

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc. 03/30.12.2019.К.01.03  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ПАРДАЕВ ОТАБЕК ТЎХТАМИШОВИЧ**

**ҚАТТИҚ ФАЗАЛИ ЭКСТРАКЦИЯДА КУМУШ ВА РЕНИЙЛАРНИНГ  
N,P,S -ТУТГАН ОРГАНИК ЛИГАНДЛАР БИЛАН КОМПЛЕКС  
ҲОСИЛ ҚИЛИШИ**

**02.00.01-Ноорганик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент-2022**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**

**Content of the dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on chemical  
sciences**

**Пардаев Отабек Тўхтамишович**

Қаттиқ фазали экстракцияда кумуш ва ренийларнинг N,P,S -тутган  
органик лигандлар билан комплекс ҳосил қилиши. . . . . 3

**Пардаев Отабек Тухтамишович**

Комплексообразование серебра и рения с N,P,S–содержащими  
органическими лигандами при твердофазной экстракции.. . . . 21

**Pardaev Otabek Toxtamishovich**

Complexation of Silver and Rhenium with N,P,S-Containing Organic  
Ligands during Solid-Phase Extraction. . . . . 39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works. . . . . 43

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ 03/30.12.2019.К.01.03  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**ПАРДАЕВ ОТАБЕК ТЎХТАМИШОВИЧ**

**ҚАТТИҚ ФАЗАЛИ ЭКСТРАКЦИЯДА КУМУШ ВА РЕНИЙЛАРНИНГ  
N,P,S -ТУТГАН ОРГАНИК ЛИГАНДЛАР БИЛАН КОМПЛЕКС  
ҲОСИЛ ҚИЛИШИ**

**02.00.01-Ноорганик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент-2022**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2022.1.PhD/K454 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

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

**Илмий раҳбар:**

**Даминова Шахло Шариповна**  
кимё фанлари доктори, доцент

**Расмий оппонентлар:**

**Умаров Бақо Бавоевич**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Фатхуллаева Муяссар**  
кимё фанлари номзоди, доцент

**Етакчи ташкилот:**

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «17» май соат 14<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 246-07-88, (+99871) 227-12-24, факс: (+99824)246-53-21; E-mail: chem0102@mail.ru.

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№44 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871) 246-07-88, (+99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-53-21.

Диссертация автореферати 2022 йил «5» май куни тарқатилди.

(2022 йил «5» май даги 12 рақамли реестр баённомаси).



**З.А. Сманова**

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

**Д.А. Гафурова**

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

**Ш.А. Кадирова**

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

## **КИРИШ (фан доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда мураккаб геологик объектлардан, технологик аралашмалардан ва чиқиндилардан жуда кам миқдордаги камёб ва нодир металл ионларини сорбцион концентрлаш ва ажратиш учун янги сорбентларни яратишнинг оддий усулларини излаш муҳим ҳисобланади. Бу жиҳатдан турли ташувчиларда, жумладан ноорганик оксидлар, углеродли ва полимер материаллар юзасида турли хил комплекс ҳосил қилувчи органик реагентларни ноковалент иммобилизация қилиш орқали хоссалари олдиндан белгиланган сорбентларни тез ва осон олиш амалий аҳамият касб этади.

Жаҳонда юқори самарали ва комплекс ҳосил қилувчи хусусиятга эга каттик экстрагентларни синтез қилишнинг шароитларини оптималлаштириш бўйича кўплаб изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада таркибида бир қанча фаол функционал гуруҳларга эга органик лигандларни синтез қилиш, уларнинг ўтувчи металл ионлари билан металлокомплекс бирикмаларини синтез қилишнинг қулай шароитларини яратиш, олинган комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини аниқлаш, шунингдек синтез қилинган органик лигандларни макроғовакли полимер ва ноорганик ташувчиларга ноковалент киритиш усулларини ишлаб чиқиш, улар ёрдамида эритмалардан металл ионларини сорбцион ажратиш, сорбция жараёнида металл комплексларини ҳосил бўлиш механизмларини, сорбент фазасида кетадиган физик-кимёвий жараёнларни аниқлаш муҳим ҳисобланади.

Республикамизда кимё ва металлургия саноати соҳасини ривожлантириш мақсадида замонавий талабларга жавоб бера оладиган янги турдаги сорбентлар ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бу борада импорт ўрнини босадиган, барқарор ва металл ионларига нисбатан селектив хусусиятларни намоён этадиган сорбентларни синтез қилишнинг илмий асосларини яратишга эришилди ва ички бозорни импорт ўрнини босувчи маҳаллий сорбентлар билан таъминлаш соҳасида кенг кўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ–60-сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги Фармонида<sup>1</sup> «мавжуд имкониятларни тўлиқ ишга солган ҳолда маҳаллий саноат тармоқлари экспорт салоҳиятини янада ривожлантириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, маҳаллий хом ашёлар асосида сорбцион материалларни ишлаб чиқариш учун иқтисодий жиҳатдан самарали ва экологик тоза технологияларни яратиш, янги юқори самарали сорбентлар синтез қилиш ва улардан металл ионларини концентрлаш ҳамда ажратиш олиш учун фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт

---

<sup>1</sup>Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ–60-сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида”ги Фармони.

стратегияси тўғрисида»ги ПФ–60-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3983-сон, 2019 йил 3 апрелдаги «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлар тўғрисида»ги ПҚ-4265-сон, 2021 йил 13 февралдаги «Кимё саноати корхоналарини янада ислоҳ қилиш ва молиявий соғломлаштириш, юқори қўшилган қийматли кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-4992-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.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёнинг етакчи илмий марказларида камёб ва нодир металларнинг янги комплекс бирикмаларини олиш ва уларнинг «таркиб-тузилиш-хосса» боғлиқлик қонуниятларини аниқлаш, улардан амалда фойдаланиш, шунингдек юқори самарали импрегнирланган қаттиқ экстрагентларни мақсадли олиш, олинган материалларнинг сорбцион ва физик-кимёвий хоссаларини, металлокомплекс ҳосил бўлиш механизмларини аниқлаш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Kabay N., Awual M.R., Moon J. K., Cortina J. L., Warshawsky A., Kumar M., Santos J.S., Soyvak M., Трошкина И.Д., Золотов Ю.А., Салдадзе К.М., Мясоедова Г.В., Лосев В.Н. каби жаҳон олимлари импрегнирланган қаттиқ экстрагентларни олиш ва улардан камёб, нодир ва радиоактив метал ионларини ажратиш технологик жараёнларида фойдаланиш бўйича илмий-тадқиқот ишларини олиб боришмоқда. Аминобензимидазол ҳосилалари билан металл комплексларини ўрганишга доир Wang X.L, Bouchouit M., Zhou Y.H., Yao Y., Закаева Р.Ш., Шыйтыева Н., Авдеева В. В. каби олимларнинг ишлари бағишланган.

Ўзбекистонда комплекс бирикмалар кимёси соҳасида академиклар Н.А.Парпиев, Б.Т.Ибрагимов, профессорлар Х.Т.Шарипов, Т.А.Азизов, Х.Х.Тўраев, А.А. Шабилалов, Б.В. Умаров, Ш.А. Кадирова, З.Ч. Кадирова илмий мактаблари олимлари фаолият олиб бормоқда. Академиклар М.А.Аскарлов, С.Ш. Рашидова, А.Т. Джалилов, профессорлар У.Н.Мусаев, Т.М.Бобоев, М.Г. Мухамедиев, З.А. Сманова, Д.А. Гафурова, Н.Т. Каттаев ва бошқа олимлар томонидан кимёвий технология, тиббиёт ва халқ хўжалигининг бошқа соҳаларида фойдаланиладиган сорбентларнинг янги авлодлари яратилган ва уларнинг самарадорликлари ўрганилган. Аммо модификацияланган сорбентлар бўйича кенг кўламли материаллар бўлишига қарамасдан, полимер ташувчилар асосида импрегнирланган сорбентларни олиш, уларнинг рений ва кумуш ионларига нисбатан сорбцион, комплекс ҳосил қилиш хусусиятлари тадқиқ қилинмаган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф7-45 «Металларнинг янги гетероҳалқали полифункционал биологик фаол лигандлар билан қишлоқ хўжалиги ва тиббиётда қўллаш учун полиэдрнинг маълум тузилиш ва функционалликка эга бўлган координацион бирикмаларининг йўналтирилган синтези» (2017-2020 йй.) ва «Ўзбекистон-Япония ёшлар инновация маркази» ДМ ПЗ-20170929194 «НКМК гидрометаллургия чиқиндиларини қайта ишлаб қимматли компонентларни комплекс ажратиш олиш учун N,O,P,S-органик реагентлар билан импрегнирланган қаттиқ фазали полимер сорбентларни олиш» (2018-2020 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** қаттиқ фазали экстракцияда кумуш ва ренийларнинг N,P,S-тутган органик лигандлар билан комплекс ҳосил қилиш хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

кумуш ва рений ионларининг 2-аминобензимидазол, 2-амино-1-метилбензимидазол, 2-[фенилметил]-1Н-бензимидазол билан аралаш лигандли координацион бирикмаларини синтез қилиш;

синтез қилинган металл-комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида таҳлил қилиш;

кумуш ва рений металларнинг 2-аминбоензимидазол ҳосилалари билан комплексларининг электрон тузилиши, энергетик ва геометрик параметрлари ҳамда реакцион қобилиятини замонавий квант-кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

ноионоген матрицаларни таркибида N, P, S бўлган хелат ҳосил қилувчи полифункционал полидентат лигандлар ёрдамида импрегнирлаб, сорбентлар олиш;

олинган сорбентларни Ag(I) ва Re(VII) ионларига нисбатан сорбцион хоссаларининг сорбентлар микротузилиши, металларнинг комплекс ҳосил қилиши хоссалари ва органик лигандларнинг реакцион қобилиятига боғлиқлигини, шунингдек, сорбция ўтказиш шароитини аниқлаш;

олинган сорбентларни саноат шароитида қўллаш учун лаборатория синовидан ўтказиш, металл ионларини аниқлаш ва ажратиш учун олинган сорбентларни қўллаш мумкин бўлган соҳалари бўйича тавсиялар ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** кумуш, рений металлари, 2-аминобензимидазол (АВІ), 2-амино-1-метилбензимидазол (МАВ), 2-[фенилметил]-1Н-бензимидазол (FAB) полистирол ва дивинилбензол асосидаги полимер матрицалар (MN202, PAD400 ва PAD600), фаоллашган кўмир (AU) ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг предмети** кумуш ва ренийнинг 2-аминобензимидазол ҳосилалари асосидаги аралаш лигандли комплексларининг таркиби,

тузилиши, хоссалари, импрегнирланган қаттиқ экстрагентлар, сорбент фазасида кумуш ва рений ионларининг комплекс ҳосил бўлиши, сорбция, десорбция, кинетика ва жараёнлар термодинамикаси ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқот усуллари сифатида ИҚ-Фурье (ИҚ) спектроскопия, элемент анализи, рентген фазали (РФА), рентген структурали (РСА), дифференциал-термик (ДТА) анализлар, атом-абсорбцион спектроскопия (ААС), энерго-дисперсион анализ ва сканерловчи электрон микроскопия (SEM-EDX), суюқ азот бўйича адсорбция фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор кумуш ва ренийнинг АВІ, МАВ, FАВ билан аралаш лигандли 14 та янги комплекс бирикмалар синтез қилинган;

рентгенфазавий ва спектрал усуллар ёрдамида синтез қилинган янги бирикмаларнинг индивидуаллиги ҳамда гетероҳалқали органик лигандларнинг кумуш ва рений ионларига координациялашуви аниқланган;

илк бор 2-амино-1-метилбензимидазол моногидрати, 2-амино-1-метилбензимидазол сульфат тузлари ҳамда 2-аминобензимидазол перренат комплекс бирикмасининг кристалл структураси аниқланган;

синтез қилинган бирикмаларнинг термик хоссалари аниқланган ва термолиз маҳсулотлари идентификацияланган;

квант-кимёвий усуллар ёрдамида лигандлар ва синтез қилинган бирикмаларнинг геометрик ва энергетик параметрлари, атомларда зарядларнинг тақсимоти, геометрияси ва реакция қобилияти аниқланган;

илк бор ноионоген стирол-дивинилбензол сополимери асосидаги полимер матрица ва фаоллашган кўмирга металл иони табиатидан келиб чиққан ҳолда АВІ, МАВ, FАВ, диэтилдитиокарбамат (DEDTK), дифенилтиокарбазон (Dtz), бензгидроксам кислота (BGK), трибутилфосфат (ТВF) ва триалкиламин (ТАА) ларни импрегнирлаб, хоссалари олдиндан белгиланган янги қаттиқ экстрагентлар олинган;

илк бор олинган қаттиқ экстрагентларнинг Ag(I) ва Re(VII) ионларига нисбатан сорбцион ва кинетик хусусиятлари, сорбция жараёнининг қулай шароити аниқланган;

сорбент фазасида ҳосил бўладиган комплекслар таркиби ва тузилишининг Ag(I) ва Re(VII) ионлари сорбциясига таъсири кўрсатилган, сорбция механизми, десорбцион хоссалар аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

Ag(I) ва Re(VII) ларнинг АВІ, МАВ, FАВ асосидаги аралаш лигандли координацион бирикмаларини синтез қилиш шароити яратилган;

ноионоген полимер матрицалар, фаоллашган кўмир, АВІ, МАВ, FАВ, DEDTK, Dtz, BGK, ТВF ва ТАА асосида қатор импрегнирланган юқори самарали селектив сорбентлар олинган, улар технологик шароитларда тадқиқ қилинган ва сорбцион хоссаларининг синовдан ўтказилиши натижасида хорижий сорбентлардан қолишмаслиги аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** тадқиқотнинг замонавий, юқори информатсион физик-кимёвий усуллари (ИҚ, ААС, ДТА, РФА, РСА,

SEM-EDX, суюқ азот бўйича адсорбция, квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари) қўлланилганлиги билан асосланади. Статистик қайта ишлаш усулларида фойдаланиб, сорбция кинетикаси ва термодинамикасининг замонавий назариялари асосида хулосалар қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти лигандлар ва комплексларнинг электрон, фазовий тузилишини, АВІ, МАВ, FAV таркиби ва донор атомларининг координацияланиш қобилиятини, шунингдек, импрегнирланган сорбентлар хоссалари, таркиби, тузилиши, микротузилиши орасидаги ўзаро боғлиқликни тадқиқ қилишни, қаттиқ экстрагентларнинг сорбцион ва кинетик хоссаларини ҳамда Ag(I) и Re(VII) ионларининг сорбция механизмларини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти 2 та янги бирикма тузилишининг халқаро Кембриж маълумотлар базасига киритилганлиги, технологик ва экологик аҳамиятга эга бўлган янги сорбцион материаллар яратилганлиги, импрегнирланган қаттиқ экстрагентларни олиш бўйича бир марталик регламент ишлаб чиқилганлиги, улардан саноат ва маиший оқава сувларини тозалаш, металл ионларини атомли-абсорбцион аниқлашда концентрлаш жараёнида фойдаланилганлиги, технологик аралашмалардан ренийни ажратиш билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Қаттиқ фазали экстракцияда кумуш ва ренийларнинг N,P,S-тутган органик лигандлар билан комплекс ҳосил қилиш хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

иккита янги бирикмаларнинг рентген тузилиши таҳлили натижалари Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2091084, 2091085). Натижада базага киритилган янги кимёвий бирикмалар ўхшаш бирикмаларни синтез қилишда, тузилишини тавсифлаш имконини берган;

MN202-MAV, MN202-ABI, АУ-TBF сорбентлари «Навоий кон-металлургия комбинати» ДҚда технологик эритмаларидан рений ионларни ажратиш олиш жараёнига жорий этилган («Навоий кон-металлургия комбинати» ДҚнинг 2021 йил 21 июндаги 02-06-07/6452-сон маълумотномаси). Натижада ренийни ажратиш жараёнида анъанавий қўлланиладиган импортли сорбентларга нисбатан MN202-ABI альтернатив сифатида кўриб чиқиш имконини берган;

олинган қаттиқ экстрагентлар ва сорбентлар ОТ-Ф7-48 рақамли «Полимер материаллар сиртига иммобилланган металллар нанозаррачаларининг фазавий ўзгаришлари механизмини тадқиқ қилиш» мавзусидаги 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 2020 йил 4 ноябрдаги 89-06-955-сон маълумотномаси). Натижада ренийни сорбентлар ёрдамида концентрлаб спектрофотометрик

аниқлаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 25 та, жумладан, 10 та халқаро ва 15 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 32 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фан доктори диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан, 4 та республика ва 2 та хорижий журналларда нашр этилган, фойдали модел учун 1 та Ўзбекистон Республикаси патенти олинган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

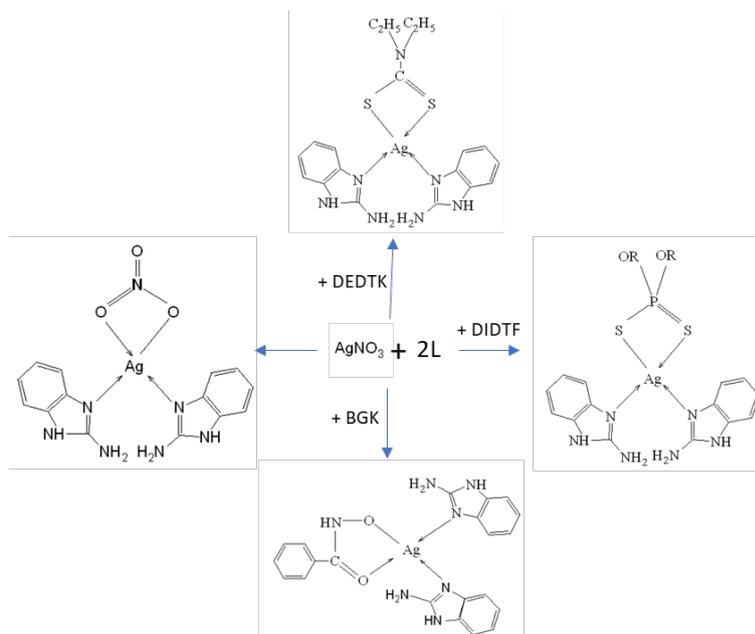
**Кириш** қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий 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 **«Рений ва кумуш комплекс бирикмаларининг синтези ва физик-кимёвий хоссалари. Олтингургурт ва азот сақлаган функционал гуруҳлар билан рений ва кумушни сорбцион ажратиш ва концентрлаш»** деб номланган **биринчи бобида** рений ва кумушнинг олтингургурт ва азот сақлаган органик лигандлар билан координацион бирикмаларининг синтези, тузилиши, хоссаларига доир адабиётлар кўриб чиқилган. Шунингдек, рений хомашёсининг ҳолати, уларни қайта ишлаш, ҳамда рений ва кумуш ионларини импрегнирланган сорбентлар билан сорбцион ажратиш ҳам атрофлича ёритилган.

Адабиётлардаги манбаларда мавжуд бўлган тенденциялар таҳлили шуни кўрсатадики, рений ва кумушнинг аралаш лигандли комплексларини синтез қилиш, шунингдек N,P,S сақлаган органик лигандлар билан импрегнирланган қаттиқ экстрагентларни олишнинг қулайлиги, сорбция селективлиги, иқтисодий самарадорлиги ва экологик ҳавфсизлиги туфайли долзарблигича қолмоқда.

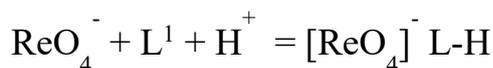
Диссертациянинг **«Координацион бирикмалар синтези. Сорбцион экспериментлар методологияси»** **иккинчи бобида** қўлланилган асбоб ва реагентларнинг тавсифлари келтирилган, Ag(I), Re(VII) нинг 2-аминобензимидазол ҳосилалари билан аралаш лигандли комплекс бирикмалари синтези, полимер матрица тавсифи, импрегнация усулида

қаттиқ экстрагентларни олиш, статик усулда сорбцион экспериментларни ўтказиш методикаси баён қилинган. Синтез қилинган комплексларнинг таркиби элемент, рентгенфлуоресцент, СЕМ-ЭДХ усуллари ёрдамида таҳлил қилинган (1-жадвал). Бирикмаларнинг индивидуаллиги РФА усулида исботланган. Кумушнинг АВІ, МАВ, FАВ билан комплекс бирикмаларининг синтези эквимольяр нисбатларда қуйидаги реакциялар бўйича амалга оширилган:

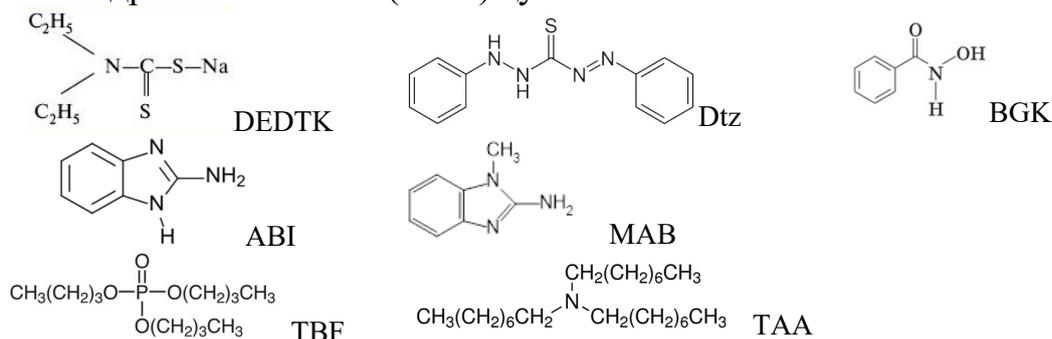


$L = ABI, MAB, FAB$

Ренийнинг АВІ, МАВ, FАВ лар билан онийли комплексларининг синтези схемаси қуйидагича:



Кумуш ва перренат ионлари сорбцияси учун дастлабки матрица сифатида полимер асос - MN202, PAD400, PAD600 ва БАУ маркали фаоллашган кўмир (АУ) ишлатилган. Матрицаларни реагентларнинг спиртли эритмалари билан импрегнирлаш орқали сорбцион материаллар олинган (2-жадвал). Кумуш ионлари сорбцияси учун органик реагентлар (L) сифатида натрий диэтилдитиокарбамат (DEDTK), дифенилтиокарбазон (Dtz), бензогидроксам кислота (BGK), 2-аминобензимидазол (АВІ), перренат ионлари учун эса трибутилфосфат (ТВF), триоктиламин (ТАА), 2-аминобензимидазол (АВІ), 2-амино-1-метилбензимидазол (МАВ), бензогидроксам кислота (BGK) қўлланилган.



## 1-Жадвал

## Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг ххарактеристикалари

№	Бирикма	Ранги	%	Т <sub>эриш</sub> °С	Топилган, %				Ҳисобланган, %				
					С	Н	N	М	Брутто формула	С	Н	N	М
1	[Ag(MAB) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]	Оч сарик	89	164-165	41.58	5,36	20.77	23.08	AgC <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	41.37	5,41	21.12	23.27
2	[Ag((MAB) <sub>2</sub> (BGK)]	Оч сарик	81	174-178	53.11	4,42	17.48	19.95	AgC <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	51.2	4.64	18.18	20.1
3	[Ag((MAB) <sub>2</sub> DEDTK)]	Оч жигарранг	85	199-200	45.65	4.97	17.62	19.45	AgC <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	45.81	5.09	17.81	19.63
4	[Ag(ABI) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]	оқ	87	179-183	41.58	5,36	20.77	23.08	AgC <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	41.37	5,41	21.12	23.27
5	[Ag((ABI) <sub>2</sub> DiPDTP)]	оч жигарранг	85	225-226	42.89	10.62	6.5	17.35	AgC <sub>26</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	42.92	10.69	6.8	17.56
6	[Ag((ABI) <sub>2</sub> (BGK)]	Оч сарик	82	175-176	53.11	4,42	17.48	19.95	AgC <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	51.2	4.64	18.18	20.1
7	[Ag((ABI) <sub>2</sub> DEDTK)]	Оч сарик	86	189-190	45.65	4.97	17.62	19.45	AgC <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	45.81	5.09	17.81	19.63
8	[Ag(FAB) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]	оқ	92	147-148	71.75	5.19	9.32	18.27	AgC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	71.61	5.30	9.56	18.43
9	[Ag((FAB) <sub>2</sub> DiPDTP)]	Оч жигарранг	78	215-216	63.98	4.99	7.39	14.57	AgC <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	64.58	5,15	7.59	14.68
10	[Ag((FAB) <sub>2</sub> BGK)]	Оч пушти	88	191-192	52.25	4.58	10.48	16.22	AgC <sub>35</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	53.12	4.72	10.64	16.41
11	[Ag((FAB) <sub>2</sub> DEDTK)]	Оч жигарранг	81	116-117	56.5	4.25	9.85	15.17	AgC <sub>33</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	57.14	4.61	10.10	15.39
12	[ReO <sub>4</sub> ](ABI-H)	Оқ	66	139-140	21.72	1.74	10.85	48.28	ReC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	21.87	1.82	10.93	48.43
13	[ReO <sub>4</sub> ](MAB-H)	Оқ	69	162-163	24.05	2.43	10.64	46.23	ReC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24.18	2.51	10.57	46.85
14	[ReO <sub>4</sub> ](FAB-H)	Оқ	75	152-153	36.48	2.66	6.15	40.43	ReC <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36.60	2.83	6.10	40.52

## Матрицаларнинг асосий физик-кимёвий хоссалари

Кўрсаткич номи	AU	MN202	PAD400	PAD600
Ранги	қора	қаймоқ ранг	Оқ ёки сариқ	
Заррача ўлчами, мкм	400-1600	300 – 1200	350-1200	300-1200
Нисбий юза, м <sup>2</sup> /г	633	900	684	800
Говакларнинг ўртача диаметри, А	40	210	36	57
Говаклар ҳажми, мл/г	0,9	1,1	1,0	1,3
Re сорбцияси учун импрегнатлар	AU- MAB AU- ABI AU- BGK AU- TBF AU- TAA	MN202- MAB MN202- ABI MN202- BGK MN202- TBF MN202- TAA		
Ag сорбцияси учун импрегнатлар	AU- ABI AU- DEDTK AU- BGK AU- Dtz		PAD400- ABI PAD400- DEDTK PAD400- Dtz PAD400- BGK	PAD600- ABI PAD600- DEDTK PAD600- Dtz PAD600- BGK

«Кумуш ва ренийнинг координацион бирикмаларини тадқиқ этиш» деб номланган **учинчи бобда** синтез қилинган Ag(I) и Re(VII) комплекс бирикмаларининг тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

Полифункционал лигандларнинг электрон, геометрик тузилиши ва уларнинг Ag(I) ионлари билан координацияланиш учун афзал электрон донор марказлари аниқланган (Biovia 2017 (PM6)). Зарядлар ва ЮМБО нинг локализациясини таҳлил қилиш асосида лиганднинг металл иони билан координацияланиши мумкин бўлган донор марказлари имидазол ҳалқасининг эндоциклик азот (N) атоми эканлиги ҳақида хулоса чиқаришга имкон берди. Лиганднинг эффектив зарядларини ҳисоблаш бўйича олинган натижаларни тасдиқлаш учун лигандлар ABI, MAB, FAB нинг кумуш нитрат билан комплекс ҳосил қилиш жараёнининг квант-кимёвий ҳисоблари ўтказилди. Олинган маълумотлар монолигандли комплексларда ABI, MAB, FAB гетероҳалқанинг *эндо* азот атоми орқали кумуш атомига монодентат, нитрат иони билан бидентат ҳолатда координацияланишини кўрсатди.

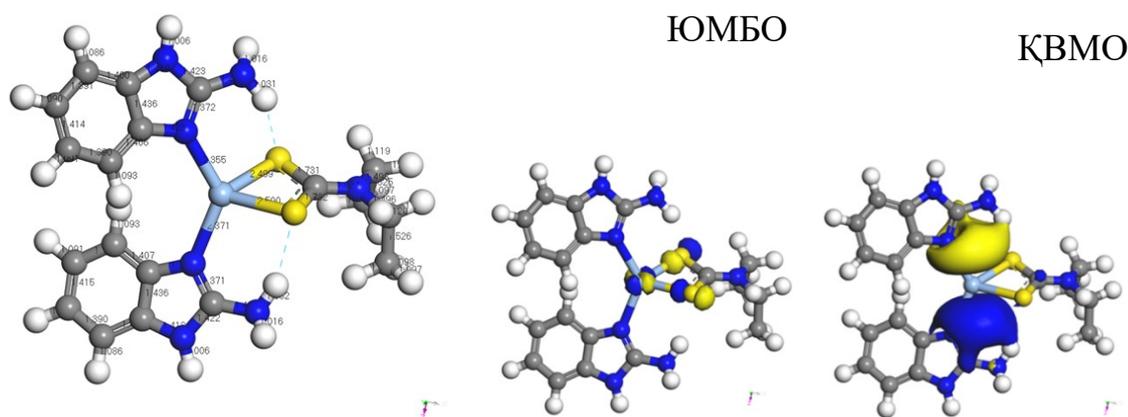
Аралаш лигандли Ag(I) комплекслари учун квант-кимёвий ҳисоблаш натижаларини таққослаш ABI, MAB, FAB нинг донор табиатини ва иккинчи лиганднинг (DEDTK, BGK ва DiPDTF) акцепторлик хоссасини асосли аниқлаш имконини беради. Аралаш лигандли кумуш комплексларига ўтилганда тақсимланмаган азот электрон жуфтларининг марказий атомнинг эркин орбиталларига ўтиши туфайли эндоциклик азот атомининг заряди камаяди. DEDTK, BGK ва DiPDTF лар бидентатликни намоён этади. DEDTK ва DiPDTF бўлган аралаш лигандли комплексларда S...H<sub>2</sub>N водород боғлар ҳосил бўлиши ҳисобига комплекс бирикмалар кўшимча равишда барқарорлашади (1-расм).

2-амино-1-метилбензимидазол

моногидрати,

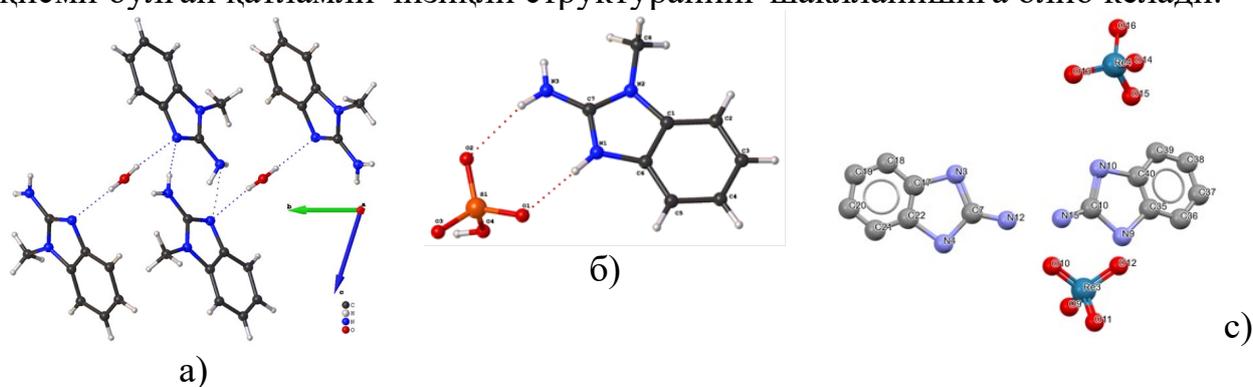
2-амино-1-

метилбензимидазол сульфат ҳамда ренийнинг 2-аминобензимидазол билан онийли комплекс бирикмасининг кристалл структураси илк бор аниқланган.



**1-расм. [Ag(ABI)<sub>2</sub>(DEDTK)] учун зарядларнинг тақсимланиши ва чегаравий орбиталларнинг локаллашуви**

$C_8H_{11}N_3 \cdot H_2O$  бирикмасининг кристаллари триклин сингонияга (*P1*) тегишли. 2а-расмдан кўринадики, 2-амино-1-метилбензимидазолнинг иккита молекуласи сув молекулалари билан водород боғлар ва молекулалараро водород боғлари билан барқарорлашган димерни ҳосил қилади. Димерларнинг уланиши бензимидазолларнинг иккита молекуласи билан *псевдо*-олти аъзоли ҳалқа копланар шаклланишига олиб келади. Димер ва яқин молекулалар орасидаги водород боғларнинг қийматларини кучли водород боғланиш деб ҳисоблаш мумкин. Молекулаларнинг қадоқланишининг янада ортиши тармоқланган 3D-структурасининг бир қисми бўлган қатламли чизикли структуранинг шаклланишига олиб келади.



**2-расм. Кристалл структуралар**

$C_8H_{10}N_3^+ \cdot HSO_4^-$  бирикманинг кристаллари моноклиник сингонияга (*P2<sub>1</sub>/c*) тегишли. 2б-расмдан кўринадики, бирикма молекуласи кучли водород боғлари билан боғланган аминометилбензимидазол катиони ва сульфат анион молекуласига эга эканлигини кўрсатади. Молекула қадоқланишида элементар ячеядаги водород боғлари билан боғланган (101) бўйлаб зигзагли занжирлар кузатилган. Молекулаларнинг қадоқланишининг янада ошиши 3D структурали кетма-кетлик қатламларига ўралган занжирларнинг шаклланишига олиб келади.

Рентгенструктуравий таҳлил усулида кучли кислотали муҳитда АВИ нинг протонланиши ҳамда онийли ҳолатга ўтиши аниқланди. АВИ бир

вақтнинг ўзида  $Re=O\dots H+L$  типдаги водород боғларнинг ҳосил қилиши билан ташқи сферали координацияланади. Кристал қадоқида иккита аминобензимидазол молекуласининг ароматик ҳалқалари ўртасида  $\pi-\pi$ -стекиннг ўзаро таъсири кузатилди. Перренат ионлари қатламлари бензимидазолий ионлари қатламлари билан алмашилиб келади (2с-расм).

Лигандларни координацион марказларининг марказий атомга боғланиш хусусиятини аниқлаш учун синтез қилинган кумуш ва рений комплекс бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари олинди.  $[Ag(ABI)_2(BGK)]$ ,  $[Ag(MAB)_2(BGK)]$  ва  $[Ag(FAB)_2(BGK)]$  комплексларининг ИҚ спектрларида тегишли лигандларга нисбатан силжиши, ютилиш чизиқларининг интенсивлиги ва шаклида ўзгариш кузатилади. Комплекс бирикмаларнинг  $1650-1550\text{ см}^{-1}$  соҳасида кучли тебранишларнинг мавжудлиги ABI, MAB, FAB даги  $C=N_{\text{гетероцикл}}$  гуруҳи ва BGK лигандидаги  $C=O$  гуруҳининг валент тебранишлари билан ҳам боғлиқ бўлиши мумкин. Комплексларда гетероциклнинг  $\nu(C=N)$  гуруҳининг частоталари  $25-30\text{ см}^{-1}$  га силжиши бу кумушнинг эндоциклик азот орқали координацияланганлигини кўрсатади. BGK кислород орқали бидентат координацияланишни намоён этиб, хелат цикл ҳосил қилади. Худди шундай  $[Ag(ABI)_2(DEDTK)]$ ,  $[Ag(MAB)_2(DEDTK)]$  ва  $[Ag(FAB)_2(DEDTK)]$  комплексларининг ИҚ спектрларида бидентат координациялашган дитиокарбамат анионига тегишли бўлган  $\nu C=S$  дублети  $1000, 1050\text{ см}^{-1}$  соҳада кузатилди.  $[Ag(ABI)_2(DiPDTF)]$  ва  $[Ag(FAB)_2(DiPDTF)]$  комплексларида координацияда  $\nu P=S$  ва  $\nu P-S$  тебраниш чизиқлари лигандга нисбатан юқори частотали соҳага мос равишда  $40-35\text{ см}^{-1}$  ва  $25-35\text{ см}^{-1}$  силжиган. Аралаш лигандли кумуш комплексларининг спектрида  $3452-3309\text{ см}^{-1}$  ( $\nu NH$ ),  $1650-1660\text{ см}^{-1}$  ( $\delta NH$ ),  $1546\text{ см}^{-1}$  ( $\nu C=N$ ) тебраниш чизиқларининг пайдо бўлиши гетероцикл (ABI, MAB, FAB) комплекс структурасига кирганлигидан далолат беради.

$[ReO_4](ABI-H)$ ,  $[ReO_4](MAB-H)$ ,  $[ReO_4](FAB-H)$  комплексларининг ИҚ спектрларида  $3452, 3042\text{ см}^{-1}$  диапазонларда  $\nu_s(NH_2)$  ва  $\nu_{as}(NH_2)$  гуруҳлар билан боғлиқ бўлган тебраниш чизиқлари кузатилади.  $\delta(NH)$  гуруҳ берган тебранишлар бирламчи аминогуруҳлар учун  $1608-1679\text{ см}^{-1}$  ва иккиламчи аминогуруҳлар учун эса  $1548\text{ см}^{-1}$  соҳада ўртача интенсивликдаги характерли чизиқларни беради.  $\nu(NH)$  гуруҳ  $3087\text{ см}^{-1}$  ва  $\nu(CH)$  гуруҳ  $3034\text{ см}^{-1}$  соҳада кенг чизиқлар беради, гетероароматик системага тегишли бўлган  $\nu(C=N)$  чизиг эса  $1654\text{ см}^{-1}$  ётади. Рений комплексларининг ИҚ-спектрларида Re-O боғининг тебранишларига тегишли қатор чизиқлар  $850-900\text{ см}^{-1}$  соҳада кузатилди. Лиганднинг протонланиши натижасида  $[ReO_4](MAB+H)$  типдаги онийли комплекслар спектрларида характерли  $\nu(C=N)$  чизиқларнинг силжиганлиги, шунингдек ароматик системанинг туташ боғлари тизими  $\nu(C=C) \approx 1600-1500\text{ см}^{-1}$  юқори частотали соҳага қисман силжиганлиги кузатилди.

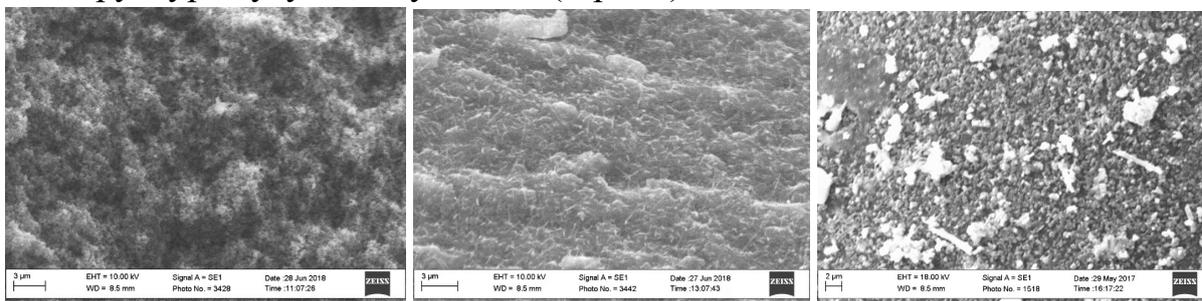
Олинган комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлиги ва таркибини аниқлаш учун дифференциал термик таҳлил ҳам ўтказилди.  $[Ag(ABI)_2(DiPDTF)]$  комплексининг иситиш эгри чизиги  $112,1^\circ\text{C}$  да

эндоефектни кўрсатади, бу эса комплекснинг массасини ўзгартирмасдан эришини кўрсатади. ДТГА эгри чизигида 164-307 °С ( $\Delta m=56,3\%$ ) ва 425-940 °С оралиғида молекуланинг органик қисмининг интенсив парчаланишининг 2 та ҳарорат оралиғи кузатилади. Кейинги термик таъсирларнинг табиати парчаланиш маҳсулотларининг ёниши, кумуш (I) оксиди ҳосил бўлиши билан изоҳланади.

Фотометрик усулда Бабко методидида спиртли эритмада қатор кумуш комплексларининг барқарорлик константалари аниқланди. У қуйидаги қаторда ортиб боради:  $[Ag(FAB)_2(DEDTK)] < [(Ag(MAB)_2NO_3)] < [Ag(MAB)_2(DEDTK)] < [Ag(MAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2NO_3] < [Ag(MAB)_2(DiPDTF)] < [Ag(FAB)_2(DiPDTF)]$ .

Диссертациянинг “**Рений ва кумушнинг сорбция механизмини ўрганиш**” деб номланган тўртинчи бобида олинган сорбентларнинг физик-кимёвий ва сорбцион хоссалари ўрганилган.

Паст ҳароратли  $N_2$  адсорбцияси изотермасини (77 К да) ўрганиш MN202 матрицасининг нисбатан катта ғовак ҳажмга ( $V_t$ ) ва нисбий сирт юзасига ( $S_{BET}$ ) эга эканлигини кўрсатди. Импрегнирланган сорбентларда ғоваклик сезиларли даражада камайди, металл ионлари сорбциясидан кейин эса деярли йўқолди. СЕМ тасвирлари шунини кўрсатадики, сорбциядан сўнг сорбент юзасида металл комплекслари кўринишидаги перренат ионларининг тўпланиши натижасида сорбент юзаси бир жинсли бўлмай қолади ҳамда ғовак структура бутунлай йўқолади (3-расм).



а

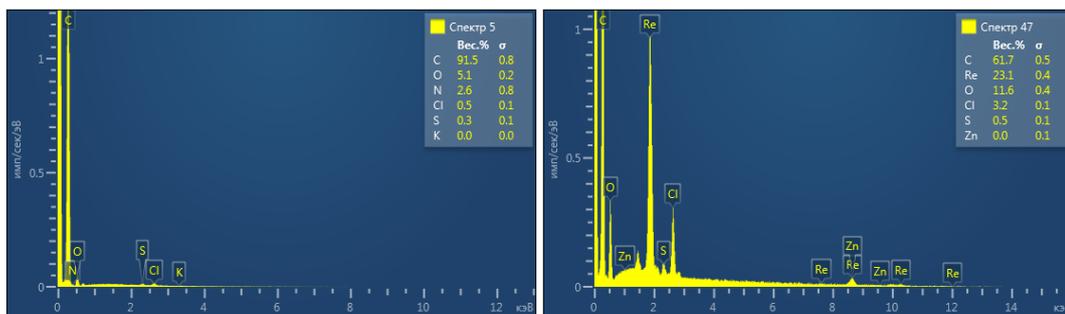
б

в

**3-расм. MN202 (а), MN202-МAB (б) ва эритмадан рений сорбциясидан кейинги MN202-МAB микроструктураси (в)**

Сорбциядан олдин ва кейин қаттиқ экстрагентларнинг EDS таҳлили (4-расм) металл ионлари сорбентда бир текис тақсимланганлигини ҳамда импрегнирланган сорбент гранулаларининг ички ва ташқи қисмларида адсорбцияланиши мумкинлигини кўрсатди.

PAD600-Dtz, PAD400-Dtz, MN202-Dtz сорбентларининг ИҚ спектрларида полимер матрицага тегишли чизиқлар билан бир қаторда 2800-3500, 1600-1700  $cm^{-1}$ , 1100-1200  $cm^{-1}$  соҳада қатор янги чизиқлар кузатилди. 1595  $cm^{-1}$  соҳада кучсиз ютилиш чизиқлари  $N=N$  гуруҳига хос бўлиб, полимерда дитизон гуруҳлари мавжудлигини кўрсатади. 1490  $cm^{-1}$  соҳада  $\nu(N-H)$ , 1430  $cm^{-1}$  соҳада  $\nu S=C-NH$ , 1205  $cm^{-1}$  да  $\nu(S=C)$ , 1135  $cm^{-1}$  да  $\nu(N-C-S)$  ютилиш чизиқларининг мавжудлиги ҳам Dtz нинг полимер матрицага ўтирганлигини исботлайди (3-жадвал).



4-расм. MN202-MAВ учун рений ионлари сорбциясидан олдинги ва кейинги EDX маълумотлари

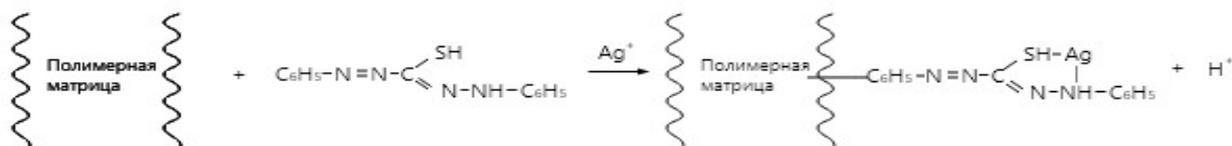
Импрегнирланган сорбентнинг Ag(I) ионлари билан ўзаро таъсири S=C-NH гуруҳининг симметрик ва ассиметрик валент тебранишлари жойлашиши мумкин бўлган 1500-1443 см<sup>-1</sup> соҳада ютилиш чизиклари интенсивлигининг ошишига олиб келди. ν(S=C) гуруҳга тегишли бўлган характерли чизиклар сорбциядан сўнг ўзининг тузилиши ва интенсивлигини ўзгартирди, δ(N-H) частотасининг интенсивлиги эса янада кучайди. Бу эса кумуш ионларининг сорбцияси жараёнида импрегнирланган сорбент NH- и S=C гуруҳлари орқали комплекс ҳосил қилиш қобилиятини намоён қилишини кўрсатади.

3-жадвал

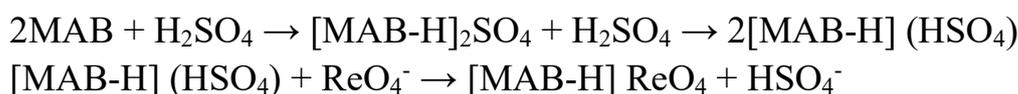
Кумуш ионлари сорбциясидан кейин ИҚ спектрдаги характерли частоталарнинг силжиши (см-1)

Сорбентлар	N=N	ν (NH)	ν(S=C)	ν(N-C-S)	ν(S-Ag)
Dtz	1595	1490	1205	1135	-
MN202-Dtz-Ag <sup>+</sup>	1598	1490	1218	1135	530
PAD600-Dtz-Ag <sup>+</sup>	1601	1498	1215	1146	524
PAD400-Dtz-Ag <sup>+</sup>	1595	1485	1213	1140	520
AU-Dtz-Ag <sup>+</sup>	1590	1495	1220	1130	532

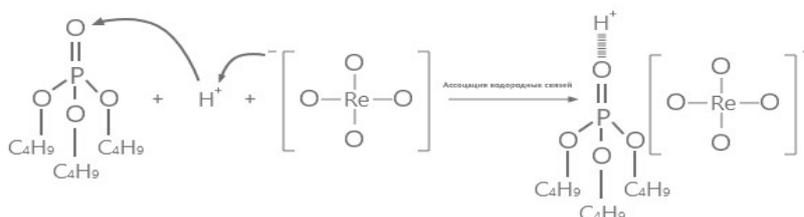
Бунда сорбент фазасида қуйидаги тузилишли комплекс бирикмалар ҳосил бўлади:



ABI, MAV билан импрегнирланган сорбентларнинг ИҚ спектрларида 3360, 3243 см<sup>-1</sup> соҳада ν<sub>s,as</sub>(NH<sub>2</sub>) гуруҳининг валент тебранишларига тегишли бўлган янги интенсив чизиклар кузатилди. δ(NH<sub>2</sub>) гуруҳ берган ўртача интенсивликка эга тебранишлар бирламчи аминогруҳ учун 1615-1655 см<sup>-1</sup> соҳада, иккиламчи аминогруҳ учун эса 1546 см<sup>-1</sup> соҳада кузатилди. ν(NH) (3042 см<sup>-1</sup>) ва ν(CH) (3025 см<sup>-1</sup>) нинг кенг тебраниш чизиклари кузатилади, гетероароматик системанинг ν(C=N) чизиклари 1654 см<sup>-1</sup> ётади. Эритмалардан металл ионларининг сорбциясидан сўнг характерли чизикларнинг сезиларли силжиши кузатилди, бу сорбент юзасида кимёвий ўзаро таъсир кетганлигини кўрсатади. ИҚ-спектрлар ва SEM-EDX маълумотларига кўра рений ионларининг сорбцияси сорбент сиртида комплекс бирикмалар ҳосил бўлиши билан кетиши аниқланди:

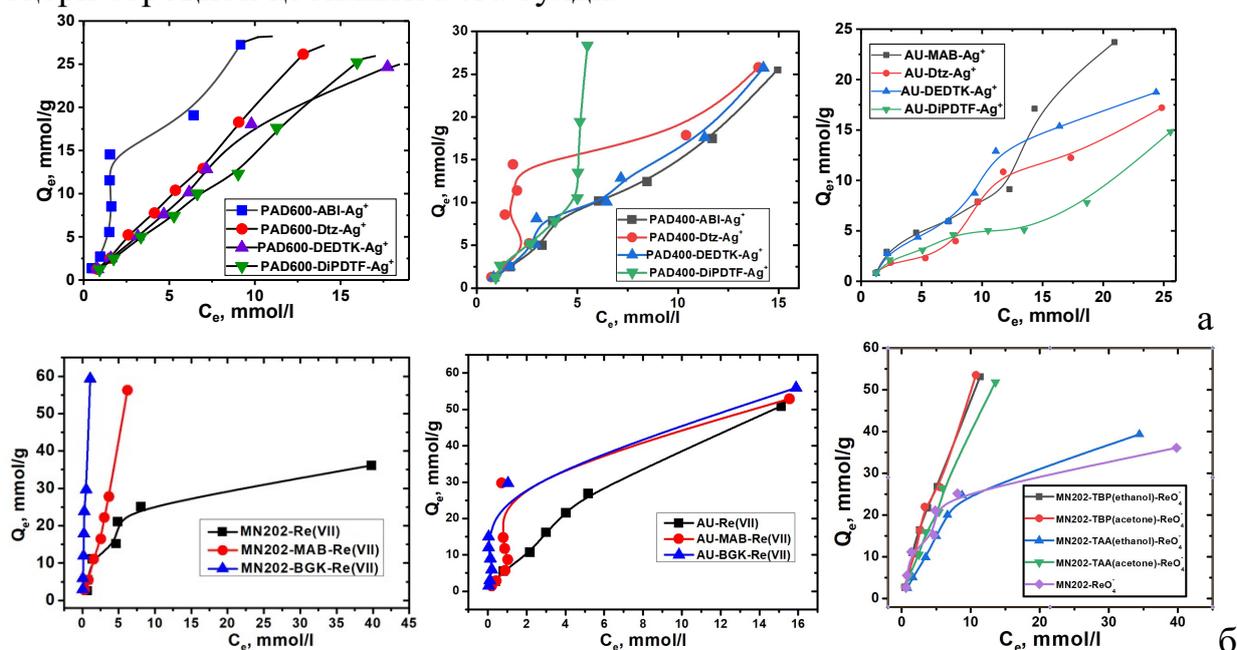


Перренат ионининг TBF асосидаги импрегнирланган сорбентлар билан ўзаро таъсири куйидаги схема бўйича кетади:



MN202-TAA сорбенти учун металл ионлари сорбциясининг рН га боғлиқлигини таҳлил қилиш шуни кўрсатдики, эритманинг рН қиймати ошиши билан сорбент фазасида перренатнинг сорбцияси пасаяди. Рений ионларининг оптимал сорбцияси рН=2,5-3 да содир бўлиши кузатилди. Кислотали муҳитда перренат аниони сорбция механизми полимер адсорбент билан ион жуфтнинг ҳосил бўлиши ҳисобига кетишини кўрсатди.

Сорбентларнинг сорбция кинетикасини ўрганиш рений ва кумуш сорбциясининг мувозанатга эришиш вақти 0,5 дан 1 соатгача бўлишини кўрсатди. Металл ионларини импрегнатларда сорбция жараёни псевдо иккинчи тартибли кинетик тенглама билан яхши тавсифланди, бу турли хил кимёвий ва физик ўзаро таъсирлар билан сорбциянинг мураккаб механизмида кетишини кўрсатади. 5-расмдан кўринадики, PAD600-ABI асосидаги сорбентлар кумуш ионларига нисбатан ўрганилаётган концентрация оралиғидаги бошқа импрегнирланган сорбентларга нисбатан юқори сорбцион қобилиятга эга бўлди.



5-расм. Импрегнирланган сорбентларда Ag(I) (а) ва Re(VII) (б) ларнинг сорбция изотермаси

Металл ионларининг сорбциясини миқдорий тавсифлаш учун биз Лангмюр ва Фреиндлик моделларидан фойдаландик (4-жадвал). Ag(I) ва

Re(VII) ионларининг сорбциясини тавсифлаш учун Фрейндлих модели (энг катта  $R^2$ ) энг мос келади. Бу импрегнирланган сорбентлар юзасида бир хил энергияга эга бўлган фаол марказларнинг йўқлигини кўрсатади, яъни мономолекуляр катламли Ленгмюр моделини қўллаш учун чегара шартлари бажарилмайди.

#### 4-жадвал

#### Сорбентларда рений иони сорбцияси параметрлари

Сорбентлар	Лангмюр параметрлари				$\Delta G = -RT \ln K$	Фрейндлих параметрлари		
	$q_0$		$b$	$R^2$		$K_f$	$n$	$R^2$
	mmol/g	mg/g	l/mmol		kJ/mol			
<b>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>								
MN202	41.84	7782.43	0.16	0.9788	-21.65	6.24	1.74	0.841
MN202-MAВ	270.27	50270.3	0.03	0.5556	-22.16	7.65	1.02	0.9799
MN202-BGК	64.94	12077.9	1.67	0.7027	-22.78	9.84	1.05	0.9605
MN202-TBP <sub>(спирт)</sub>	40.49	7530.36	2.47	0.8648	-21.62	6.15	1.08	0.9781
MN202-TBP <sub>(ацетон)</sub>	22.12	4115.1	4.52	0.6085	-21.64	6.22	1.09	0.9886
MN202-TAA <sub>(спирт)</sub>	58.14	10813.9	0.07	0.9614	-19.94	3.13	1.04	0.9989
MN202-TAA <sub>(ацетон)</sub>	20.41	3795.9	4.90	0.4248	-21.00	4.79	1.09	0.9952
<b>Ag<sup>+</sup></b>								
PAD600-ABI	34.72	3750	0.28	0.8588	-20.12	3.36	1.01	0.9539
PAD600-DTZ	129.87	14026	0.02	0.5883	-18.36	1.65	0.92	0.9973
PAD600-DEDTK	128.21	13846	0.01	0.5831	-18.30	1.61	0.99	0.9926
PAD600-DiPDTF	111.11	12000	0.01	0.3998	-17.86	1.35	0.96	0.9979

$K_f$  қийматлари кумуш ионлари учун PAD600-ABI да, рений ионлари эса MN202- BGК да энг юқори эканлигини тасдиқлайди.  $n$  нинг қийматидан таҳлил қилиш сорбция жараёнида сорбент ва металл ионлари орасидаги боғланиш энергияси юқори бўлишини кўрсатади. Стандарт Гиббс энергиясининг манфий қийматлари ўрганилаётган сорбентларнинг термодинамик барқарорлигини ва металл ионларига нисбатан селективлигини кўрсатади.

#### ХУЛОСАЛАР

1. Кумуш ва ренийларнинг таркибида 2-аминобензимидазол ҳосилалари сақлаган 14 та аралаш лигандли комплекс бирикмалари илк бор синтез қилинди, уларнинг таркиби ва тузилиши физик-кимёвий усулларда ўрганилиб, кумуш комплекслари учун тетраэдрик шаклдаги, рений учун онийли координацион бирикмалар ҳосил бўлиши аниқланди.

2. Илк бор РСА усулида 2-амино-1-метилбензимидазол моногидрат  $[MAВ+H] \cdot H_2O$ , 2-амино-1-метилбензимидазол сульфат  $[MAВ+H] \cdot HSO_4$  ва бензимидазолий ион жуфтларининг ҳосил бўлиши тенденцияси кузатилган перренатнинг 2-аминобензимидазол билан онийли комплексининг  $[ReO_4] \cdot MAВ+H$  кристалл ва молекуляр тузилишлари тавсия этилди.

3. Квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали полифункционал лигандларнинг электрон тузилиши ўрганилди ва металл ионлари билан афзалроқ координацияга кириша оладиган марказлари аниқланди. Металлокомплекс бирикмаларда эндо-азот атоми ҳисобига координацион боғланиш ҳосил бўлиши ҳисобига полидентат лигандлар монодентликни намоён қилиши таклиф қилинади.

4. Дастлабки лигандлар ва синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термограммаларидаги эндо- ва экзоэффектларнинг ҳосил бўлиш сабаблари аниқланиб, термик деструкция маҳсулотлари идентификацияланди шунингдек, комплексларнинг термик парчаланиши бир хил ва босқичма-босқич бориши кўрсатилди.

5. Кумушнинг 2-аминобензимидазол ҳосилалари билан комплекс ҳосил бўлиш реакциясини спектрофотометрик тадқиқоти ўтказилди. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги  $[Ag(FAB)_2(DEDTK)] < [(Ag(MAB)_2NO_3)] < [Ag(MAB)_2(DEDTK)] < [Ag(MAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2NO_3] < [Ag(MAB)_2(DiPDTF)] < [Ag(FAB)_2(DiPDTF)]$  ] қаторда ортиб бориши аниқланди.

6. Ноиноген стирол-дивинилбензолли полимер матрицалар (MN202, PAD400, PAD600) ва фаоллашган кўмир асосида янги қаттиқ экстрагентлар олинди. Импрегнантларнинг матрица билан ўзаро таъсири механизми Ван-дер-ваальс ва гидрофоб ўзаро таъсирлар туфайли юзага келиши кўрсатиб берилди.

7. Спектроскопик маълумотлар асосида сорбция жараёни ноиноген матрицадаги импрегнирланган лигандларнинг металл ионлари билан комплекслар ҳосил қилиши орқали кетиши исботланди. Кумуш ва ренийларнинг сорбцион сифими, тақсимланиш коэффиенти ва сорбцияланиш даражаси кумуш ионлари учун PAD600-ABI, рений учун эса MN202-BGK сорбентида юқори эканлиги тасдиқланди.

8. Олинган импрегнирланган сорбентларда кумуш ва рений ионлари сорбциясининг кинетик ва термодинамик параметрлари аниқланди. Сорбция кинетикаси иккинчи тартибли тенглама билан тавсифланади, сорбент сиртида металл ионлари сорбцияси термодинамик қулай бўлиб, ўз-ўзидан содир бўлади ( $\Delta G < 0$ ).

9. Қаттиқ экстрагентлар MN202-MAB, MN202-ABI, АУ-TBF Навоий кон-металлургия комбинати технологик эритмалари таркибидаги ренийни аниқлаш учун синовдан ўтказилди ва импорт сорбент аналоги сифатида тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc. 03/30.12.2019. К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ПАРДАЕВ ОТАБЕК ТУХТАМИШОВИЧ**

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА И  
РЕНИЯ С N,P,S-СОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ  
ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

**02.00.01-Неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент-2022**



## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии PhD)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире актуален поиск простых путей создания новых сорбентов для сорбционного концентрирования и выделения очень малых количеств ионов редких и благородных металлов из сложных геологических объектов, технологических смесей и отходов. В связи с этим, перспективным решением является быстрое и простое получение заранее определенных сорбентов путем нековалентной иммобилизации комплексообразующих органических реагентов на поверхности различных носителей, включая неорганические оксиды, углеродные и полимерные материалы.

В мире проводится множество исследований по оптимизации условий синтеза твердых экстрагентов с высокой эффективностью и комплексообразующими свойствами. В связи с этим особое внимание уделено синтезу органических лигандов с рядом активных функциональных групп, разработке оптимальных условий синтеза металлокомплексных соединений переходных металлов, определению их состава, строения и свойств, а также разработке методов нековалентного введения синтезированных органических лигандов в макропористые полимеры и неорганические носители, их сорбционному выделению ионов металлов из растворов, механизмам образования металлокомплексов при сорбции, физико-химическим процессам в фазе сорбента.

В Республике особое внимание уделяется производству новых видов сорбентов, отвечающих современным требованиям развития химической и металлургической промышленности. В связи с этим достигнуты научные достижения в области синтеза устойчивых и селективных к ионам металлов импортозамещающих сорбентов, проводятся масштабные мероприятия по обеспечению внутреннего рынка отечественными импортозамещающими сорбентами. В Указе Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» намечены важные задачи, направленные на «дальнейшее развитие экспортного потенциала местных производств с полным использованием имеющихся возможностей»<sup>1</sup>. В связи с этим важно создание экономичных и экологически чистых технологий производства сорбционных материалов на основе импрегнированных органических лигандов, их использование для концентрирования и разделения ионов редких и благородных металлов, а также изучение комплексообразующих свойств полученных сорбционных материалов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», Постановлениями Президента Республики

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

Узбекистан от 25 октября 2018 года № ПП-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», от 13 февраля 2021 года № ПП-4992 «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В ведущих мировых научных центрах проводятся исследования по выявлению закономерности получения и определению зависимости «состав-структура-свойства» новых комплексных соединений редких и благородных металлов и их практическому использованию, а также целенаправленному получению высокоэффективных импрегнированных твердых экстрагентов, определению сорбционных и физико-химических свойств полученных материалов, установлению механизма образования металлокомплексов. Мировые ученые, такие как Kabay N., Awual M.R., Moon J. K., Cortina J. L., Warshawsky A., Kumar M., Santos J.S., Soylak M., Трошкина И.Д., Золотов Ю.А., Салдадзе К.М., Мясоедова Г.В., Лосев В.Н. проводят исследования по получению импрегнированных твердых экстрагентов, и их использованию в технологических процессах для отделения ионов редких, благородных и радиоактивных металлов. Исследованиям металлокомплексов с производными аминобензидазола были посвящены работы таких ученых, как Wang X. L, Bouchouit M., Zhou Y. H., Yao Y., Закаева Р.Ш., Шыйтыева Н., Авдеева В. В. и др.

В Узбекистане изучением координационных соединений занимаются ученые школы академиков Парпиева Н.А., Ибрагимова Б.Т., профессоров Шарипова Х.Т., Азизова Т.А., Тураева Х.Х., Шабилалова А.А., Умарова Б.В., Кадировой Ш.А., Кадировой З.Ч. Академиками Аскарковым М.А., Рашидовой С.Ш., Джалиловым А.Т., профессорами Бабаевым Т.М., Мухамедиевым М.Г., Смановой З.А., Гафуровой Д.А., Каттаевым Н.Т. разрабатываются различные полимерные сорбенты нового поколения, используемые в химической технологии, медицине и других отраслях народного хозяйства. Однако, несмотря на обширный материал о модифицированных сорбентах, получение импрегнированных твердых сорбентов на основе полимерных носителей, их сорбционные, комплексообразующие свойства по отношению к ионам рения и серебра не исследовались.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ

фундаментального проекта Национального университета Узбекистана ОТ-Ф7-45 «Направленный синтез координационных соединений металлов с новыми гетероциклическими полифункциональными биологически активными лигандами с заданной структурой полиэдра и функциональностью для использования в сельском хозяйстве и медицине» (2017-2020 гг.), прикладного проекта ГУ «Узбекско-японский молодежный центр инноваций» №ПЗ-20170929194 «Твердофазные импрегнированные N,O,P,S-органическими реагентами полимерные сорбенты для комплексного извлечения ценных компонентов из отходов гидрометаллургической переработки НГМК» (2018-2020 гг.).

**Целью исследования** является изучение процесса комплексообразования серебра и рения с N, P, S-содержащими органическими лигандами при твердофазной экстракции.

**Задачи исследования:**

синтез разнолигандных координационных соединений ионов серебра и рения с 2-аминобензимидазолом, 2-амино-1-метилбензимидазолом, 2-[фенилметил]-1H-бензимидазолом;

анализ состава, строения и свойств синтезированных металлокомплексных соединений с помощью современных физико-химических методов;

расчет электронного строения, энергетических и геометрических параметров и реакционной способности комплексов металлов серебра и рения с производными 2-аминобензимидазола современными квантово-химическими методами;

получение сорбентов методом импрегнации ноиногенных матриц с использованием N,P,S-содержащих хелатобразующих полифункциональных полидентатных лигандов;

исследование взаимосвязи сорбционных свойств полученных сорбентов по отношению к ионам Ag(I) и Re(VII) от микроструктуры сорбентов, комплексообразующих свойств металлов и реакционной способности органических лигандов, а также от условий проведения сорбции;

проведение лабораторных испытаний полученных сорбентов для промышленных объектов, выработка рекомендаций по возможным сферам применения полученных сорбентов для разработки методов выделения и определения ионов металлов.

**Объектами исследования** являются ионы серебра, рения, 2-аминобензимидазол (АВІ), 2-амино-1-метилбензимидазол (МАВ), 2-[фенилметил]-1H-бензимидазол (FAB), полимерная матрица на основе полистирола и дивинилбензола (MN202, PAD400 и PAD400), активированный уголь (AU).

**Предметом исследования** являются состав, строение, свойства разнолигандных комплексов серебра и рения на основе производных 2-аминобензимидазола, импрегнированные твердые экстрагенты, комплексообразование ионов серебра и рения в фазе сорбента, сорбция, десорбция, кинетика и термодинамика процессов.

**Методы исследования.** В качестве методов исследования использованы ИК-Фурье (ИК) спектроскопия, элементный, рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА), дифференциально-термический (ДТА) анализы, атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDX), адсорбция по жидкому азоту.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые синтезировано 14 новых комплексных соединений разнолигандных комплексных соединений серебра и рения с АВІ, МАВ, FАВ;

методами рентгенофазового и спектрального анализов установлены индивидуальность синтезированных новых соединений и координация гетероциклических органических лигандов к ионам серебра и рения;

впервые определена кристаллическая структура моногидрата 2-амино-1-метилбензимидазола, сульфатных солей 2-амино-1-метилбензимидазола и ониевого комплекса рения с 2-аминобензимидазолом;

определены термические свойства синтезированных соединений и идентифицированы продукты термолиза;

квантово-химическими методами выявлены геометрические и энергетические параметры, распределение зарядов в атомах, геометрия и реакционная способность лигандов и синтезированных соединений;

впервые получены новые твердые экстрагенты с заданными свойствами путем импрегнации АВІ, МАВ, FАВ, диэтилдитиокарбамата (DEDTK), дифенилтиокарбазона (Dtz), бензгидроксамовой кислоты (BGK), трибутилфосфата (ТBF) и триалкиламина (ТАА) с неионогенными полимерными матрицами и активированным углем.

определены сорбционные и кинетические свойства впервые полученных твердых экстрагентов по отношению к ионам Ag(I) и Re(VII), установлены оптимальные условия сорбции;

выявлено влияние состава и строения комплексов, образующихся в фазе сорбентов на сорбцию ионов Ag(I) и Re(VII), установлен механизм сорбции, десорбционные свойства.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны условия синтеза разнолигандных координационных соединений Ag(I) и Re(VII) на основе АВІ, МАВ, FАВ;

в зависимости от природы металлов получен ряд новых твердых экстрагентов с заданными свойствами на основе полимерных матриц и активированного угля, импрегнированных АВІ, МАВ, FАВ, DEDTK, Dtz, BGK, ТBF и ТАА, в технологических условиях исследованы и испытаны их сорбционные свойства по отношению к ионам серебра и рения, не уступающие зарубежным сорбентам.

**Достоверность полученных результатов** обоснована применением современных высокоинформативных методов физико-химического исследования (ИК, ААС, ДТА, РФА, РСА, SEM-EDX, адсорбция по жидкому азоту, квантово-химические методы расчета). Выводы сделаны на основе

современных теорий кинетики и термодинамики сорбции с использованием статистической обработки.

**Научная и практическая значимость результатов исследований.** Научная значимость результатов исследования заключается в изучении электронного, пространственного строения лигандов и комплексов, установлении состава и способов координации донорных атомов ABI, MAB, FAB, а также установлении взаимосвязи между составом, структурой, микроструктурой и свойствами импрегнированных сорбентов, выявлении зависимости изменения сорбционных, кинетических характеристик твердых экстрагентов и механизма сорбции ионов Ag(I) и Re(VII).

Практическая значимость результатов исследования заключается во внесении двух новых структур в международную базу данных Кембриджа, создании новых сорбционных материалов технологического и экологического назначения, разработке разового регламента по получению импрегнированных твердых экстрагентов, использованию их в процессах очистки промышленных и бытовых сточных вод, отделению рения из технологических смесей.

**Внедрение результатов исследования.** На основе результатов научного исследования по изучению процесса комплексообразования серебра и рения с N, P, S-содержащими органическими лигандами при твердофазной экстракции внедрены:

результаты рентгеноструктурного анализа двух новых соединений включены в центральную базу кристаллографических данных Кембриджа (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2091084, 2091085). В результате внесённые в базу новые соединения используются при синтезе и описании структур аналогичных соединений;

сорбенты MN202-MAB, MN202-ABI, АУ-TBF внедрены в процесс извлечения ионов рения из технологических растворов Навоийского горно-металлургического комбината (справка ГП «Навоийского горно-металлургического комбината» №02-06-07/6452 от 21 июня 2021 года). В результате сорбент MN202-ABI можно рассматривать как альтернативу традиционно используемым импортным сорбентам в процессе разделения рения;

результаты по изучению комплексообразования и сорбционных свойств, полученных твердых экстрагентов использованы в рамках проекта ОТ-Ф7-48 «Теоретические основы иммобилизации и применения иммобилизованных органических реагентов при тестировании и определении приоритетных загрязнителей в объектах окружающей среды» (справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан №89-06-955 от 4 ноября 2020 года). В результате удалось спектрофотометрически определить концентрацию рения с помощью сорбентов.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования доложены и обсуждены на 25, в том числе 10 международных и 15 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 32 научных работ, из них 6 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, получен 1 патент Республики Узбекистан на полезную модель.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 120 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

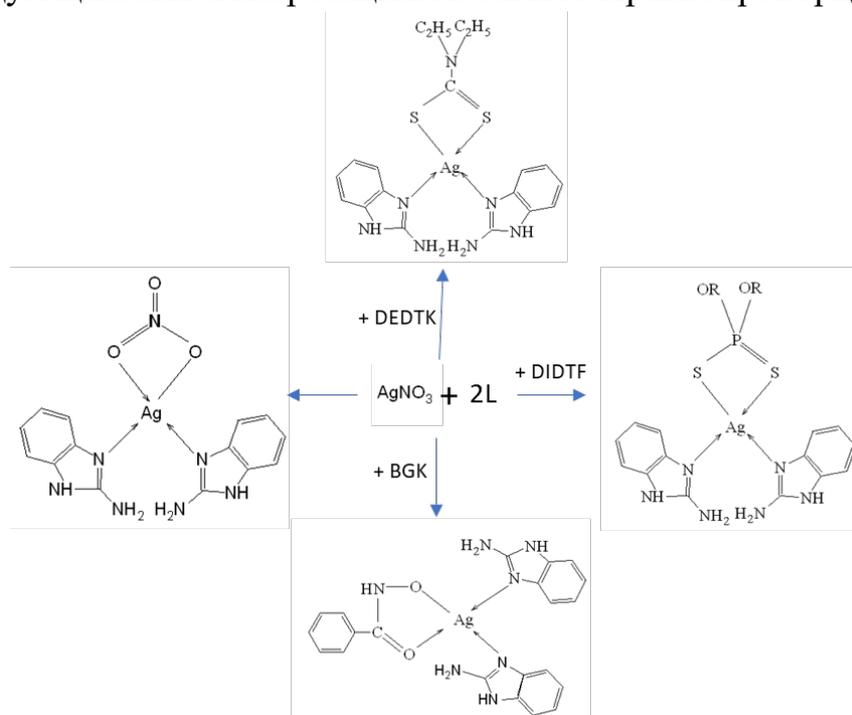
**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Синтез и физико-химические свойства комплексных соединений рения и серебра. Сорбционное выделение и концентрирование рения и серебра с серу- и азотсодержащими функциональными группами»** приводятся обзор литературы, в котором рассмотрены синтез, строение, свойства координационных соединений рения и серебра с серу- и азотсодержащими органическими лигандами. Также подробно описано состояние сырья рения и их переработки, а также сорбционное извлечение ионов рения и серебра с импрегнированными сорбентами.

Анализ современных тенденций из литературных источников показал, что получение смешаннолигандных комплексов рения и серебра, а также твердых экстрагентов импрегнированных N,P,S-содержащими органическими лигандами, остается актуальным вследствие простоты получения, селективности сорбции, экономической эффективности и экологической безопасности.

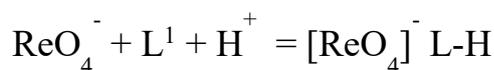
Во второй главе диссертации **«Синтез координационных соединений. Методика проведения сорбционных экспериментов»** приведены характеристики использованных приборов и реактивов, описан синтез смешаннолигандных комплексных соединений Ag(I), Re(VII) с производными 2-аминобензимидазола, характеристика полимерной матрицы, получение твердых экстрагентов методом импрегнации, а также методики проведения сорбционных экспериментов в статических условиях. Содержание элементов в синтезированных комплексах проанализировано с помощью элементного, рентгенофлуоресцентного анализа, а также SEM-EDX (табл.1). Индивидуальность соединений доказана методом РФА.

Синтез комплексных соединений серебра с ABI, MAB, FAB проведен по следующим типовым реакциям в эквимольных пропорциях:



$L = ABI, MAB, FAB$

Схема синтеза оксидных комплексов рения с ABI, MAB, FAB выглядит следующим образом:



В качестве матриц для сорбции ионов серебра и перрената использовали полимерную основу MN202, PAD400, PAD600 и активированный уголь (AU) марки БАУ (табл. 2.) Сорбционные материалы получали импрегнированием спиртовыми растворами реагентов (табл.2). Для сорбции ионов серебра в качестве органических реагентов (L) использовались диэтилдитиокарбамат натрия (DEDTK), дифенилтиокарбазон (Dtz), бензогидроксамовая кислота (BGK), 2-аминобензимидазол (ABI), в то время как для сорбции ионов перрената использовались трибутилфосфат (TBF), триоктиламин (TAA), 2-аминобензимидазол (ABI), 2-амино-1-метилбензимидазол (MAB), бензогидроксамовая кислота (BGK).

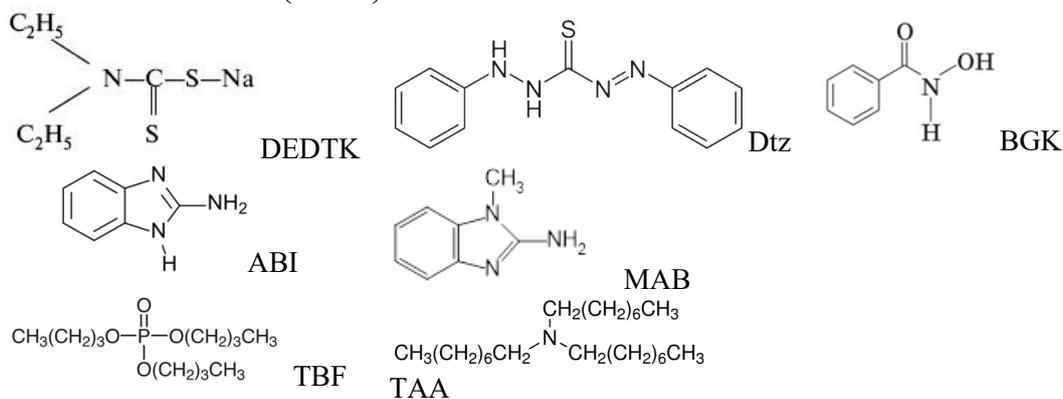


Таблица 1

## Характеристики синтезированных комплексных соединений

№	Соединение	Цвет	%	T <sub>пл</sub> , °C	Найдено, %				Вычислено, %				
					С	Н	N	М	Брутто формула	С	Н	N	М
1	[Ag(MAB) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]	Бледно желтый	89	164-165	41.58	5,36	20.77	23.08	AgC <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	41.37	5,41	21.12	23.27
2	[Ag((MAB) <sub>2</sub> (BGK)]	Бледно желтый	81	174-178	53.11	4,42	17.48	19.95	AgC <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	51.2	4.64	18.18	20.1
3	[Ag((MAB) <sub>2</sub> DEDTK)]	Светло-коричневый	85	199-200	45.65	4.97	17.62	19.45	AgC <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	45.81	5.09	17.81	19.63
4	[Ag(ABI) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]	белый	87	179-183	41.58	5,36	20.77	23.08	AgC <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	41.37	5,41	21.12	23.27
5	[Ag((ABI) <sub>2</sub> DiPDTP)]	Светло-коричневый	85	225-226	42.89	10.62	6.5	17.35	AgC <sub>26</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	42.92	10.69	6.8	17.56
6	[Ag((ABI) <sub>2</sub> (BGK)]	Бледно-желтый	82	175-176	53.11	4,42	17.48	19.95	AgC <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	51.2	4.64	18.18	20.1
7	[Ag((ABI) <sub>2</sub> DEDTK)]	Бледно желтый	86	189-190	45.65	4.97	17.62	19.45	AgC <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	45.81	5.09	17.81	19.63
8	[Ag(FAB) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ]	белый	92	147-148	71.75	5.19	9.32	18.27	AgC <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	71.61	5.30	9.56	18.43
9	[Ag((FAB) <sub>2</sub> DiPDTP)]	Светло-коричневый	78	215-216	63.98	4.99	7.39	14.57	AgC <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	64.58	5,15	7.59	14.68
10	[Ag((FAB) <sub>2</sub> BGK)]	Бледно-розовый	88	191-192	52.25	4.58	10.48	16.22	AgC <sub>35</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	53.12	4.72	10.64	16.41
11	[Ag((FAB) <sub>2</sub> DEDTK)]	Светло-коричневый	81	116-117	56.5	4.25	9.85	15.17	AgC <sub>33</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	57.14	4.61	10.10	15.39
12	[ReO <sub>4</sub> ](ABI-H)	Белый	66	139-140	21.72	1.74	10.85	48.28	ReC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	21.87	1.82	10.93	48.43
13	[ReO <sub>4</sub> ](MAB-H)	Белый	69	162-163	24.05	2.43	10.64	46.23	ReC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24.18	2.51	10.57	46.85
14	[ReO <sub>4</sub> ](FAB-H)	Белый	75	152-153	36.48	2.66	6.15	40.43	ReC <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36.60	2.83	6.10	40.52

Таблица 2

## Информация об основных физико-химических свойствах матриц

Наименование показателя	AU	MN202	PAD400	PAD600
Внешний вид	черный	бежевый	белый или желтый	
Размер зерен, мкм	400-1600	300 – 1200	350-1200	300-1200
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	633	900	684	800
Средней диаметр пор А	40	210	36	57
Объем пор, мл/г	0,9	1,1	1,0	1,3
Импрегнаты для сорбции Re	AU- TAA AU- TBF AU- BGK AU- MAB AU- ABI	MN202- ABI MN202- MAB MN202- BGK MN202- TBF MN202- TAA		
Импрегнаты для сорбции Ag	AU- ABI AU- DEDTK AU- BGK AU- Dtz		PAD400- DEDTK PAD400- Dtz PAD400- BGK PAD400- ABI	PAD600- DEDTK PAD600- Dtz PAD600- BGK PAD600- ABI

В третьей главе «Исследование координационных соединений серебра и рения» представлены результаты по изучению структуры и физико-химических свойств полученных комплексных соединений Ag(I) и Re(VII).

Определены электронное, геометрическое строение полифункциональных лигандов (Biovia 2017 (PM6)) и их предпочтительные электронодонорные центры для координации с ионами Ag(I). Исходя из анализа зарядов и локализации ВЗМО, можно судить о том, что вероятными центрами координации с ионом металла являются донорные атомы эндоциклического азота (N) имидазольного кольца. Для подтверждения полученных результатов по расчету эффективных зарядов лиганда были проведены квантово-химические расчеты процесса комплексообразования с участием лигандов ABI, MAB, FAB и нитрата серебра. Лиганды ABI, MAB, FAB монодентатно координируется к атому серебра через *эндо* азота гетерокольца. Также атом металла бидентантно связан с нитрат-ионом.

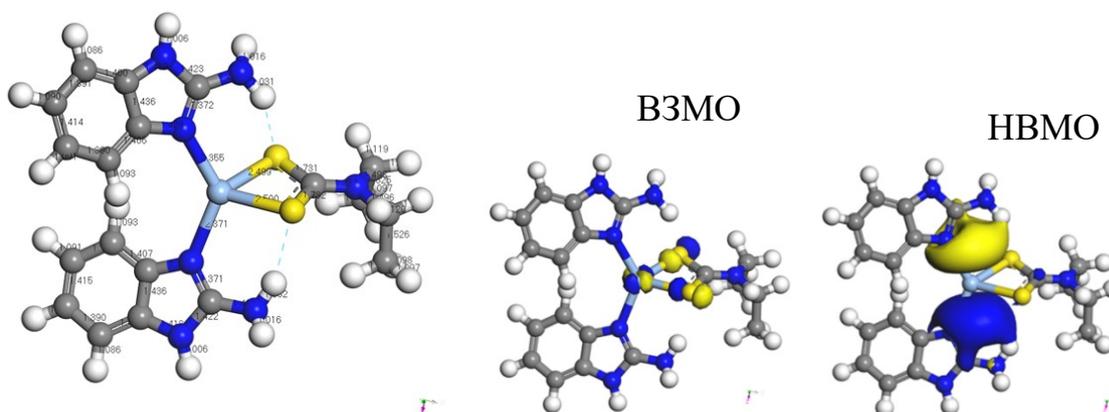
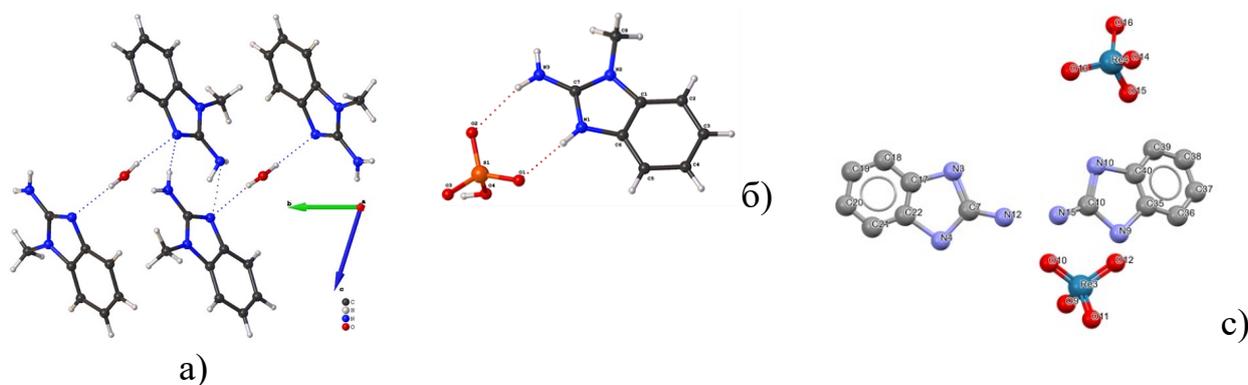


Рис. 1. Распределение зарядов и локализация граничных орбиталей для [Ag(ABI)<sub>2</sub>(DEDTK)]

Сравнение квантовохимических результатов для смешаннолигандных комплексов Ag(I) позволяют обоснованно определить донорную природу ABI, MAB, FAB и акцепторные свойства второго лиганда (DEDTK, BGK и DiPDTF) (рис.1). При переходе к смешаннолигандным комплексам серебра заряд на атоме эндоциклического азота уменьшается вследствие перехода нераспределенных электронных пар азота на свободные орбитали центрального атома. Остаток DEDTK, BGK и DiPDTF проявляет бидентатность. В случае DEDTK и DiPDTF дополнительно комплекс стабилизируется через образование водородной связи S...H<sub>2</sub>N.

Впервые определена кристаллическая структура моногидрата 2-амино-1-метилбензимидазола, сульфатных солей 2-амино-1-метилбензимидазола и ониевого комплекса рения с 2-аминобензимидазолом.

Кристаллы соединения C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O принадлежат к триклинной сингонии (*P1*). Как видно из рис. 2а, две молекулы аминометилбензимидазола образуют димер, который стабилизируется за счет водородных связей и межмолекулярных водородных связей молекул воды. Соединение димеров приводит к образованию *псевдо*-шестичленного цикла, копланарного с двумя молекулами бензимидазолов. Значения водородных контактов димера и близлежащих молекул можно считать сильными водородными связями. Дальнейшее увеличение упаковки молекул приводит к образованию стопок, которые в свою очередь приводят к образованию слоисто-линейной структуры, которая входит в состав сетчатой 3D-структуры.



**Рис. 2. Кристаллические структуры**

Кристаллы соединения C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>·HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> принадлежат к моноклинной сингонии (*P2<sub>1</sub>/c*). На рис. 2б видно, что молекула соединения имеет катион аминометилбензимидазола и молекулу сульфат аниона, соединенные сильными водородными связями. В элементарной ячейке зигзагообразные цепочки вдоль (101) соединены водородными связями. Дальнейшее увеличение упаковки молекул приводит к образованию цепочек, упакованных в слои 3D структурной последовательности.

Рентгеноструктурным анализом установлено (рис.2с), что в сильноокислой среде ABI протонируется и переходит в ониевое состояние. ABI координируется внешнесферически с одновременным образованием водородных связей типа Re=O... H+L. В кристаллической упаковке

наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -стекинг-овое взаимодействие между ароматическими кольцами двух молекул аминобензимидазола. Слои перренат-ионов чередуются со слоями ионов бензимидазолия.

Для выяснения характера связывания центров координации лиганда к центральному изучены ИК-спектры синтезированных комплексов серебра и рения. В ИК-спектрах комплексов  $[\text{Ag}(\text{ABI})_2(\text{BGK})]$ ,  $[\text{Ag}(\text{MAB})_2(\text{BGK})]$  и  $[\text{Ag}(\text{FAB})_2(\text{BGK})]$  происходит частичное смещение и изменение интенсивности и формы полос поглощения по отношению к лигандам. Наличие интенсивных колебаний в области  $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  комплексных соединениях может относиться к валентным колебаниям группы  $\text{C}=\text{N}_{\text{гетероцикл}}$  в ABI, MAB, FAB и группы  $\text{C}=\text{O}$  в BGK лиганде. В комплексах частоты группы, сдвигаются на  $25\text{--}30\text{ см}^{-1}$ , что указывает на координацию через *эндо*-циклический азот. BGK проявляет бидентатную координацию через кислород с образованием хелатного цикла. Аналогично, в ИК-спектрах комплексов  $[\text{Ag}(\text{ABI})_2(\text{DEDTK})]$ ,  $[\text{Ag}(\text{MAB})_2(\text{DEDTK})]$  и  $[\text{Ag}(\text{FAB})_2(\text{DEDTK})]$  наблюдается дублет  $\nu\text{C}=\text{S}$  при  $1000, 1050\text{ см}^{-1}$  бидентатно координированного дитиокарбамат-аниона. Для  $[\text{Ag}(\text{ABI})_2(\text{DiPDTF})]$  и  $[\text{Ag}(\text{FAB})_2(\text{DiPDTF})]$  при координации полосы  $\nu\text{P}=\text{S}$  и  $\nu\text{P}-\text{S}$  смещены на  $40\text{--}35\text{ см}^{-1}$  и  $25\text{--}35\text{ см}^{-1}$ , соответственно, в сторону высоких частот. В спектре разнолигандных комплексов серебра появляются полосы  $3452\text{--}3309\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ),  $1650\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}$ ),  $1546\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), которые указывают на вхождение гетероцикла (ABI, MAB, FAB) в структуру комплекса.

В ИК-спектрах комплексов  $[\text{ReO}_4](\text{ABI}-\text{H})$ ,  $[\text{ReO}_4](\text{MAB}-\text{H})$ ,  $[\text{ReO}_4](\text{FAB}-\text{H})$  наблюдаются полосы в области  $3452, 3042\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к  $\nu_s(\text{NH}_2)$  и  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ . Колебания  $\delta(\text{NH}_2)$  дают характеристические полосы умеренной интенсивности в области  $1608\text{--}1679\text{ см}^{-1}$  для первичной аминогруппы и  $1548\text{ см}^{-1}$  – для вторичной. Также наблюдаются широкие полосы  $\nu(\text{NH})$  ( $3087\text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu(\text{CH})$  ( $3034\text{ см}^{-1}$ ), а полоса  $\nu(\text{C}=\text{N})$  гетероароматической системы находятся при  $1654\text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектрах комплексов рения в области  $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$  имеется ряд полос, которые могут быть приписаны колебаниям связи  $\text{Re}-\text{O}$ . В результате протонирования лиганда в спектрах ониевых комплексов типа  $[\text{ReO}_4](\text{MAB}+\text{H})$ , происходит небольшой сдвиг характеристических полос  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , а также системы сопряженных связей ароматической системы  $\nu(\text{C}=\text{C})$  при  $\approx 1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область.

Для выявления термической стабильности и состава полученных комплексных соединений был также проведен дифференциально-термический анализ. На кривой нагревания комплекса  $[\text{Ag}(\text{ABI})_2(\text{DiPDTF})]$  наблюдаются эндозффект при  $112,1^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о плавлении комплекса без изменения массы образца. На кривой ДТГА имеются 2 интервала температур интенсивного разложения органической части молекулы в области  $164\text{--}307^\circ\text{C}$  ( $\Delta m=56,3\%$ ) и в интервале  $425\text{--}940^\circ\text{C}$ .

Характер последующих термоэффектов объясняется горением продуктов разложения, образованием оксида серебра (I).

Фотометрическим методом методом Бабко определен ряд констант устойчивости комплексов в спиртовом растворе:  $[Ag(FAB)_2(DEDTK)] < [(Ag(MAB)_2NO_3)] < [Ag(MAB)_2(DEDTK)] < [Ag(MAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2NO_3] < [Ag(MAB)_2(DiPDTF)] < [Ag(FAB)_2(DiPDTF)]$ .

В четвертой главе диссертации «Исследование механизма сорбции рения и серебра» изучены физико-химические и сорбционные свойства полученных сорбентов.

Изучение изотерм низкотемпературной адсорбции  $N_2$  (при 77 К) указывает на относительно большой объем пор ( $V_t$ ) и удельной поверхности ( $S_{BET}$ ) матрицы MN202. Для импрегнированных сорбентов пористость значительно снижается и практически исчезает после сорбции ионов металлов. На рис. 3 изображения СЭМ показывают, что после сорбции поверхность сорбента становится сильно неоднородной и практически полностью исчезает пористая структура, в результате аккумуляции ионов перрената в виде металлокомплексов на поверхности сорбента. EDS-анализ твердых экстрагентов до и после сорбции (рис. 4) показывает, что ионы металлов равномерно распределены в сорбенте и Ag и Re могут адсорбироваться на внутренней и внешней частях гранул импрегнированных сорбентов.

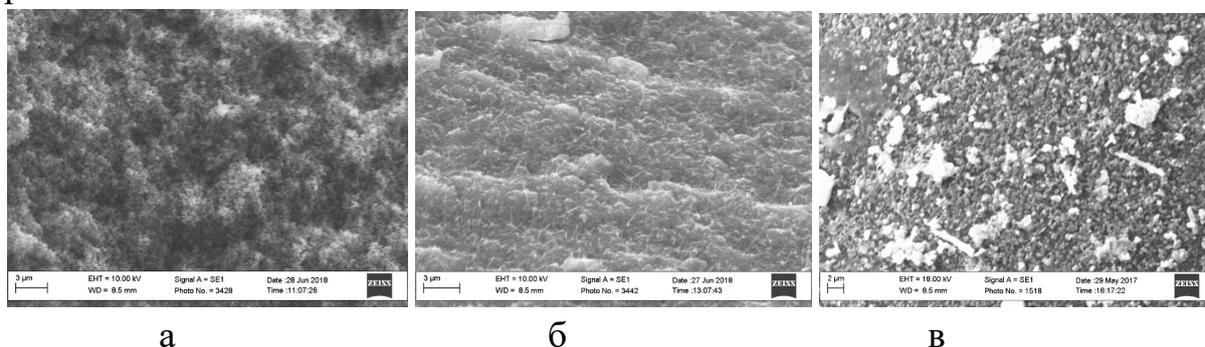


Рис. 3. Микроструктура MN202 (а), MN202-МАВ (б), MN202-МАВ после сорбции рения из раствора (в)

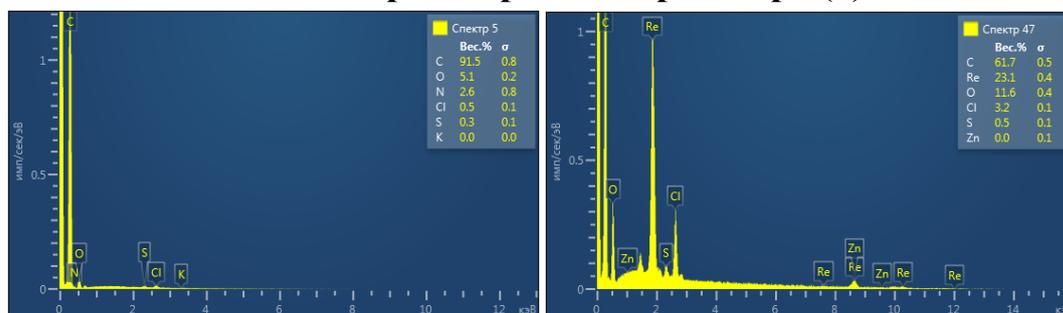


Рис. 4. Данные EDX для MN202-МАВ до и после сорбции ионами рения

В ИК-спектрах сорбентов PAD600-Dtz, PAD400-Dtz, MN202-Dtz кроме полос, относящихся к полимерной матрице, наблюдаются ряд новых полос при  $2800-3500$ ,  $1600-1700$   $см^{-1}$ ,  $1100-1200$   $см^{-1}$ . Слабая полоса поглощения в

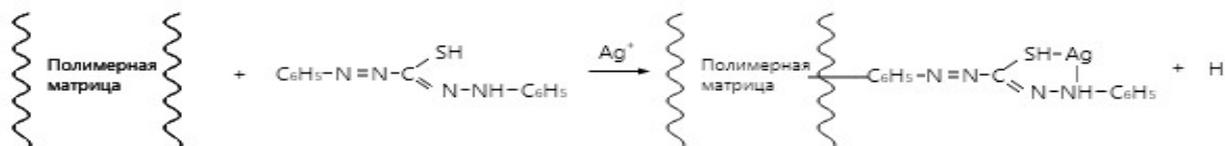
области при  $1595 \text{ см}^{-1}$  характерна для группы  $\text{N}=\text{N}$  и свидетельствует о наличии дитизоновых групп в полимере. Присутствие полосы поглощения  $\nu(\text{N-H})$  в области  $1490 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu\text{S}=\text{C-NH}$   $1430 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S}=\text{C})$   $1205 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-C-S})$   $1135 \text{ см}^{-1}$  также доказывает присоединение Dtz к полимерной матрице (табл. 3). Взаимодействие импрегнированного сорбента с ионами  $\text{Ag}(\text{I})$  также приводит к увеличению интенсивности полос поглощения в области  $1500\text{-}1443 \text{ см}^{-1}$ , где могут находиться симметричные и асимметричные колебания  $\text{S}=\text{C-NH}$  группы. Характеристическая полоса  $\nu(\text{S}=\text{C})$  изменяет структуру и интенсивность, а частоты  $\delta(\text{N-H})$  становятся более интенсивными. Это указывает на то, что при сорбции ионов серебра импрегнированный сорбент проявляет способность к комплексообразованию через  $\text{NH-}$  и  $\text{S}=\text{C}$  группы.

**Таблица 3**

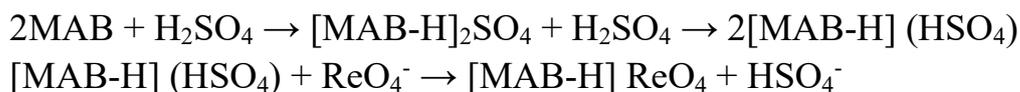
**Смещение характеристических полос в ИК-спектре при сорбции ионов серебра из растворов ( $\text{см}^{-1}$ )**

Сорбенты	$\text{N}=\text{N}$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{S}=\text{C})$	$\nu(\text{N-C-S})$	$\nu(\text{S-Ag})$
Dtz	1595	1490	1205	1135	-
MN202-Dtz- $\text{Ag}^+$	1598	1490	1218	1135	530
PAD600-Dtz- $\text{Ag}^+$	1601	1498	1215	1146	524
PAD400-Dtz- $\text{Ag}^+$	1595	1485	1213	1140	520
AU-Dtz- $\text{Ag}^+$	1590	1495	1220	1130	532

При этом в фазе сорбента образуются комплексные соединения:



В ИК-спектрах сорбентов, импрегнированных АВІ, МАВ, наблюдаются новые интенсивные полосы в области  $3360, 3243 \text{ см}^{-1}$  которые относятся к валентным колебаниям  $\nu_{\text{s,as}}(\text{NH}_2)$ . Колебания  $\delta(\text{NH}_2)$  в области  $1615\text{-}1655 \text{ см}^{-1}$  для первичной аминогруппы и  $1546 \text{ см}^{-1}$  – для вторичной имеют умеренную интенсивность. Наблюдаются широкие полосы  $\nu(\text{NH})$  ( $3042 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu(\text{CH})$  ( $3025 \text{ см}^{-1}$ ), а полосы  $\nu(\text{C}=\text{N})$  гетероароматической системы находятся  $1654 \text{ см}^{-1}$ . После сорбции ионов металла из растворов наблюдается значительное смещение характеристических полос, что свидетельствует о химическом взаимодействии на поверхности сорбента. На основании данных ИК-спектров, SEM-EDX можно предположить, что сорбция ионов рения идет с образованием комплексных соединений:



Также на рис. 4 показана схема взаимодействия перрената с импрегнатом на основе TBF.

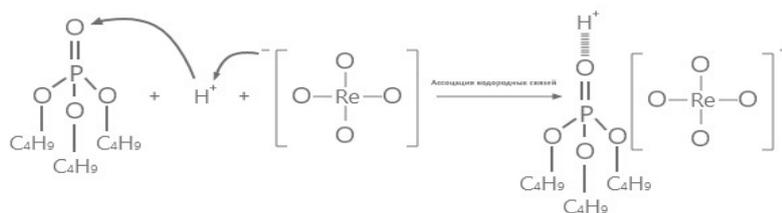


Рис.4. Схема взаимодействия перрената с импрегнатом на основе ТВФ

Анализ зависимостей рН для сорбента MN202-ТАА показал, что с увеличением рН раствора уменьшается сорбция перрената в фазе сорбента. Оптимальная сорбция ионов рения происходит при рН = 2,5-3.

Изучение кинетики сорбции импрегнатов показало, что время достижения равновесия в случае рения и серебра находится в пределах от 0,5 до 1 ч. Процесс сорбции ионов металлов на импрегнатах лучше описывается кинетическими уравнениями псевдо-второго порядка, что свидетельствует о сложном механизме сорбции с протеканием различных химических и физических взаимодействий.

Из рис. 5 следует, что сорбции ионов серебра импрегнаты АВІ обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с другими импрегнированными сорбентами в исследованном интервале концентраций.

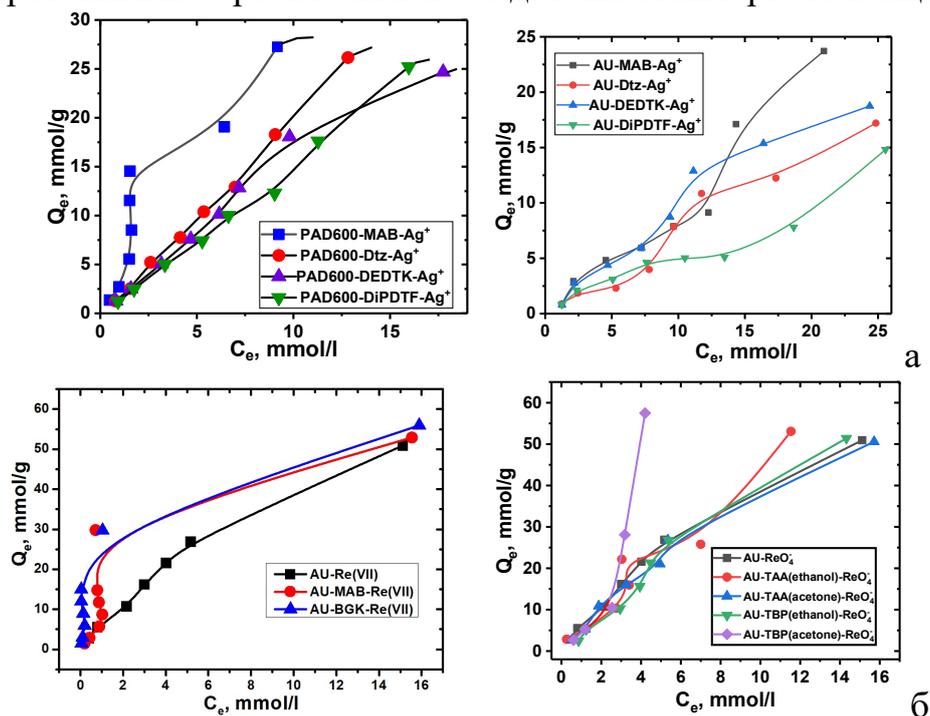


Рис.5. Изотерма сорбции Ag(I) (а) Re(VII) на импрегнированных сорбентах

Для количественного описания сорбции ионов металлов нами использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 4). Для описания сорбции ионов Ag(I) и Re(VII) лучше всего подходит модель Фрейндлиха (наибольший  $R^2$ ). Это свидетельствует об отсутствии активных центров с одинаковой энергией на поверхности импрегнированных сорбентов, т.е.

граничные условия для применения мономолекулярной слоистой модели Ленгмюра не выполняются.

**Таблица 4**

**Параметры процессов сорбции ионов рения на сорбентах**

Сорбенты	Параметры Ленгмюра				$\Delta G = -RT \ln K$ kJ/mol	Параметры Фрейндлиха		
	$q_0$		$b$	$R^2$		$K_f$	$n$	$R^2$
	mmol/g	mg/g	l/mmol					
<b>ReO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>								
MN202	41.84	7782.43	0.16	0.9788	-21.65	6.24	1.74	0.841
MN202-MAВ	270.27	50270.3	0.03	0.5556	-22.16	7.65	1.02	0.9799
MN202-BGК	64.94	12077.9	1.67	0.7027	-22.78	9.84	1.05	0.9605
MN202-ТВР <sub>(спирт)</sub>	40.49	7530.36	2.47	0.8648	-21.62	6.15	1.08	0.9781
MN202-ТВР <sub>(ацетон)</sub>	22.12	4115.1	4.52	0.6085	-21.64	6.22	1.09	0.9886
MN202-ТАА <sub>(спирт)</sub>	58.14	10813.9	0.07	0.9614	-19.94	3.13	1.04	0.9989
MN202-ТАА <sub>(ацетон)</sub>	20.41	3795.9	4.90	0.4248	-21.00	4.79	1.09	0.9952
<b>Ag<sup>+</sup></b>								
PAD600-ABI	34.72	3750	0.28	0.8588	-20.12	3.36	1.01	0.9539
PAD600-DTZ	129.87	14026	0.02	0.5883	-18.36	1.65	0.92	0.9973
PAD600-DEDTK	128.21	13846	0.01	0.5831	-18.30	1.61	0.99	0.9926
PAD600-DiPDTF	111.11	12000	0.01	0.3998	-17.86	1.35	0.96	0.9979

Значения  $K_f$  подтверждают, что сорбция ионов серебра самая высокая для сорбента PAD600-ABI, а рения - MN202-MAВ. Из величины  $n$  можно сделать вывод о том, что при сорбции ионов серебра и рения увеличивается энергия связи между сорбентом и ионом металла. Отрицательные значения стандартной энергии Гиббса указывают на термодинамическую стабильность исследуемых сорбентов и селективность исследуемых сорбентов по отношению к ионам металла.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Впервые синтезировано 14 новых разнолигандных комплексных соединений Ag(I) и Re(VII) с производными 2-аминобензимидазола, физико-химическими методами исследования изучены их состав и строение, установлено образование тетраэдрических координационных соединений комплексов серебра и рениевых комплексов рения.

2. Впервые методом РСА установлены кристаллические и молекулярные структуры 2-амино-1-метилбензимидазол гидрата [MAВ+H]·H<sub>2</sub>O, сульфата 2-амино-1-метилбензимидазола [MAВ+H]·HSO<sub>4</sub>, а также перрената 2-аминобензимидазола [ReO<sub>4</sub>]·MAВ+H, в которых выявлена тенденция к образованию ионных пар бензимидазолия.

3. Квантово-химическими расчетами исследовано электронное строение полифункциональных лигандов и определены их предпочтительные центры координации с ионами металлов. Предложено, что полидентатные лиганды

могут проявлять монодентатность за счет эндо-атома азота при образовании координационных связей в металлокомплексных соединениях.

4. Выяснены причины образования эндо- и экзоэффектов в термограммах исходных лигандов и синтезированных комплексных соединений, и идентифицированы продукты термической деструкции, а также показано, что термическое разложение комплексов протекает однотипно и ступенчато в несколько стадий.

5. Проведено спектрофотометрическое исследование реакции комплексообразования серебра с производными 2-аминобензимидазола. Обосновано, что устойчивость комплексов в зависимости от природы лигандов возрастает в ряду  $[Ag(FAB)_2(DEDTK)] < [(Ag(MAB)_2NO_3)] < [Ag(MAB)_2(DEDTK)] < [Ag(MAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2(BGK)] < [Ag(FAB)_2NO_3] < [Ag(MAB)_2(DiPDTF)] < [Ag(FAB)_2(DiPDTF)]$ .

6. Получены новые твердые экстрагенты на основе полимерных неионогенных стирол-дивинилбензолных матриц (MN202, PAD400, PAD600) и активированного угля. Показан механизм взаимодействия органических лигандов с матрицей, который происходит за счет Ван-дер-ваальсовых и гидрофобных взаимодействий.

7. На основании спектроскопических данных доказано, что сорбция происходит посредством образования комплексов металлов с импрегнированными в матрице лигандами. Подтверждено, что сорбционная емкость, коэффициенты распределения и степень извлечения серебра выше для сорбентов на основе PAD600-ABI ( $Ag^+$ ), для рения предпочтительнее сорбенты на основе MN202-BGK.

8. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции и рения на полученных импрегнированных сорбентах. Кинетика сорбции описывается уравнением второго порядка, сорбция ионов металлов на поверхности сорбента является самопроизвольной и термодинамически выгодной ( $\Delta G < 0$ ).

9. Твердые сорбенты MN202-MAB, MN202-ABI, АУ-ТВФ испытаны для определения рения в технологических растворах Навоийского горно-металлургического комбината и рекомендованы в качестве аналога применяемым импортным сорбентам.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT THE  
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**PARDAEV OTABEK**

**COMPLEXATION OF SILVER AND RHENIUM WITH N,P,S-  
CONTAINING ORGANIC LIGANDS DURING SOLID-PHASE  
EXTRACTION**

**02.00.01 – Inorganic chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent – 2022**

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2022.1.PhD/K454.

The dissertation has been carried out at the National university of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website at [www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz) and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:** **Daminova Shahlo,**  
Doctor of Chemical Science, Docent

**Official opponents:** **Umarov Bako**  
Doctor of Chemical Science, Professor

**Fatkhullaeva Muyassar**  
Candidate of Chemical Sciences, Docent

**Leading organization:** **Institute of General and Inorganic Chemistry**

The defense of the dissertation will take place on «17» ✓ 2022 at «14» o'clock at a meeting of Scientific council DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)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 44) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99824)246-53-21, (99871)246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on «5» ✓ 2022

Protocol at the register № 12 dated «5» ✓ 2022



**Z. Smanova,**  
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, Professor

**Sh. Kadirova,**  
Chairman of Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

## INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

**The aim of the research work** is to study the process of complex formation of silver and rhenium with N, P, S-containing organic ligands during solid-phase extraction.

**The objects of the research work** are silver and rhenium ions, 2-aminobenzimidazole (ABI), 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB), 2-[phenylmethyl]-1H-benzimidazole (FAB), a polymer matrix based on polystyrene and divinylbenzene (MN202, PAD400 and PAD400), activated carbon (AU).

**The scientific novelty of the research work** is as follows:

14 new complex compounds of mixed-ligand complex compounds of silver and rhenium with AVI, MAB, FAB were synthesized for the first time;

the individuality of the synthesized new compounds and the coordination of heterocyclic organic ligands to silver and rhenium ions were established by X-ray phase and spectral analysis methods;

the crystal structure of 2-amino-1-methylbenzimidazole monohydrate, sulfate salts of 2-amino-1-methylbenzimidazole and the onium complex of rhenium with 2-aminobenzimidazoles was determined for the first time;

the thermal properties of the synthesized compounds were determined and the products of thermolysis were identified;

Quantum-chemical methods revealed geometric and energy parameters, charge distribution in atoms, geometry and reactivity of ligands and synthesized compounds;

for the first time new solid extractants with desired properties were obtained by impregnation of AVI, MAB, FAB, diethyldithiocarbamate (DEDTK), diphenylthiocarbazon (Dtz), benzhydroxamic acid (BGK), tributyl phosphate (TBF) and trialkylamine (TAA) with nonionic polymer matrices and activated carbon;

sorption and kinetic properties of solid extractants obtained for the first time with respect to Ag(I) and Re(VII) ions were determined, optimal sorption conditions were established;

the effect of the composition and structure of the complexes formed in the sorbent phase on the sorption of Ag(I) and Re(VII) ions was revealed, the sorption mechanism and desorption properties were established.

**Implementation of research results.** Based on the results of a scientific study of the complexation process of silver and rhenium with N, P, S-containing organic ligands during solid-phase extraction:

the results of X-ray diffraction analysis of two new compounds are included in the Cambridge Crystallographic Database (<https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2091084, 2091085). As a result, new compounds included into the database are used in the synthesis and description of structures of similar compounds;

sorbents MN202-MAB, MN202-ABI, AY-TBF were introduced into the process of extracting rhenium ions from technological solutions of the Navoi Mining and Metallurgical Combinate (Certificate of the SE «Navoi Mining and Metallurgical Combinate» No. 02-06-07 / 6452 dated on June 21, 2021). As a

result, the sorbent MN202-ABI can be considered as an alternative to traditionally used imported sorbents in the process of rhenium separation;

The results of the study on complexation and sorption properties of the prepared solid extragents were used in the scientific project OT-F7-48 «Theoretical basis of immobilization and use of the immobilized organic reagents for testing and determining the priority pollutants in the environmental objects» (Certificate of Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan №89-06-955 from November 4, 2020). As a result, it was possible spectrophotometric determination of the rhenium concentrations by using sorbents.

**The structure and volume of the dissertation.** The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of used references, and supplement. The volume of the dissertation is 120 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; part 1)**

1. Пардаев О.Т., Хакимбоева Д.И., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Шарафутдинов У.З. Изучение сорбции ионов рения на твёрдых экстрагентах // Химия и химическая технология. -2021. -№3. –С.3-10. (02.00.00. №3).

2. Хакимбоева Д.И., Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т. Модификацияланган ноиноген сорбентларда кумуш ионлари сорбцияси кинетикаси // Композицион материаллар. -2021. -№2. –С. 229-233. (02.00.00.№4).

3. Pardaev O.T., Khakimboeva D.I, Daminova Sh. Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov Kh.T. Synthesis and structure of mono and mixed ligand coordination compounds of silver with 2-amino-1-methylbenzimidazole // Universum: Химия и биология. -2021. –Т7 (85). –С. 27-34. (02.00.00. №2).

4. Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш. Сорбция ионов серебра на твердых экстрагентах на основе полимерных матриц // Universum: Химия и биология. -2021. –Т10 (88). –С. 55-60. (02.00.00. №2).

5. Эсбергенова Б.З., Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч., Ляпин С.Б., Шарипов Х.Т. Изучение кинетики сорбции ионов меди (II) твердыми экстрагентами на основе полимерных матриц // Узбекский химический журнал. -2020. №5. –С. 3-10. (02.00.00. №6).

6. Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т. Изучение сорбции ионов Pt(II) на полимерных сорбентах импрегнированных органическими лигандами // Химия и химическая технология.-2019. -№3. –С. 3-9. (02.00.00. №3).

**II бўлим (II часть; part II)**

7. Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч., Шарафутдинов У.З., Шарипов Х.Т. Способ извлечения рения из растворов с импрегнированными сорбентами // № 01876. (Узбекистан). Опубл. 29.03.2022.

8. Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч. Смешаннолигандные комплексы серебра (I) с 2-амино-1-метилбензимидазолом и диизопропилдитиофосфорной кислотой // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии XVIII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений». 03 - 08 октября 2021 года, Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, Россия. С.422

9. Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч. Изотерма сорбции ионов Pt(II) на импрегнированных сорбентах // XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия

жидкофазных систем" (Крестовские чтения - 2019). 7 - 11 октября 2019 г. г. Иваново, Россия. –С.64-65.

10. Pardaev O.T., Daminova S.S., Kadirova Z.C., Sharipov K.T., Hojambediev M.I. Study of the Au(III) ions complex formation with N, P, S-organic ligands on the impregnated matrix // XXII International Chernyaev Conference on Chemistry, Analytics and Technology of Platinum Metals. Moscow, 18.11-22.11. 2019. –P.86.

11. Пардаев О.Т., Данияров Б.Т., Эсбергенова Б.З., Даминава Ш.Ш. Кинетика сорбции ионов золота на N,P,S- содержащих импрегнированных сорбентах // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. 12-15 марта 2018 г. Сб. трудов, Москва, 2018. –С.114.

12. Шарипов Х.Т., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Борбат В.Ф., Пардаев О.Т., Рысбаков А. Сорбция ионов платины(II) на полимерных сорбентах, импрегнированных дитиофосфорными кислотами // XII конф. "Металлургия цветных, редких и благородных металлов". Раздел "Металлургия цветных и редких металлов". Красноярск, 10-14 сентября 2018 г. С. 1580-1585.

13. Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. Синтез и ИК-спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов диалкилдитиофосфатов платины (II) // Пятая Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ-2017» Сборник тезисов докладов. Минск, 19—20 мая 2017 г. -С. 111.

14. Пардаев О.Т., Хакимбаева Д.И., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Изучение сорбции ионов перрената на импрегнированных сорбентах // Х.И. Акбаров таваллудининг 70 йиллиги ҳамда илмий фаолиятининг 45 йиллигига бағишланган "Қимёнинг долзарб муаммолари" мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. Тошкент – 2021. 4-5-феврал. –С. 89-90.

15. Очилдиев Ш., Пардаева О.Т., Даминава Ш.Ш. Кумуш ионининг импрегнирланган сорбентларда ютилиши // "Қимё-технология фанларининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий конференция. Тошкент, 2021 йил 10-11 март. Б. 535-536.

16. Пардаев О.Т., Маматқобулова О.А., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Разнолигандные комплексные соединения рения(V) на основе аминокбензимидазола и дитиофосфорных кислот // "Қимё-технология фанларининг долзарб муаммолари" мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий конференция. Тошкент –2021 йил 10-11 март. Б. 670-671.

17. Бабаева Г.О., Пардаев О.Т., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Синтез, строение и свойства смешаннолигандных координационных соединений серебра на основе аминокбензимидазола // Қорақалпоғистон Республикасида қимё ва қимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. 24 март 2021 й. Б.88-90.

18. Пардаев О.Т., Бабаева Г.О., Тожибоева И., Даминава Ш.Ш. Исследование разнолигандных координационных соединений Ag(I)на основе

дитиокислот фосфора// “Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани. Қарши. 2021-йил 1-май. Б.216-217.

19. Пардаев О.Т., Маматқобулова О.А., Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Шарипов Х.Т. Изучение кинетики сорбции ионов рения на твёрдых экстрагентах // “Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари” Халқаро илмий-техникавий конференцияси. Тошкент-2021 йил 26-27 май. Б. 222-223.

20. Бабаева Г.О., Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Синтез, строение и свойства разнолигандных комплексов серебра (I) // “Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари” Халқаро илмий-техникавий конференцияси. Тошкент, 2021 йил 26-27 май. Б. 160.

21. Очилдиев Ш.Ш., Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Шарипов Х.Т. Пористые свойства импрегнированного сорбента на основе MN202 // “Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларининг долзарб муаммолари” Халқаро илмий-техникавий конференцияси. Тошкент, 2021 йил 26-27 май. Б. 221.

22. Пардаев О.Т., Асомов С.В. Искандаров Н.Э., Кадилова З.Ч., Даминова Ш.Ш. Изучение микроструктуру разнолигандных комплексных соединений рения(IV) // “Металлорганик юқори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари” Халқаро илмий-амалий конференция. Тошкент ш. 2021 йил 28 май.

23. Очилдиев Ш.Ш., Пардаев О.Т., Искандаров Н.Э., Даминова Ш.Ш. Импрегнирланган сорбентларда кумуш ионлари сорбцияси кинетикасини ўрганиш // “Металлорганик юқори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари” Халқаро илмий-амалий конференция. Тошкент ш. 2021 йил 28 май

24. Маматқобулова О.А., Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т. Триалкиламин сақлаган импрегнатларда перренат аниони сорбцияси // Академик Н.А.Парпиев таваллудининг 90 йиллик юбилейига бағишланган “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. 14-15 сентябрь 2021 йил, Тошкент. 309-311 б.

25. Пардаев О.Т., Очилдиев Ш.Ш., Даминова Ш.Ш. Кумуш ионлари сорбциясига эритма муҳитининг таъсири // Академик Н.А.Парпиев таваллудининг 90 йиллик юбилейига бағишланган “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани. 14-15 сентябрь 2021 йил, Тошкент. 25-26 б

26. Очилдиев Ш., Пардаев О.Т., Даминова Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Тураев Х.Х., Шарипов Х.Т. Изучение морфологии поверхности импрегнированных сорбентов на основе PAD600 // Акад. А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» мавзуидаги VI - Республика илмий-амалий анжумани. 2020 йил 16-18 апрель, Термиз. –С. 191-192.

27. Пардаев О.Т., Рузибаева М.М., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Тураев Х.Х., Шарипов Х.Т. Сорбция рения на полимерных сорбентах, импрегнированных трибутилфосфатом // Акад. А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллиги бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» мавзuidaги VI - Республика илмий-амалий анжуман. 2020 йил 16-18 апрель, Термиз. –С. 69-70.

28. Пардаев О.Т., Данияров Б.Т., Очилдиев Ш., Рузибаева М.М., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Шарипов Х.Т. Сорбция ионов рения на твердых сорбентах на основе активированного угля // “Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук”. Республиканский межвузовский сборник научных трудов. –С.232-233.

29. Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т., Рузибаева М.М., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Изотерма сорбции ионов рения на импрегнированных сорбентах // Международная Узбекско-Белорусская научно-техническая конференция “Композиционные и металлополимерные материалы для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства”. 21-22 мая 2020 г. Ташкент. –С.131-133.

30. Пардаев О.Т., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Шарипов Х.Т. Твердые экстрагенты на основе активированного угля и триалкиламина // Ўзбекистон Миллий университети кимё факультети профессор-ўқитувчиларинг “Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий конференция. 26 май 2020. –С. 69.

31. Пардаев О.Т., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч., Шарипов Х.Т., Шарфутдинов У.З. Методики концентрирования рения из технологических растворов НГМК для сорбционно-спектроскопического определения рения // Респ.научно-техническая конф. «Ресурсо- и энергосберегающие композиционные материалы» Ташкент, 25-26 май 2019г. –С. 308-310

32. Пардаев О.Т., Кольдаров А., Эсбергенова Б.З., Абдулхамидова О.А., Даминава Ш.Ш., Кадилова З.Ч. Квантовохимическое исследование смешаннолигандных координационных соединений Au(III) и Pt(II) // Респ. Научно-технич. конф. “Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности”. Ташкент, 20-21 ноября, 2019г –С.107-108.

Автореферат “ЎзМУ хабарлари” таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: .04.2022  
Бичими 60x84 1/8. «Times New Roman»  
гарнитурда рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табағи: 2,75. Адади 100. Буюртма № \_\_\_\_.  
Тел (99) 832 99 79; (97) 815 44 54.  
Гувоҳнома reestr № 10-3279.  
«IMPRESS MEDIA» МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.  
100031, Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6-уй.

