the Langmuir model than Freundlich model. The MB photodegradation rate by both solar and UV lights was higher in the BAU-OA sample than in the BAU-CL

and BAU-HA samples ($C_0(\text{MB})=0,015-0,025$ mM, $m_{\text{образца}}=10$ mg/л, $C_0(\text{OA})=0,43$ mM).

The combination of heterogeneous (equations 1-9) and homogeneous (equations 10-17) catalysis was achieved by dissolution of iron oxides in an OA solution, the concentration of Fe^{3+} ions was about 1 ppm and $\text{pH} \sim 3$, suggesting the dominant highly photoactive species of $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ and $[\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ for generation of $\bullet\text{OH}$ radicals.



The spherical granular activated carbon-carbon composites from pyrolytic carbon and carbon aggregates (GAC), which are composed of globular graphitized carbon nanoparticles covered with amorphous carbon, were impregnated with iron oxide (Fe mass% = 0.6–10). The XRD results confirmed that the GAC-Fe composites are composed of graphitic and amorphous carbon and amorphous iron oxide. The photodecomposition rate was higher in the composites with higher S_{BET} values and the MB sorption capacity (Fig. 6). The total MB removal included the combination of adsorption and photodegradation without the addition of H_2O_2 . The results of total organic carbon (TOC) analysis revealed that the decolorization of MB in aqueous solution containing oxalic acid corresponded to the decomposition of organic compounds to CO_2 and H_2O .

Felt (PS-A20) material consisting of ACFs (A20) and polyester fibres, as well as felt (PE-W15) consisting of ACFs (W15) and polyethylene pulp were impregnated by Fe(III) nitrate and calcined at 250°C . The resulting Fe-ACFT (PS-A20) samples with different Fe contents of 0, 5.3 and 31.5 mass% were microporous, with S_{BET} values of 1000, 750 and $150 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. The Fe-ACFT (PE-W15) samples with 0, 2 and 35 mass% Fe were partly mesoporous with S_{BET} values of 830, 790 and $320 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. MB adsorption from the water solution was better fitted to the Langmuir model than the Freundlich model. The

mesoporous 35%Fe-ACFT (PE-W15) sample had higher saturation sorption capacity of MB in solution than the microporous 31%Fe-ACFT(PS-A20) sample.

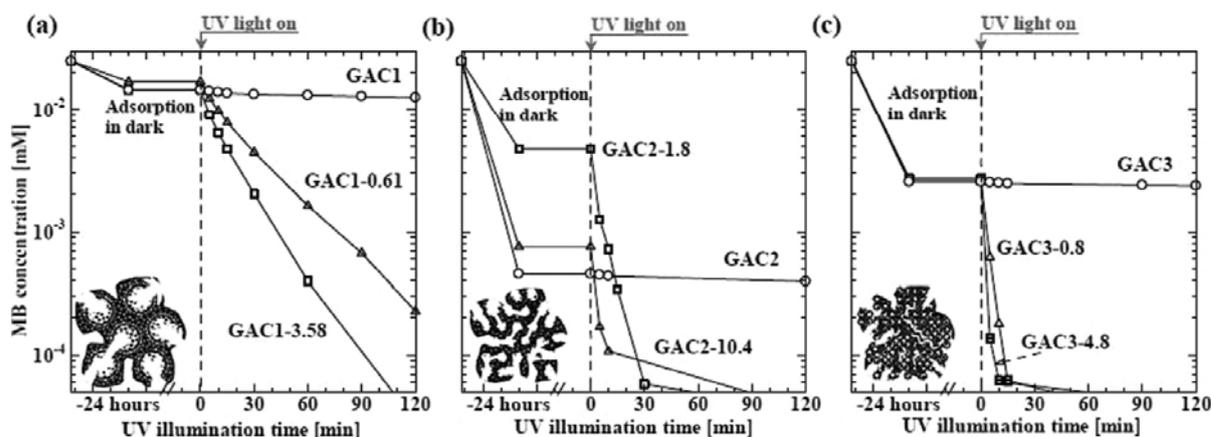


Fig. 6. Changes of MB concentration during adsorption in the dark and photodecomposition under UV light in the presence of (a) GAC1, (b) GAC2, and (c) GAC3 samples; $C_0(\text{MB}) = 0.025 \text{ mM}$ and $C_0(\text{OA}) = 0.43 \text{ mM}$

The combination of ACF, Fe_2O_3 , OA and UV illumination was essential for adsorption and photodegradation of MB as in the case of granular and powder AC. The deposition of Fe_2O_3 decreased the S_{BET} and consequently MB saturated adsorption capacity and the apparent photodegradation rate constant (k_{app}) while the photodegraded amount of MB increased. The high rate of photodegradation led to desorption of MB into the solution during UV illumination; this effect was more pronounced for the mesoporous Fe-ACFT(PE-W15) samples. Enhancement of MB removal can be attributed to photocatalytic activity of ACF, iron oxide, adsorption effect and homogeneous catalysis in solution.

The pH was around 3 under the experimental conditions ($C_0(\text{OA})=0,98 \text{ mM}$, $C_0(\text{MB})=0,02\text{-}0,05 \text{ mM}$) at sample content of 100 mg/L. At pH 3 values, a combination of heterogeneous and homogeneous catalysis was achieved owing to the dissolved Fe ions (22-26 ppm) and the formation of highly photoactive Fe(III)–OA complexes at pH 3 at the beginning of UV illumination. The generation of more $\cdot\text{OH}$ radicals during the UV illumination led to an increase in pH and a decrease in Fe^{3+} to 2 ppm. Almost complete simultaneous mineralization (91%) of MB and OA were confirmed in this system by TOC analysis.

Due to confirmation the effect of AC on heterogeneous photocatalysis, the TiO_2 -supported ACFTs (TiO_2 -ACFTs) were obtained by dip coating of felts composed of ACFs with either polyester fibers (PS-A20) and/or a polyethylene pulp (PE-W15) in aqueous suspension of nanostructured TiO_2 (P25). Prepared material calcined at 250 °C for 1 h, and SEM (Fig. 7 a,b) and XRD data indicate a uniform distribution on the ACF of the titanium oxide nanoparticles, predominantly in the anatase form (Fig. 7c).

Adsorption and photocatalytic activity of prepared samples were evaluated by measuring adsorption and photodegradation of gas-phase acetaldehyde (AcH) and liquid-phase methylene blue (MB) in the UV dark and under UV light illumination, respectively. As can be seen from Fig. 7d, e, the TiO_2 -ACFT (PS-A20) sample

with 29 mass% TiO₂ was microporous with the S_{BET} value of 738 m²/g, and the TiO₂-ACFT (PE-W15) sample with 35 mass% TiO₂ was mesoporous with the S_{BET} value of 586 m²/g.

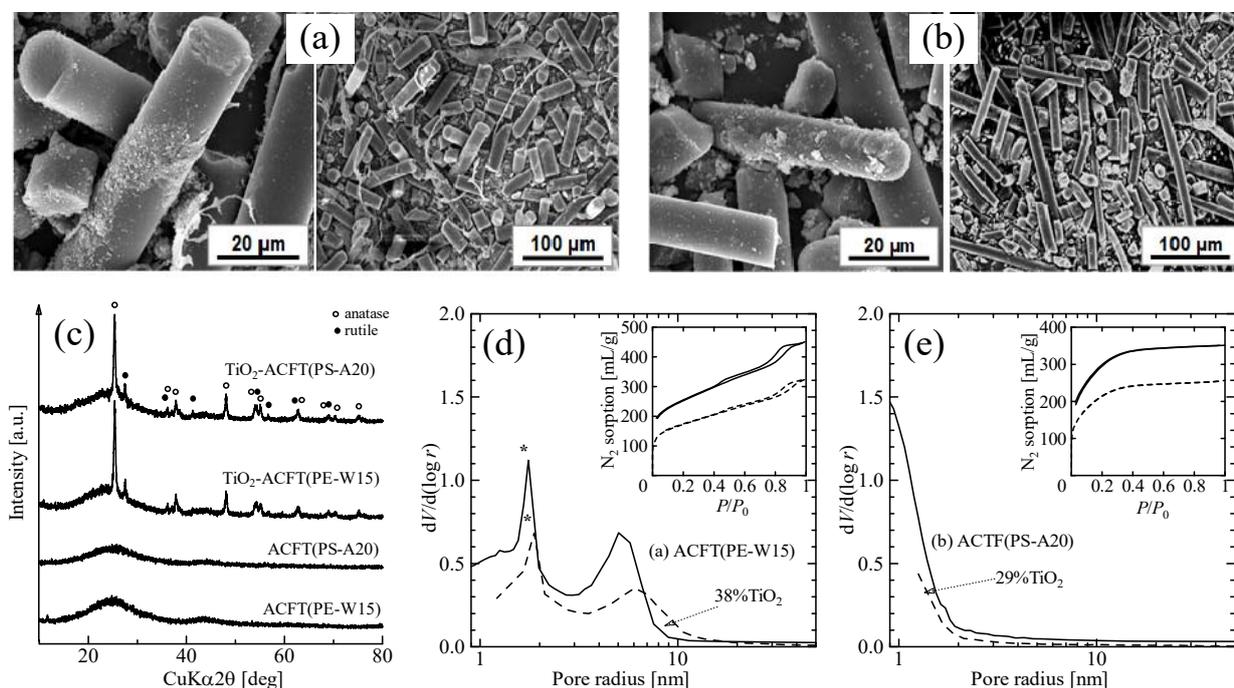


Fig. 7. SEM of the ACFT samples loaded with different TiO₂ contents: (a) 35% TiO₂-ACFT(PE-W15), (b) 29% TiO₂-ACFT(PS-A20), and XRD patterns of the ACFT samples (c), and pore size distribution of (d) 35% TiO₂-ACFT(PE-W15), (e) 29% TiO₂-ACFT(PS-A20)

The MB adsorption in aqueous solution was better fitted with Langmuir isotherm model than Freundlich. The mesoporous 35% TiO₂-ACFT (PE-W15) sample showed higher saturation sorption capacity for MB in aqueous solution than the microporous 29% TiO₂-ACFT(PS-A20). The loading of TiO₂ particles decreased the S_{BET} values and consequently MB saturated adsorption capacity and the apparent photodegradation rate constant (k_{app}) along with the increase in the photodegraded amount of MB. The high photodegradation rate led to the desorption of MB into the solution during UV light illumination, and this effect was more pronounced for mesoporous TiO₂-ACFT(PE-W15) sample.

In addition, amorphous Fe₂O₃ nanoparticles were embedded into hypercrosslinked porous polymeric matrix (Porolas) using two different Fe(III) salts (iron nitrate and iron oxalate) for designing an easily separable and recyclable photocatalytic system. The Fe₂O₃-Porolas composites were simply prepared by impregnating the Porolas by Fe(III) salts and calcination at 250°C for 1 h. The sorption capacity and photocatalytic performance of the Fe₂O₃-Porolas composites were evaluated by the methylene blue (MB) removal from model-contaminated water under UV light irradiation in presence of oxalic acid.

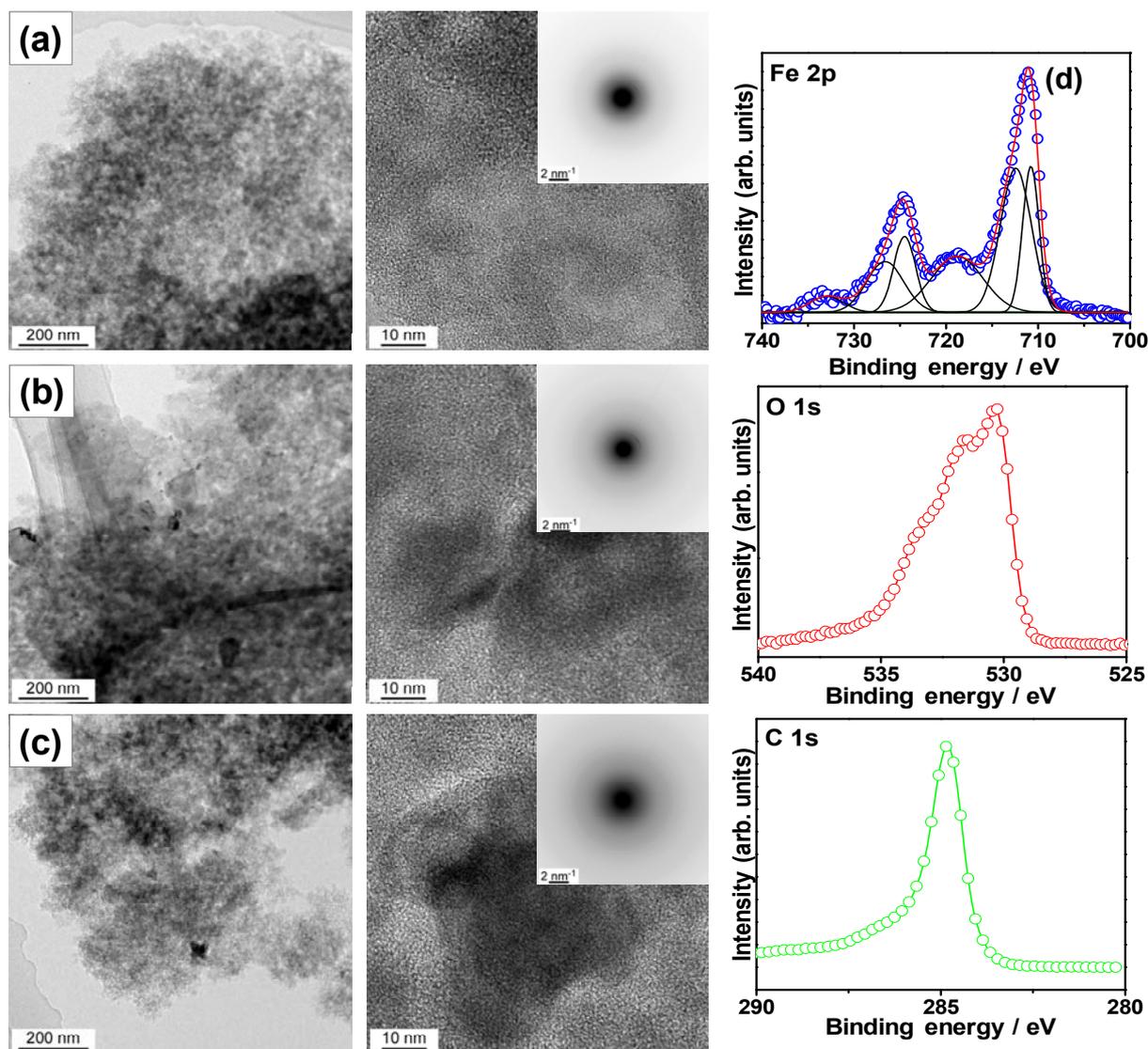


Fig. 8. TEM and HRTEM SAED of samples: (a) Porolas, (b) 1%Fe₂O₃-Porolas, (c) 7%Fe₂O₃-Porolas, (d) XPS spectra of the 1%Fe₂O₃-Porolas sample.

The Fe₂O₃-Porolas samples with 0, 1, and 7 wt% Fe₂O₃ nanoparticles were macro- and mesoporous with the S_{BET} values of 655, 313, and 49 m²·g⁻¹, respectively. The 7%Fe₂O₃-Porolas composite showed higher MB saturated adsorption capacity in aqueous solution than the 1%Fe₂O₃-Porolas composite. The enhancement in MB removal can be attributed to the photocatalytic activities of the Porolas and Fe₂O₃ nanoparticles (heterogeneous photocatalysis), adsorption effect, and homogeneous photocatalysis in aqueous solution. The scaffold network of the Porolas and highly dispersed Fe₂O₃ nanoparticles additionally contributed to the enhancement of photocatalytic activity of the Fe₂O₃-Porolas composite. Almost complete decolorization of MB (96–98%) and more than 97% TOC were achieved in this study, confirming the simultaneous mineralization of both MB and OA in aqueous solution.

The Fe₂O₃-Porolas composite can be simply prepared and inexpensive to design an easily separable and recyclable photocatalytic system for wastewater treatment.

The optical properties of the Fe₂O₃-Porolas composites were studied by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. As Fig. 9a shows the UV-vis diffuse reflectance spectra of 1%Fe₂O₃-Porolas and 7%Fe₂O₃-Porolas samples. As shown, the onset of the absorption edge of the Fe₂O₃-Porolas composites is beyond 800 nm because the Fe₂O₃ can absorb nearly all visible light. Compared with 7%Fe₂O₃-Porolas, the 1%Fe₂O₃-Porolas composite exhibits a broader visible light absorption owing to an intimate interfacial contact between the Fe₂O₃ and the Porolas. The intensity of the absorption bands increases with an increase in the Fe₂O₃ content, corresponding to the color difference in the prepared composites (Fig. 9a). It is deduced that the light absorption ability of the Porolas could be drastically enhanced by creating an intimate contact with Fe₂O₃ ultrafine nanoparticles, resulting in a decrease in the interface contact barrier and an enhancement of the electron coupling of the semiconductor. This is beneficial for the generation of more photoinduced electrons and holes, improving the photocatalytic performance of the composites. The energy levels and band gap (Fig. 9b) of semiconductor-based photocatalysts play a crucial role in determining their photocatalytic performance.

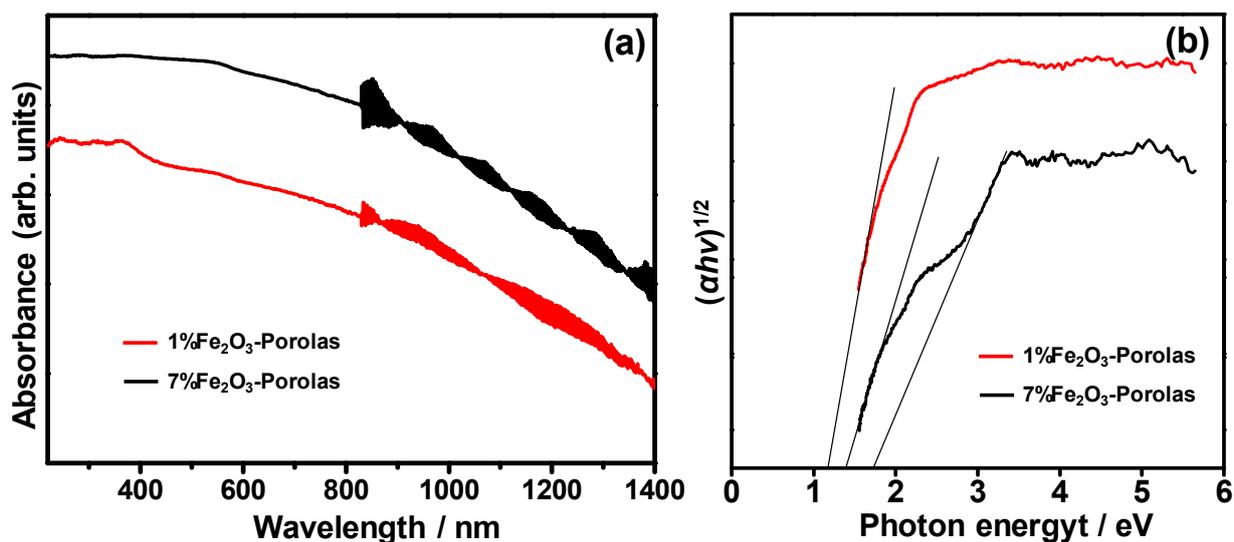


Fig. 9 (a) ESDR spectra and (b) Tauc plots of 1%Fe₂O₃-Porolas and 7%Fe₂O₃-Porolas

In the FTIR spectra (Fig. 10) of both Fe₂O₃-Porolas composites, no obvious difference except peak broadening is observed in comparison with that of the Porolas, manifesting that embedding the iron oxide ultrafine nanoparticles did not alter the chemical structure of the Porolas or the Fe₂O₃ content was comparatively low to affect.

Taking into account the processes of heterogeneous and homogeneous photocatalysis, possible mechanism of the photocatalyst sorbents action has been proposed in Fig. 11.

Computer simulations demonstrates that excess oxalate molecules occupy the adsorption sites on the surfaces of Fe₂O₃ and FeOOH nanoparticles and compete with MB molecules. Simultaneous adsorption of the organic molecule and water

molecules on the (10-2) surface of Fe₂O₃ is stronger (more exothermic) [$E_{\text{ads}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - E_{\text{ads}}(\text{FeOOH}) = -3.77 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$] compared with the simultaneous adsorption on the (120) surface of FeOOH.

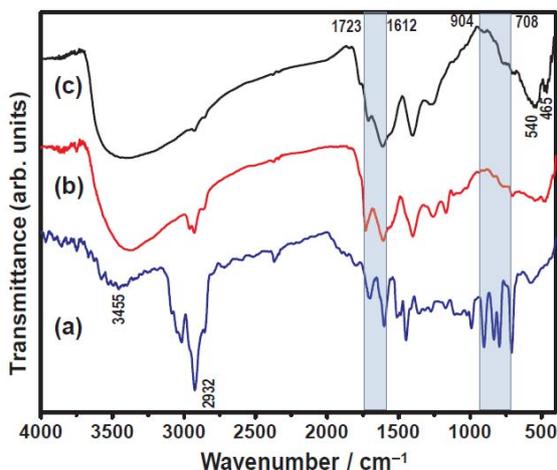


Fig. 10. FTIR spectra of (a) Porolas, (b) 1%Fe₂O₃-Porolas, and (c) 7%Fe₂O₃-Porolas

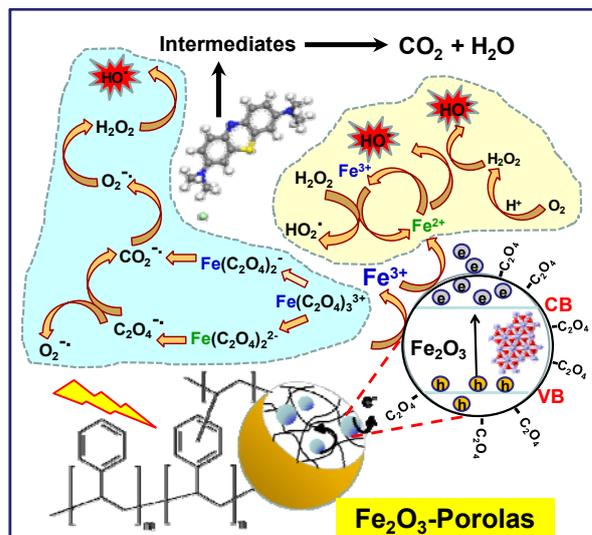


Fig. 11. Schematic mechanisms of MB photodegradation over Fe₂O₃-Porolas composite under visible light irradiation

In order to produce novel homogeneous catalysts for oxidation, the oxo complexes of V(IV) and Mo(VI) with different crystal structure were synthesized.

The K₂[MoO₂(PHA-2H)₂] \cdot 4H₂O complex consists of the [MoO₂(PHA-2H)₂]²⁻ complex anions, molecules of water of crystallization, and K⁺ cations. The involvement of the nitrogen atoms of the pyrazine heterocycle rather than hydroxamate fragment in the interaction of the K⁺ ions with the complex anion was observed. In the complexation of PHA with Mo(VI), the ligand uses both oxygen atoms in bonds with the metal to form a five-membered chelate cycle. The structure of the complex anion is presented in Fig. 12a and geometrical parameters are available from archived CIF (IMIXEH). The distances and angles in the metal cycles agree with analogous values for the Mo(VI) complexes with the PHA acid monohydrate structure PHA (CIF: FUZZAB02, XOCFAW). The PHA molecule exists *keto*-form, *Z*-configuration (C=O 1,249(4), C-N 1,330(4), N-H 0,69 (3) Å, O-C-N 120,5(3)°). The water molecules unite the PHA molecules into dimers arranged along the diagonals of the cell. These dimers are combined to form two-dimensional networks by the NH \cdots N intermolecular hydrogen bonds. The presence of the enole form of the (PHA-2H)²⁻ ligands is confirmed by a change in their geometric characteristics compared to PHA, namely, elongation of the C-O bonds ($\Delta = 0.02$ - 0.05 Å), shortening of the C-N ($\Delta = 0.03$ Å) and N-O ($\Delta = 0.04$ Å) bonds, and values of the angles OCN 120(1)°, 122(2)° and CNO 111(1)°, 113(1)° (*sp*² hybridization).

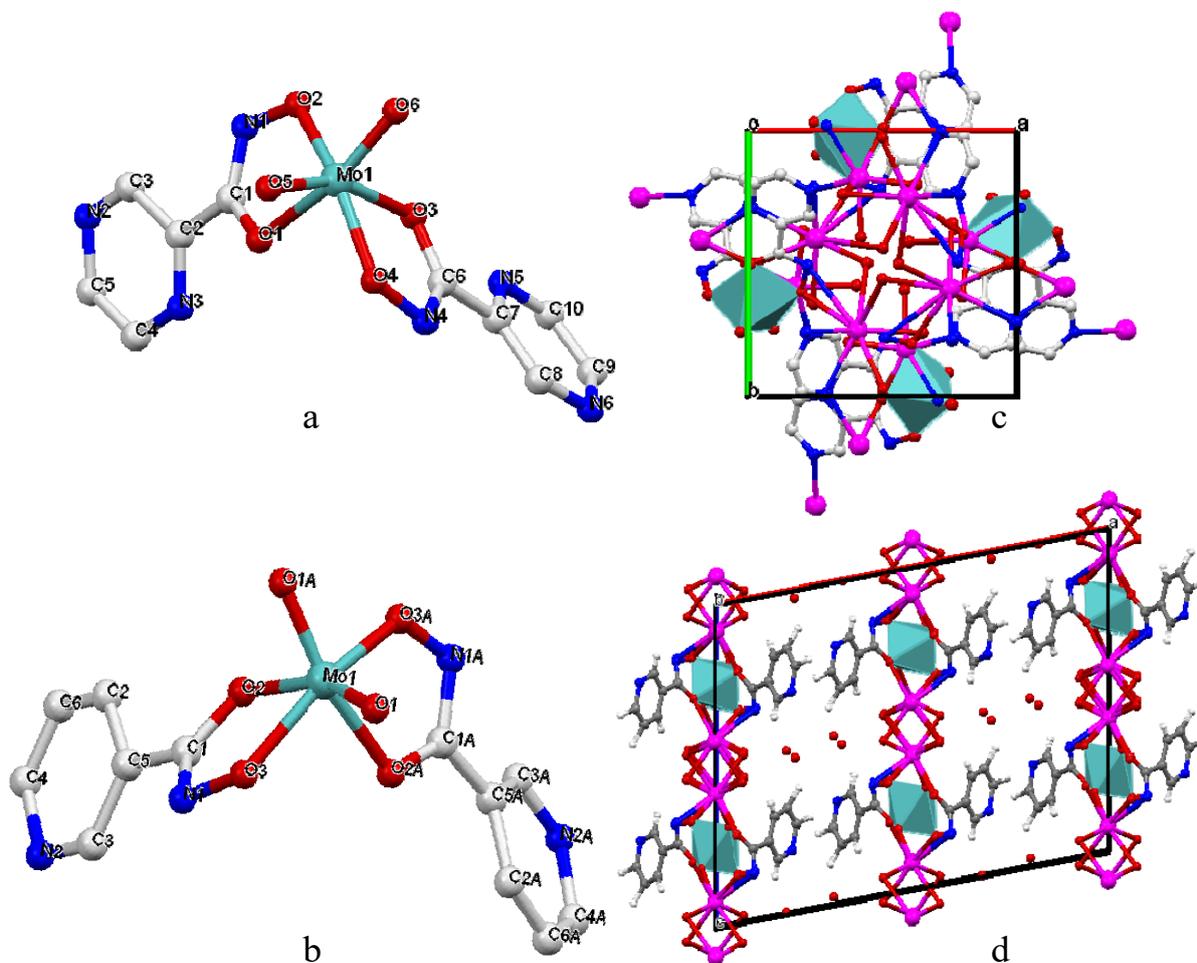


Fig. 12. Structure of $[\text{MoO}_2(\text{PHA-2H})_2]^{2-}$ (a) and $[\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{NHA-2H})_2]^{2-}$ (b) and packing of $[\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{PHA-2H})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c), $[\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{NHA-2H})_2] \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (d)

The geometry of the Mo polyhedron retains all features specific for *oxo* compounds: the *cis* configuration of the MoO_2 group, the substantial structural manifestation of the *trans* effect of the multiply bonded *oxo* ligand (O_m), and the typical angular distortions of the O^6 octahedron. However, the coordination $\text{Mo}(\text{VI})$ polyhedron differs from that in the $[\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{NHA-2H})_2]^{2-}$ in greater distortions. The $\text{Mo}-\text{O}_m$, $\text{Mo}-\text{O}_{\text{cis}}$, and $\text{Mo}-\text{O}_{\text{trans}}$ distances and the O_mMoO_m angle are typical of the molybdenyl complexes. The water molecules and K^+ cations bind the complex anions into helixlike chains stretched along axis 4_1 of the crystal. The H_2O molecules can be donors in the formation of hydrogen bonds between the O and N atoms of the hydroximate fragment and O atoms of the MoO_2 groups. The complex anions are linked through water molecules into chains stretched along axes x and y and then into layers. The system of the hydrogen bonds and K^+ cations forms a strong three-dimensional framework with cavities filled with H_2O molecules (Fig.12 c).

The structural units of the $[\text{K}_2\text{MoO}_2(\text{NHA-2H})_2] \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ crystals are the complex anions (located on a twofold axis), cations, and crystallization water

molecules (Fig. 12d). The presence of the enole form of the (PHA-2H)²⁻ ligands is confirmed by a change in their geometric characteristics compared to PHA, namely, elongation of the C–O bonds ($\Delta = 0.02\text{--}0.05 \text{ \AA}$), shortening of the C–N ($\Delta = 0.03 \text{ \AA}$) and N–O ($\Delta = 0.04 \text{ \AA}$) bonds, and values of the angles OCN 120(1)^o, 122(2)^o and CNO 111(1)^o, 113(1)^o (*sp*² hybridization) (Fig. 12b). In contrast, the discrete structural unit of the NHA molecule is present in the most common ketone form RCONHOH and has the *Z*-configuration: C6-O1 1,284 (14), C6-N2 1,343 (14), N2-H 0,92 (4) A, C6N2O2 117,0 (1)^o. A single intermolecular hydrogen bond was found in the structure of NHA that links the NHA molecules into chains (CIF:FUZZAB01).

Mo polyhedron is typical for the *d*⁰-metal oxocompounds in a *cis*-configuration of the terminal O atoms bonded by double bonds to the molybdenum atom in MoO₂²⁻ and a notable structural manifestation of a *trans*-effect of the oxo ligand. The bonds between the molybdenum and oxygen atoms are not equivalent, which results in linear and angle distortions of the Mo coordination octahedron.

The crystallization water molecules play a binding role in the formation of the K₂[MoO₂(NHA-2H)₂] \cdot 8H₂O crystals; along with the ions, they link the complex anions into layers parallel to the *yz* plane (CIF:QEQPOR). (Fig.12d). The interlayers contain the ligand heterocyclic rings and H₂O molecules. The water molecules, located between the layers, bind them together. The nitrogen of the heterocycle in complex, as in the NHA structure, is not involved in the intermolecular interactions. The electron-accepting C(O)NHOH group causes the redistribution of the electron density in the pyridine ring and C(7) atom has a higher partial negative charge than N(2) atom as predicted by quantum-chemical calculation.

The repulsion forces between the highly charged complex anions are strong, and no stable crystal lattice can be formed in the absence of the water molecules. Even though not all of the molecules are coordinated with the cation, nevertheless, they are all involved in hydrogen bonding. The water molecules are retained in the crystal lattice due to ion-dipole attraction and strong hydrogen bonds, making the structure of the complex is stable.

The bis(acetylacetonato- κ^2 O,O')(2-amino-1-methyl-1H-benzimidazole- κ N³) oxidovanadium(IV) mixed-ligand compound, [VO(C₅H₇O₂)₂(C₈H₉N₃)] (CIF:BOVMAB), contains a V(IV) atom in a distorted octahedral coordination, which is typical for such complexes (Fig. 13). The vanadyl group and the N-heterocyclic ligand are *cis* to each other. The coordination bond is located at the endocyclic N atom of the benzimidazole ligand. Intramolecular hydrogen bonds between the *exo*-NH₂ group H atoms and acetylacetonate O atoms stabilize the crystal structure.

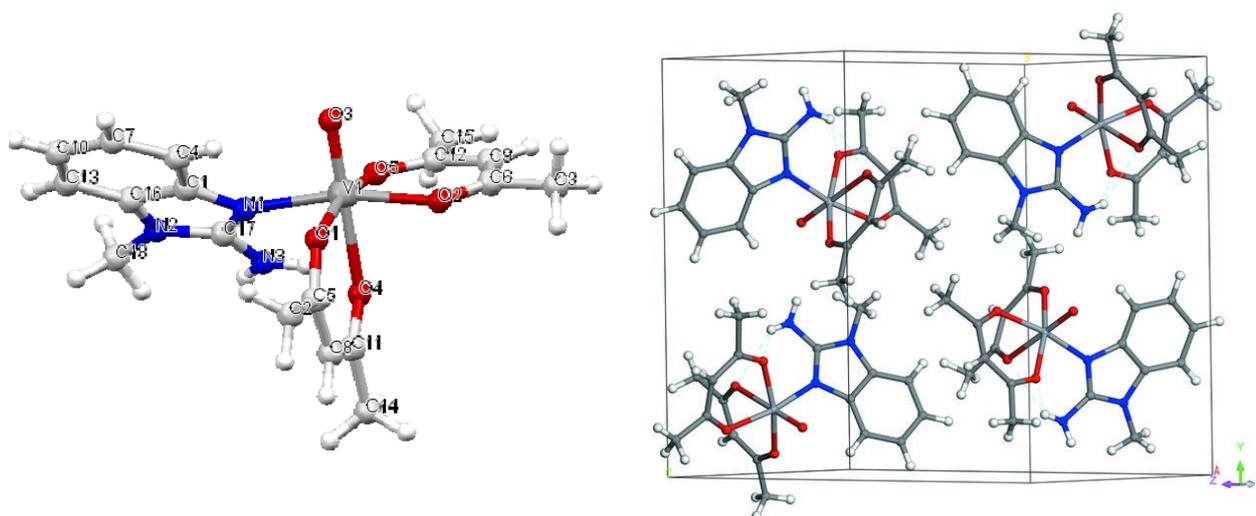


Fig. 13. Structure and packing of $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3)]$

In the bis(7-methoxy-1-methyl-4,9-dihydro-3Hb-carbolinium) tetrachloridozincate compound, $(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O})_2[\text{ZnCl}_4]$ (CIF (IMIXEH), also known as di(harmalinium) tetrachloridozincate, the Zn(II) ion is in a distorted tetrahedral coordination of the chlorido ligands. In the cation, the methoxy and methyl groups are both coplanar with the rings to which they are attached [maximum deviations of 0.232 (4) and 0.259 (4) Å°, respectively]. In the crystal, the alkaloid cations and metal complex anions interact by way of N—H...Cl hydrogen bonds involving each Cl atom, resulting in a network structure (Fig.14).

The FGRN compound, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_4$ (CIF:EVAMUK), the 3,3,3-trifluoropyruvate fragment has a *syn*-configuration and is noncoplanar with the indole plane [dihedral angle = 84.87 (5)°]. In the crystal, molecules form inversion-related dimers via pairs of intermolecular O—H...O hydrogen bonds. These dimers are connected by intermolecular N—H...O C(CF₃) hydrogen bonds to form a two-dimensional network structure.

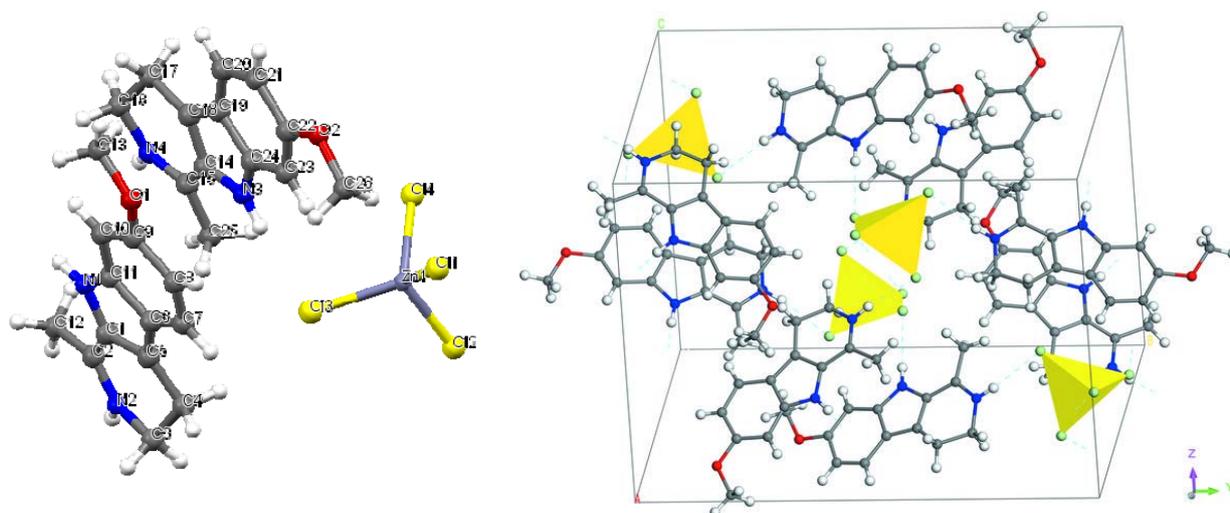


Fig. 14 Structure and packing of $(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O})_2[\text{ZnCl}_4]$

In liquid systems Mo(VI) and V(IV) complexes bearing the deprotonated forms of hydroxamic acid exhibit catalytic ability for the oxidation, by O₂, at 120°C of a variety of primary and secondary benzyl alcohols in acetonitrile or protic solvents, such as, ethanol and water, affording the corresponding aldehydes and ketones, with yields up to 97%.

According crystal structure determination the highest catalytical activity was found for polymeric layered structure of [K₂MoO₂(NHA-2H)_n].4nH₂O in comparison with 3-D dimensional cavity based structure of K₂[MoO₂(PHA-2H)₂].4H₂O. The catalytic mechanism is based on the formation of peroxovanadate and peroxomolybdate, reaction proceeds through the oxidation of alcohol in the inner-sphere, which requires the weakening of metal-ligand bonds to coordinate the additional oxygen atom at the metal. The trans-effect allows to facilitate this process and contributes to the formation of peroxocomplexes.

The **fifth chapter** of the thesis, «**Application of sorbents and photocatalysts for ecotoxicological assessment and water purification**», the results of the prepared sorbents application in water treatment and environmental monitoring are presented. The data on water pollution assessment based on photosynthetic activity are presented, testing of the prepared materials for photocatalytic water purification were confirmed by the test reports and implementations which are received from the

SE «Suv okava» of the Termez branch, Surkhandarya region, Department of ecology and environmental protection of the Surkhandarya region.

The harmine, harmaline and their complex compounds inhibit the development of some aquatic plants by reducing their photosynthetic activity and cause a rapid decrease in the growth of aquatic vegetation. At the same time, the water obtained after photocatalytic treatment practically does not reduce the photosynthetic activity of *Lemna minor* (Fig. 15). Consequently, the resulting materials can be considered as non-toxic and suitable for wastewater treatment.

The obtained data indicate a purification and detoxification of the solution due to the multi-absorption and photocatalytical capacity according required standards (GOST). Laboratory results need to continue at industrial scale in local sewage treatment plants for purification of dyeing textile effluents.

The proposed methods of assessment and purification have several advantages:

- reduced energy costs due to the use of solar energy and the absence of the need to supply oxygen under pressure;

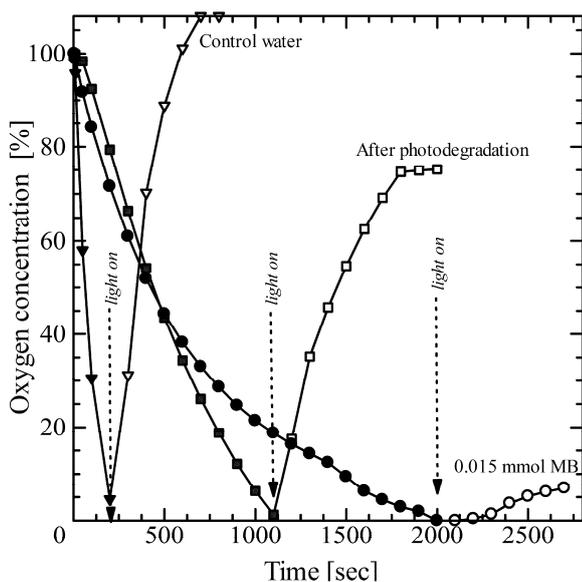


Fig.15. Ecotoxicity test on *Lemna minor* data

- increased speed and degree of cleaning solution by loading the photocatalyst on the activated carbon,
- combination of sorptive and photocatalytic purification in presence of oxalic acid, which promotes the generation of active hydroxy-radicals,
- complete mineralization of organic compounds to CO₂ and H₂O in the solution.

CONCLUSION

1. New porous materials with multisorption properties, consisting of activated carbon and amorphous CaO - Al₂O₃ - SiO₂ (CAS), were obtained by physical and chemical activation of the paper waste and plastic fuel (RPF).

2. It was proved that physically activated materials with a carbon content of 50–60 wt.% are optimal for the simultaneous absorption of heavy metals (Ni²⁺), harmful oxyanions (phosphate), and organic dyes (MB).

3. New microporous and mesoporous materials with adsorption and photocatalytic activity were obtained on the basis of the powder, granules and fibers of activated carbon, the non-ionogenic styrene-dinylbenzene copolymer and Fe₂O₃ (Fe-AC), and combination of heterogeneous and homogeneous photocatalysis for mineralization of the photodegradable MB under UV light in the presence of oxalic acid due to formation of the photoactive iron oxalate complex was observed.

4. It was found that the MB adsorption in the dark correlated with the specific surface and pore volume of Fe-AC but microporous samples tend to desorb MB in contrast with mesoporous samples, which are can be used cycled from 4 to 10 cycles up to establishment of the equilibrium between sorption, desorption and photodegradation.

5. For the first time, a new sorbent-photocatalyst type of the activated carbon fibers felt materials impregnated with iron oxide and titanium dioxide were prepared as the microporous material with polyester fibers (PS-A20) and the mesoporous material with polyethylene pulp (PE-W15), which have best adsorption, homogeneous and heterogeneous photocatalytic activity.

6. For the first time, the structure and coordination modes of the pyrazine HA, nicotine HA, MAB, GLN molecules in new mixed ligand complexes were established. The crystal, molecular and electronic structures of 3 ligands and 4 complexes of Zn(II), Mo(VI), V(V) were determined. Formation of stable ionic pairs of benzimidazolium in the [GLN H]₂[ZnCl₄] complex has been proven.

7. It is established the dependence of the metal complexes catalytic action in reaction of the liquid phase oxidation of alcohol from the *trans*-effect structural manifestation under changes in the complex electronic structure and the metal ion outer electron shell of the distorted octahedral N^1O^5 configuration [VO(MAB)(*acac*)₂] and O^6 configuration [(MoO₂(HA-H)₂)] with bidentately coordinated acetylacetonate ions and HA;

8. Developed methods of the sorbents-photocatalysts preparation and their use for the disposal of toxic substances were used in scientific projects of Kyushu

University, Japan (Department of Mineral Resources Technology) on the theme «Development of a new ecological system for mining» by patents, citations and bio-testing. Testing of the sorbents-photocatalysts for wastewater treatment shown the 95% cleaning efficiency for Cu(II) ions, phosphate and ammonium.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 27.06.2017.К.01.03
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КАДИРОВА ЗУХРА ЧИНГИЗОВНА

**СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА
ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКСИДОВ, ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И
N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ**

**02.00.01-Неорганическая химия
02.00.04-Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент-2019

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.DSc/КЗ.

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, английский, русский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: www.ik-kimyo.nui.uz и информационно-образовательном портале ZiyONET по адресу: www.ziyonet.uz.

Научный консультант: **Парпиев Нусрат Агзамович,**
доктор химических наук, профессор, академик
Шарипов Хасан Турабович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Рузимурадов Олим Нарбекович**
доктор химических наук
Wagata Hajime
доктор технических наук, профессор
Катгаев Нуриддин Тураевич
доктор химических наук

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии АН РУЗ

Защита диссертации состоится "___" _____ 2019 г. в ____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru. Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 1-й каб.)

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №___). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 4-й каб.

Автореферат диссертации разослан "___" _____ 2019 года.
(протокол рассылки № _____ от "___" _____ 2019 года).

Х.И. Акбаров
Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.

М.Г. Мухамедиев
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)

Целью исследования является получение сорбционных и фотокаталитических материалов на основе металлоксидов, органических кислот и N-гетероциклических лигандов, изучение их физико-химических и каталитических свойств.

Объектами исследования являются активированный уголь, оксид титана, оксид железа, 2-амино-1-метилбензимидазол (МАВ), гидроксамовые кислоты (НА) - никотингидроксамовая (ННА) и пиразингидроксамовая (РНА), гармалин (GLN), полимерная матрица на основе полистирола и дивинилбензола (Porolas), диоксокомплексы молибдена, ванадия и переходных металлов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы новые комплексные соединения Zn(II), Mo(VI), V(V) с 2-амино-1-метилбензимидазолом, гармалином и N-гетероциклическими гидроксамовыми кислотами;

определены строение и способы координации молекул РНА, ННА, МАВ, GLN в новых комплексах, кристаллические и молекулярные структуры 3 лигандов и 4 комплексов с Zn(II), Mo(VI), V(V), доказано образование устойчивых ионных пар бензимидазолия в комплексе $[\text{GLN}+\text{H}]_2[\text{ZnCl}_4]$.

определена зависимость каталитического действия металлокомплексов от структурного проявления *транс*-влияния при изменении электронного строения комплекса и внешней электронной оболочки иона металла в искаженных октаэдрических N^1O^5 -конфигурации ($[\text{VO}(\text{МАВ})(\text{асас})_2$ и O^6 -конфигурации ($\text{MoO}_2(\text{НА}-\text{H})_2$)) с бидентатно координированными ионами ацетилацетоната и НА;

впервые получены новые сорбенты-фотокатализаторы с заданными свойствами путем сочетания оксидов титана и железа с активированным углем и неионогенной стирол-дивинилбензольной матрицей;

впервые определены сорбционные и кинетические характеристики полученных сорбентов-фотокатализаторов по отношению к ацетальдегиду в газовой фазе и ионам никеля, фосфата и метиленового синего в растворах, установлены оптимальные условия сорбции и фотодеградации;

выявлено влияние состава и строения комплексов, образующихся в растворе и в твердой фазе, на сорбцию и фотодеградацию органических молекул, установлен механизм сорбции, десорбционные свойства.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного исследования по установлению закономерностей получения материалов на основе оксидов металлов и металлокомплексов производных органических кислот и N-гетероциклических лигандов с сорбционными и фотокаталитическими свойствами внедрены:

получение нового препарата на основе комплекса цинка патент на изобретение Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№IAP 03236, 31.03.2003 г.). В результате получен эффект

повышения посевных качеств семян при сохранении экологического равновесия;

способ экологической оценки воды на основе фотосинтетической активности патент на изобретение Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№IAP 04167, 06.09.2007 г.). В результате разработан новый метод биотестирования, который позволяет производить экспресс-анализ степени загрязнения воды по влиянию биопрепаратов на витальность водных растений;

результаты рентгеноструктурного анализа семи новых соединений включены в центральную базу кристаллографических данных Кембриджа (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 1847610, 1847963, 1847965, 1847609, 1846854, 1847608). В результате внесённые в базу новые соединения используются при синтезе и описании структур аналогичных соединений;

материалы по сорбции и фотодеградациии были использованы в 117 зарубежных журналах с высоким импакт-фактором (IF) для анализа кристаллической и молекулярной структуры веществ, при разработке и физико-химическом анализе новых материалов с сорбционными и фотокаталитическими свойствами (Chemistry of Materials, 2015, V.27, RG, IF=8.68; Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, V.17, RG, IF=4.20; Chemical Engineering Journal, 2018, V.339, Elsevier, IF=6.735; Environmental science & technology, 2018, V.52, Science Citation Report, IF=6.653; Catalysis Today, 2018, Elsevier, IF=4.667; Journal of Cleaner Production, 2019, V.215, Elsevier, IF=5.651). Результаты дают возможность осуществить направленный синтез сорбентов-фотокатализаторов на основе металлоксидов и пористых матриц;

методическая рекомендация по сорбционной очистке бытовых сточных вод внедрена в практике Управления по экологии и охране окружающей среды Сурхандарьинской области для ускорения и повышения степени очистки воды (справка Государственного комитета Республики Узбекистан по экологии и охране окружающей среды № 03-03-752 от 29 января 2018 года). В результате повышается эффективность и экспрессность очистки бытовых сточных вод;

результаты исследования по получению сорбентов-фотокатализаторов использованы в целевых научных исследованиях в университете Кюсю, Япония (справка университета Кюсю Японии от 12 марта 2019 года). В результате удалось получить экологические энергосберегающие новые фотокатализаторы;

результаты по получению новых сорбентов-фотокатализаторов и очистке воды от ионов металлов для технологических и экологических применений использованы в рамках проекта ОТ-Ф7-48 «Исследование механизма фазовых превращений наночастиц иммобилизованных металлов на поверхности полимерных материалов» (справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан №89-03-863 от 1

марта 2019 года). В результате удалось подтвердить детоксификацию сточных вод путем сравнения с данными химического анализа помощью сорбентов;

результаты по синтезу координационных соединений использованы в рамках проекта ФА-Ф7-012 «Научные основы синтеза, особенности строения, реакционных способностей и биологических свойств новых смешаннолигандных координационных соединений ряда металлов полифункционального действия» (справка Академии Наук Республики Узбекистан №4/1255-704 от 14 марта 2019 года). В результате удалось характеризовать состав, структуру и координацию лигандов с ионами металлов.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part 1)

1. Hojamberdiev M., Kadirova Z. C., Daminova S. S., Yubuta K., Razavi-Khosroshahi H., Sharipov K. T., Miyachi M., Teshima K., Hasegawa M. Amorphous Fe₂O₃ nanoparticles embedded into hypercrosslinked porous polymeric matrix for designing an easily separable and recyclable photocatalytic system //Applied Surface Science. – 2019. – V. 466. – P. 837-846. (Elsevier, IF-4.439).

2. Kadirova Z. C., Hojamberdiev M., Katsumata K. I., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Fe₂O₃-loaded activated carbon fiber/polymer materials and their photocatalytic activity for methylene blue mineralization by combined heterogeneous-homogeneous photocatalytic processes //Applied Surface Science. – 2017. – V. 402. – P. 444-455. (Elsevier, IF- 4.439).

3. Kadirova Z. C., Hojamberdiev M., Bo L., Hojiyev R., Okada K. Simultaneous removal of NH₄⁺, H₂PO₄⁻ and Ni²⁺ from aqueous solution by thermally activated combinations of steel converter slag and spent alumina catalyst //Journal of water process engineering. – 2015. – V. 8. – P. 151-159. (RG, IF-3.14)

4. Kadirova Z. C., Hojamberdiev M., Bo L., Hojiyev R., Okada K. Ion uptake properties of low-cost inorganic sorption materials in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ system prepared from phosphogypsum and kaolin //Journal of cleaner production. – 2014. – V. 83. – P. 483-490. (№40, Research Gate. IF-5.94).

5. Kadirova Z. C., Katsumata K. I., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe₂O₃-activated carbons under UV illumination in oxalate solution //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – V. 2. – N 4. – P. 2026-2036. (№40, Research Gate. IF-2.67).

6. Kadirova Z. C., Hojamberdiev M., Katsumata K. I., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Photodegradation of gaseous acetaldehyde and methylene blue in aqueous solution with titanium dioxide-loaded activated carbon fiber polymer materials and aquatic plant ecotoxicity tests //Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – V. 21. – N 6. – P. 4309-4319. (№40, Research Gate. IF-1.98)

7. Kadirova Z. C., Hojamberdiev M., Katsumata K. I., Isobe T., Matsushita N., Sharipov K. T., Nakajima A., Okada K. Preparation of iron oxide-impregnated spherical granular activated carbon-carbon composite and its photocatalytic removal of methylene blue in the presence of oxalic acid //Journal of Environmental Science and Health, Part A. – 2014. – V. 49. –N 7. – P. 763-769. (№40, Research Gate. IF-2.08).

8. Kadirova Z. C., Katsumata K. I., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide

impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution //Applied Surface Science. – 2013. – V. 284. – P. 72-79. (№40, Research Gate. IF-2.78).

9. Kadirova Z. C., Hojamberdiev M., Katsumata K. I., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Granular activated carbons impregnated by iron oxide (Fe-GACs) for simultaneous adsorption and photodecomposition of methylene blue in an oxalate solution //Advanced Materials Research. -2013. – V. 795. – P. 153-157. (№40, Research Gate. IF-0.34).

10. Kadirova Z., Tolipov S., Fedorovskiy O., Ibragimov B., Parpiev N. Ethyl 3, 3, 3-trifluoro-2-hydroxy-2-(5-methoxy-1H-indol-3-yl) propionate //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2011. – V. 67. – N 7. – P. o1619-o1619. (№40, Research Gate. IF- 0.32).

11. Kadirova Z. C., Chepul'skiy S. A., Parpiev N. A., Talipov S. A., Sharipov K.T. Bis(7-methoxy-1-methyl-4, 9-dihydro-3H- β -carbolinium) tetrachloridozincate //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2010. – V. 66. – N 4. – P. m473-m473. (№40, Research Gate. IF- 0.36).

12. Kadirova Z. C., Rahmonova D. S., Talipov S. A., Ashurov J. M., Parpiev N.A. Bis (acetylacetonato- κ 2O, O')(2-amino-1-methyl-1H-benzimidazole- κ N3) oxidovanadium (IV) //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2009. – V. 65. – N 7. – P. m819-m819. (№40, Research Gate. IF- 0.35).

13. Hojamberdiev M., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K., Kadirova Z.C. Preparation and sorption properties of materials from paper sludge //Journal of hazardous materials. – 2008. – V. 151. – N 2-3. – P. 710-719. (№40, Research Gate. IF-3.67).

14. Kadirova Z.C., Kameshima Y., Nakajima A., Okada K., Preparation and sorption properties of porous materials from refuse paper and plastic fuel (RPF) //Journal of hazardous materials. – 2006. – V. 137. – N 1. – P. 352-358. (№40, Research Gate. IF-2.10).

15. Makhmudova N. K., Kadyrova Z. C., Del'yaridi E. A., Sharipov K. T. Crystal structure of dioxomolybdenum (VI) pyrazinecarbohydroximate tetrahydrate //Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2003. – V. 29. – N 2. – P. 93-98. (№40, Research Gate. IF-0.36).

16. Makhmudova N. K., Kadyrova Z. C., Del'yaridi E. A., Sharipov K. T. X-ray diffraction analysis of the structure of 3-nicotinehydroxamic acid and pyrazinecarbohydroxamic acid monohydrate //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2001. – V. 37. – N 6. – P. 866-868. (№40, Research Gate. IF-0.13)

17. Makhmudova N. K., Kadyrova Z. C., Del'yaridi E. A., Sharipov K. T. Crystal structures of nicotinyhydroxamic acid and Mo^{6+} nicotinyhydroxamate // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2000. – V. 26. – N 8. – P. 580-585. (№40, Research Gate. IF-0.25).

18. Стрижевская А.А., Кадирова З.Ч., Даминова Ш.Ш., Стойко О.В., Чепульский С.А. Спектроскопическое изучение растворов фототоксичных металлокомплексов карболиновых алкалоидов гармина и гармалина //Химия и химическая технология. - 2018. -№2. -С.14-18. (02.00.00.№3)

19. Кадилова З.Ч., Хидиров Ш.А., Стрижевская А.А., Арипов Д. Электронная структура фотоактивных комплексов щавелевой кислоты с железом//Химия и химическая технология. - 2015. -№3. -С. 30-35. (02.00.00.№3)

20. Кадыров Ч.Ш., Рахматкариев Г.У., Кадилова З.Ч., Санг Вон Чой Композиция для протравливания семян риса// Патент IAP 03236 (Узбекистан). Оpubл. 31.03.2003.

21. Кадилова З.Ч., Стойко О.В. Чепульский С.А., Азизова Р.Г., Парпиев Н.А. Способ экологической оценки острой токсичности воды // Патент IAP 04167 (Узбекистан). Оpubл. 06.09.2007.

II бўлим (II часть; part II)

22. Алимов З.Б., Шарипов Х.Т., Исламов С., Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Компьютерное моделирование структуры и свойств активированных углей методом молекулярной динамики // Материалы Респ. научно-техн. конф. «Новые композиционные и нанокоспозиционные материалы: структура, свойства и применение». 5-6 апреля 2018 г. Ташкент, С. 305-307.

23. Хужамбердиев М.И., Кадилова З.Ч., Даминова Ш.Ш., Махмудов Х.Э., Шарипов Х.Т. Моделирование взаимодействие салициловой кислоты в водном растворе с поверхностью фотокатализаторов на основе вольфраматов висмута // Материалы Респ. научно-техн. конф. «Новые композиционные и нанокоспозиционные материалы: структура, свойства и применение». 5-6 апреля 2018 г. Ташкент, С. 319-308

24. Стойко О.В., Чепульский С.А., Шарипов Х.Т., Кадилова З.Ч., Даминова Ш.Ш. Новые комплексные соединения на основе гармина и гармалина, обладающие противоопухолевогой активностью // Материалы Респ. научно-техн. конф. «Новые композиционные и нанокоспозиционные материалы: структура, свойства и применение». 5-6 апреля 2018 г. Ташкент С. 313-315.

25. Шарипов Х.Т., Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Алимов З.Б. Исследование комплексных соединений Re(IV) и Mo(VI) с гармином и гармалином // XII конф. «Металлургия цветных, редких и благородных металлов». Раздел "Металлургия цветных и редких металлов". Красноярск, 10-14 сентября 2018 г. С. 1375-1378.

26. Стойко О.В., Чепульский С., Кадилова З.Ч., Даминова Ш.Ш. Исследование растворов комплексных соединений гармина и гармалина методом УФ- и ПМР-спектроскопии // Шестая респ. конф. по аналитической химии с межд. Участием «Аналитика РБ-2018» 16-19 мая 2018 г. Минск. –С. 263.

27. Рузибоева М.М., Стрижевская А.А., Кадилова З.Ч., Махмудов Х.Э. Кинетика фотодегредации на фотокатализаторах на основе сфалерита и молебдинита и вольфрамата висмута // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химич. кинетике. Сб. труд 12-15 марта 2018 г. С. 121.

28. Ходжихмедов Ф.З., Стрижевская А.А., Кадилова З.Ч., Махмудов Х.Э. Фоторазложение полимерных матриц и красителей в присутствии

оксалатов железа // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химич. Кинетике. Сб.труд 12-15 марта 2018 г.- С. 130.

29. Рузибоева М.М., Стрижевская А.А., Кадилова З.Ч., Хужамбердиев М.И. Моделирование поверхности фотокатализатора вольфрамата висмута путем модификации церием // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химич. кинетике. 12-15 марта 2018 г. Сб.труд С. 148.

30. Hojamberdiev M., Zhu G., Kadirova Z. Synthesis, Characterization and Application in Environmental Remediation of Bismuth-Based Photocatalysts // International Conference on Nano-Structured Materials and Devices (ICNSMD-2018), 17-20 December, 2018, New Delhi, India.-1p.

31. Кадилова З.Ч., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Стрижевская А.А. Аналитический контроль реакции комплексообразования дикарбоновых кислот при получении наноструктурированных фотокатализаторов // Пятая Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2017» Сборник тезисов докладов. Минск, 19-20 мая 2017 г. -С. 113.

32. Хужамбердиев М., Махмудов Х.Э., Шарипов Х.Т. Микроструктура гетерогенного фотокатализатора на основе ванадата висмута // Сборник тезисов докл. V Респ. конф. по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2017», Минск, 19-20 мая 2017 г., С.114.

33. Kadirova Z., Katsumata K. Hojamberdiev M. Isobe T. Matsushita N. Nakajima A. Okada K. Photodegradation of methylene blue with iron oxide styrene-divinylbenzene copolymer under UV illumination in oxalate solution // Joint Symposium of The 2nd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis.- 2017.- P.166.

34. Daminova S., Hajamberdiev M., Kadirova Z., Makhmudov K. Simultaneous sorption and photodegradation of dyes over steel converter slag under UV illumination // Joint Symposium of The 2nd International Symposium on Recent Progress of Energy and Environmental Photocatalysis. - 2017.- P.1-163.

35. Стрижевская А.А., Кадилова З.Ч. Фотокатализаторы на основе углерод-углеродных композитов и оксида железа. // Межд. Конф. «Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов а также технология конструктивных материалов», 7-8 июля 2017, Наманган, 146-148.

36. Чепульский С.А., Кадилова З.Ч., Стойко О.В., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т. Оценка фитотоксичности координационных соединений тяжелых металлов с β -карболиновыми алкалоидами // Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов, а также технология конструктивных материалов» 12-13 июля 2017 год. Наманган, Узбекистан. - С. 172-175.

37. Шарипов Х.Т., Кадилова З.Ч., Стрижевская А.А. Координационные соединения N,O- полифункциональных органических лигандов в качестве прекурсоров при создании фотокаталитических материалов // Материалы 9 Международной научно-технической конференции «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса», Навои 12-14 июня 2017г. С.437.

38. Кадилова З.Ч., Рахроново Д.С. Моделирование фотодеградацин органических красителей под действием УФ-излучения на железосодержащих минералах // VIII Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (г. Екатеринбург) 17 - 20 октября, 2016 С. 74-76.

39. Okada K., Kadirova Z.C., Hojamberdiev M. Eco-Design of materials for water treatment on the basis of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃ wastes // Межд. научно-техн.конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». 2016, с.333.

40. Okada K., Kadirova Z.C. Photocatalytic materials based on iron oxide, titanium oxide and activated carbon // Межд. научно-техн.конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». 2016. С. 328

41. Кадилова З.Ч., Стрижевка А.А.Интермедиаты фотокаталитических процессов окисления с помощью фото-фентон реакции // X Всероссийская конф. "Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций", Москва, 2016г. С. 36.

42. Кадилова З.Ч., Рахматов И.Х., Махмудов Х. Получение сорбентов на основе отработанных катализаторов Шуртанского газохимического комплекса и металлургических отходов // Материалы Респ.научо-техн.конф. «Переработка нефти и газа альтернативное топливо». 24-25 ноября 2016 г. Ташкент. С. 88-90.

43. Стрижевская А.А., Кадилова З.Ч. Окислительный процесс фотокаталитического разложения красителей в присутствии щавелевой кислоты и железооксидных катализаторов // X Всероссийская конф. молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем", 2015 г. Иваново, С. 102.

44. Kadirova Z.C. CaO-Al₂O₃-SiO₂ based materials for ion-uptake of harmful ions from wastewater // III Международной конференции по химии и химической технологии 14-18 сентября 2015 г, г.Ереван (Армения), С. 263-265.

45. Kadirova Z.C. Low-cost sorbents with photocatalytic properties for to simultaneous removal of NH₄⁺ and H₂PO₄⁻ and Ni²⁺ // III Международная конф. по химии и химической технологии, 14-18 сентября 2015 г, г.Ереван, С. 261-263.

46. Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т., Кабулов Б.Д., Рахроново Д.С., Кадилова Ш.А. Получение материалов для очистки воды на основе CaO-Al₂O₃-SiO₂ из ангреноского каолина и фосфогипса и активированного угля // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, Экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, 24-25 ноября 2015, Санкт Петербург, 2 с.

47. Шарипов Х.Т., Парпиев Н.А., Кабулов Б.Д., Кадилова З.Ч. Адсорбция и фотокатализ на композитах оксида железа и активированного угля // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, Экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, 24-25 ноября 2015, Санкт Петербург, 2с.

48. Рахмонова Д.С., Кадилова З.Ч., Максумов М.Э., Талипов С., Кадилова Ш.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса ванадата аммония с 2-амино-1-метилбензимидазолом. // The First European Conference on Chemical Sciences. 25th February 2015. С.24-30.

49. Парпиев Н.А., Кадилова Ш.А., Рахмонова Д.С. Получение новых наноструктурированных сорбентов-фотокатализаторов и разработка методов очистки воды с использованием УФ- и солнечного света. // Респ. научно-практической конф. «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100-летию со дня рождения академика К.С.Ахмедова). 24-25 ноября 2014 г. С.62-63.

50. Кадилова З.Ч., Шарипов х.Т., Хасанов А.С., Парпиев Н.А., Борбат В.Ф., Лихолобов В.А., Сурувикин В.Ф. Адсорбция и фотокатализ на композитах железа и активированного угля. // Труды Межд. конф. «Каталитические процессы нефтепереработки нефтехимии и экологии». 14-16 октября 2013 г. г. Ташкент. -С. 173-174.

51. Кадилова З.Ч., Шарипов х.Т., Парпиев Н.А., Борбат В.Ф., Лихолобов В.А., Сурувикин В.Ф. Фотокаталитическая очистка воды с помощью металлокомплексного фентон-процесса. // Труды Межд. конф. «Каталитические процессы нефтепереработки нефтехимии и экологии». 14-16 октября 2013 г. г. Ташкент. -С. 172-173.

52. Кадилова З.Ч., Рахмонова Д.С., Парпиев Н.А., Кадилова Ш.А. Фоторазложение и адсорбция ацетальдегида с помощью композитных катализаторов на основе оксида титана и активированного угля. // Кластер конференций по органической химии, ОргХим-2013. Санкт-Петербург, Репино, 17–21 июня 2013 г.

53. Кадилова З.Ч., Рахмонова Д.С., Парпиев Н.А., Кадилова Ш.А. Фотокаталитическая активность материалов на основе оксида железа и активированного угля. // Кластер конференций по органической химии, ОргХим-2013. Санкт-Петербург, Репино, 17-21 июня 2013 г.

54. Kadirova Z.C., Sharipov Kh.T., Juraev Sh., Parpiev N.A. Coordination compounds of biologically active N-containing heterocyclic ligands // Седьмой Международный Симпозиум «Технеций и рений: изучение свойств и применение» 4-8 июля 2011г. Москва, Россия, С.235.

55. Kadirova Z.C., Parpiev N.A., Sharipov Kh.T., Djuraev Sh. Study of biological properties of complex compounds of hydroxamic acid and aminobenzimidazole derivatives // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 25–30 сентября 2011г. Волгоград, С.321-322.

56. Рахмонова Д.С., Кадилова З.Ч., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т. Кристаллическая структура комплексов 3-(бензимидазол-2-ил) – пропанола-1 с переходными металлами // Тез. докл. XXV Межд. Чугаевской конф. по координационной химии. 6-11 июня 2011. Суздаль, С.313-314.

57. Кадилова З.Ч., Д.С.Рахмонова, Парпиев Н.А., АхмадалиеваН.А., Шарипов Х.Т., Джураев Ш. Комплексные соединения ванадия с 2-амино-1-метилбензимидазолом // Тез. докл. XXV Межд. Чугаевской конф. по координационной химии. 6-11 июня 2011. Суздаль, С.270-271.

58. Кадилова З.Ч., Шарипов Х.Т., Борбат В.Ф. Получение новых углеродсодержащих сорбентов для очистки воды // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции, Владивосток, 2010. -С. 96-99.

59. Kadirova Z.C., Kabulov B.D., Sharipov Kh.T., Sharipov R.Kh., Borbat V.F. Preparation of nanostructural activated carbons and polymer sorbents «Porolas» // International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O. Chuiko «Modern problems of surface chemistry and physics», Kiev, 2010, С.145.

60. Kadirova Z.C., Kabulov B.J., Sharipov Kh.T., Sharipov R.Kh., Borbat V.F., Likholobov V.A. Nanocomposites of activated carbon impregnated by iron compounds // International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko «Modern problems of surface chemistry and physics» , Kiev, 2010, С.146.

61. Kadirova Z.C., Rahmonova D.S., Talipov S.A., Parpiev N.A., Ashurov J.M. Oхovanadium (II) complexes with acetylacetone and benzimidazoles derivatives // Тез докл. XXIV Межд. Чугаевской конф. по координационной химии. Санкт-Петербург, 2009 г. С. 406-407.

62. Kadirova Z.C., Okada K., Kameshima Y., Nakajima A., Baidakova M.V. Meso- and microporous carbon derived from used paper and plastic // Joint International Conference «NANOCARBON & NANODIAMOND 2006», St Petersburg, Russia, September 11–15, 2006, P.78.

63. Кадилова З.Ч., Чепульский С.А., Парпиев Н.А. Координационные соединения гармина, гармалина и 2-амино-1 метилбензимидазола // Материалы Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006», Химия, Т2, с. 96.

64. Kadirova Z.C., Chepulsky A., Stoyko O. V., Parpiev N. A. Complejos con alcaloides carbolines y Aminobencilimidazoles. complexes with carboline alkaloids and aminobenzimidazoles // 6 th International Congress on Chemistry and Chemical Engineering, will be held in Havana City, Cuba, from October 16th to 20th.

65. Кадилова З.Ч. Диоксокомплексы молибдена и вольфрама (VI) с фторсодержащими гидроксамовыми кислотами // 7-я Всероссийская конференция «ХИМИЯ ФТОРА», 5-9 Июня 2006, Москва, 1 с

66. Кадилова З.Ч., Чепульский С.А., Стойко О.В., Парпиев Н.А. Синтез биологически активных соединений на основе комплексов гармина и гармалина // XI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2006» XI International Scientific Conference «High-Tech In Chemical Engineering-2006», Самара, 16 – 20 октября 2006.

67. Кадилова З.Ч., Дельяриди Е.А., Парпиев Н.А., Махмудова Н.К. Особенности стереохимии и природы химической связи координационных соединений полифункциональных лигандов с 3d-, редкоземельными и благородными металлами // 1-й Международный форум "Актуальные проблемы современной науки" Самара, 01-03 июня 2005, С.55.

Автореферат «Кимё ва кимёвий технологияси» журнали таҳририятида тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, инглиз ва рус тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 60x84¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи: 4,25. Адади 100. Буюртма № 53.

«Тошкент кимё-технология институти» босмахонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.